

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245677 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440443**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.08.28 BUP 35/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.16 WUP 38/2024**

(51) MKP:

C08G 63/40 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL
PODKARPACKIE CENTRUM INNOWACJI
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PAWEŁ CHMIELARZ, Przeworsk, PL
IZABELA ZABORNIAK, Nowe Bursno, PL
MONIKA FLEJSZAR, Markowa, PL
ANGELIKA MACIOR, Domaradz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Henryk Pisiński, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Polimery gwiaździste, sposób otrzymywania polimerów gwiaździstych oraz ich zastosowanie

PL 245677 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe polimery gwiazdziste, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie.

Zarówno w przemyśle, jak i ośrodkach naukowo-badawczych dąży się do jak najszerzego wykorzystania materiałów pochodzenia naturalnego w syntezie funkcjonalnych polimerów, w szczególności do użytku powszechnego. Zastosowanie związków powszechnie dostępnych w przyrodzie jest kolejnym krokiem w rozwoju przyjaznych środowisku i ekonomicznych metod w syntezie polimerów. Takie rozwiązania znalazły szerokie zastosowanie w technikach polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu – ATRP, co zostało opisane w publikacjach I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, Z. Wang, A. Górską, K. Pielichowska, K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 2022, 164, 110972, I. Zaborniak, A. Macior, P. Chmielarz, *Molecules* 2021, 26, 1918 oraz Y. Yi, *Polymer Chemistry* 2020, 11, 659–663. ATRP to proces katalityczny, w którym inicjator, którym najczęściej jest halogenek alkilu aktywowany jest przez kompleks metalu przejściowego, na przykład miedź, występujący na niższym stopniu utlenienia. To z kolei prowadzi do powstania rodnika alkilowego oraz katalizatora na wyższym stopniu utlenienia. Rodnik alkilowy może propagować poprzez przyłączenie do niego podjednostek monomeru, na krótki czas przez dezaktywacją halogenku do nieaktywnej formy przez kompleks metalu w postaci utlenionej. Takie odwracalne cykle dezaktywacji/aktywacji w ATRP zapewniają wzrost wielkości łańcuchów polimerowych w tym samym tempie, co prowadzi do powstania funkcjonalnych polimerów o zdefiniowanej strukturze, co zostało opisane w publikacji F. Lorandi, K. Matyjaszewski, *Israel Journal of Chemistry* 2020, 60, 108–123. Początkowo opracowane techniki ATRP wymagały stosowania wysokiego stężenia katalizatora, jednak wraz z postępem prac badawczych w tematyce ATRP znacznie zredukowano ilość wymaganego kompleksu katalitycznego poprzez zastosowanie czynników redukujących – chemicznych, na przykład kwasu askorbinowego lub nie chemicznych, takich jak czynniki zewnętrzne, umożliwiając tym samym stopniowo jego całkowite wyeliminowanie z układu reakcyjnego, co opisano w publikacji X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, K. Matyjaszewski, *Chemical Society Reviews* 2018, 47, 5457–5490. W technice ATRP substancje pochodzenia naturalnego są zazwyczaj prekursorami inicjatorów ATRP w uzyskiwaniu polimerów o rozgałęzionej strukturze, co zostało przedstawione w publikacjach I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, Z. Wang, A. Górską, K. Pielichowska, K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 2022, 164, 110972, I. Zaborniak, A. Macior, P. Chmielarz, *Molecules* 2021, 26, 1918 oraz Y. Yi, *Polymer Chemistry* 2020, 11, 659–663. Szerokie zastosowanie w tej dziedzinie może mieć kwas taninowy, który dzięki obecności 25 grup hydroksylowych w swojej strukturze może być stosowany do syntezy makrocząsteczek o strukturze gwiazdy techniką ATRP. Kwas taninowy jest naturalnie występującym polifenolem roślinnym, który składa się z centralnie usytuowanej cząsteczki glukozy, której grupy hydroksylowe zostały zmodyfikowane resztami kwasu galusowego. Jest on szeroko rozpowszechniony w kawie, czerwonym winie, piwie, winogronie, korze dębu, zielonej, czarnej i białej herbacie, zatem stosowany jest głównie w przemyśle piwowarskim i winiarskim jako środek klarujący oraz środek aromatyzujący produktów spożywczych, a także jako suplement w medycynie ze względu na właściwości przeciwdrobnoustrojowe, przeciwnowotworowe i przeciwutleniające, co zostało ujawnione w publikacji A. Ren, W. Zhang, H.G. Thomas, A. Barish, S. Berry, J.S. Kiel, A.P. Naren, *Digestive Diseases and Sciences* 2012, 57, 99–108. Ponadto posiada on korzystne właściwości pod kątem zastosowań w powłokach lakierniczych, a mianowicie silne właściwości adhezyjne do różnego typu substratów, w tym do metali, tlenków metali, polimerów, szkła i krzemu, co stwarza możliwość opracowania nowych komponentów powłok lakierniczych o różnorodnych właściwościach, co zostało przedstawione w publikacji D. Pranantyo, L.Q. Xu, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, Y.X. Ng, S.L.-M. Teo, *Biomacromolecules* 2015, 16, 723–732.

Dotychczas kilkakrotnie kwas taninowy stosowano w roli rdzenia do syntezy układów rozgałęzionych technikami ATRP. Początkowo zmodyfikowano 3 grupy hydroksylowe kwasu taninowego wbudowując miejsca inicjacji ATRP i kolejno polimery o charakterystyce polielektrolitów w celu uzyskania substancji do zastosowań w antybakteryjnych i przeciwpierwotnych w powłokach, co opisano w publikacji D. Pranantyo, L.Q. Xu, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, Y.X. Ng, S.L.-M. Teo, *Biomacromolecules* 2015, 16, 723–732. Kolejne prace obejmują modyfikację dwudziestu pięciu grup hydroksylowych kwasu taninowego, opisaną w publikacji J. Cuthbert, S.S. Yerneni, M. Sun, T. Fu, K. Matyjaszewski, *Polymers* 2019, 11, 752, dwudziestu grup hydroksylowych kwasu taninowego, opisaną w publikacji I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, A.A. Isse, A. Gennaro, S. Zapotoczny, A. Sobkowiak, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2019, 220, 1900073 oraz piętnastu grup hydroksylowych kwasu taninowego,

opisaną w publikacji I. Zaborniak, P. Chmielarz, M. Flejszar, K. Surmacz, R. Ostatek, *Polym. Adv. Technol.* 2020, 31, 913–921 początkowo w reakcji estryfikacji z bromkiem α -bromoizobutyrylu – funkcjonalne miejsca inicjacji ATRP, dobudowując kolejno łańcuchy polimerowe, w tym PMMA, poli(metakrylan oliogooksyetylenu), tak jak opisano w publikacji J. Cuthbert, S.S. Yerneni, M. Sun, T. Fu, K. Matyjaszewski, *Polymers* 2019, 11, 752 oraz poli(akrylan *n*-butylu), tak jak opisano w publikacjach I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, A.A. Isse, A. Gennaro, S. Zapotoczny, A. Sobkowiak, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2019, 220, 1900073 oraz I. Zaborniak, P. Chmielarz, M. Flejszar, K. Surmacz, R. Ostatek, *Polym. Adv. Technol.* 2020, 31, 913–921.

Celem wynalazku jest opracowanie nowych polimerów gwiaździstych o nowym zastosowaniu nowym sposobem, które jednocześnie będą posiadały właściwości hydrofobowe oraz antybakteryjne.

Polimery gwiaździste, w których rdzeń stanowi kwas taninowy, według wynalazku charakteryzują się tym, że jego ramiona są z kopolimeru blokowego poli(metakrylanu metylu) oraz z poli(metakrylanu *N,N*-(dimetyloamino)etylu), a w każdym z polimerów gwiaździstych ramion jest piętnaście.

Sposób otrzymywania polimerów gwiaździstych określonych powyżej, w którym w pierwszym etapie prowadzona jest estryfikacja kwasu taninowego bromkiem α -bromoizobutyrylu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie w reaktorze rozpuszcza się 4 g kwasu taninowego w 96 ml *N*-metylo-2-pirolidonu, przy czym rozpuszczanie prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, a następnie do reaktora wprowadza się 21,8 ml roztworu bromku 2-bromoizobutyrylu w 32 ml *N*-metylo-2-pirolidonu, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze pokojowej w czasie 7 dni, kolejno uzyskany bromowany kwas taninowy oczyszcza się przez dializę względem wody destylowanej przez 7 dni, a następnie zatęża się go pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym dodaje się 100 ml dichlorometanu i przemywa się wodą destylowaną, a następnie suszy się go siarczanem (VI) magnezu, kolejno filtruje się go i zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie w drugim etapie do reaktora wprowadza się 0,146 g bromowanego kwasu taninowego TA-Br₁₅, będącego inicjatorem o strukturze kwasu taninowego oraz wprowadza się 11,9 ml metakrylanu metylu, 0,668 ml kompleksu katalitycznego tris(2-pirydylometylo)aminy i Cu^{II}Br₂ – Cu^{II}Br₂/TPMA będącego w postaci 0,05 M roztworu w *N,N*-dimetyloformamidzie oraz wprowadza się *N,N*-dimetyloformamid tak, aby objętość reagentów stanowiła 25 ml, po czym prowadzi się syntezę w temperaturze 50°C w obecności gazu obojętnego, przy czym polimeryzację inicjuje się przez dodanie 0,501 ml 0,01 M roztworu kwasu askorbinowego w *N,N*-dimetyloformamidzie, uzyskany inicjator o rdzeniu kwasu taninowego i ramionach poli(metakrylanu metylu) TA-(PMMA₃₁-Br)₁₅ wytrąca się w układzie woda/metanol i następnie suszy się w suszarce próżniowej, kolejno w trzecim etapie do reaktora wprowadza się 0,078 g inicjatora o rdzeniu kwasu taninowego i ramionach poli(metakrylanu metylu) TA-(PMMA₃₁-Br)₁₅, 5,89 ml metakrylanu *N,N*-(dimetyloamino)etylu, 0,14 ml kompleksu katalitycznego tris(2-pirydylometylo)aminy i Cu^{II}Br₂ – Cu^{II}Br₂/TPMA będącego w postaci 0,05 M roztworu w *N,N*-dimetyloformamidzie oraz wprowadza się *N,N*-dimetyloformamid tak, aby objętość reagentów stanowiła 20 ml, po czym prowadzi się syntezę w temperaturze 50°C w obecności gazu obojętnego, przy czym polimeryzację inicjuje się przez dodanie 0,105 ml 0,01 M roztworu kwasu askorbinowego w *N,N*-dimetyloformamidzie, uzyskany polimer gwiaździsty typu kwas taninowy-*g*-(poli(metakrylan metylu)-*b*-poli(metakrylan *N,N*-dimetyloaminoetylu)) oczyszcza się przez 3 dni stosując membranę dializacyjną względem wody destylowanej, a następnie odparowuje się na wyparce próżniowej, po czym suszy się w suszarce próżniowej, a następnie w czwartym etapie do reaktora wprowadza się uzyskany w trzecim etapie polimer gwiaździsty typu kwas taninowy-*g*-(poli(metakrylan metylu)-*b*-poli(metakrylan *N,N*-dimetyloaminoetylu)), 20 ml tetrahydrofuranu oraz bromoetan w ilości będącej pięciokrotnym nadmiarem molowym w stosunku do reszt aminowych obecnych w łańcuchach bocznych podjednostek metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylu poszczególnych kopolimerów blokowych, po czym reaktor ogrzewa się w temperaturze 55°C i w czasie 24 godzin prowadzi się polimeryzację, po czym uzyskany polimer gwiaździsty oczyszcza się poprzez jego odwirowanie z mieszaniny poreakcyjnej.

Korzystnie jako gaz obojętny stosuje się argon, zaś w pierwszym etapie roztwór bromku 2-bromoizobutyrylu w *N*-metylo-2-pirolidonie wprowadza się z prędkością 1,8 ml na minutę, przy czym w pierwszym etapie roztwór bromku 2-bromoizobutyrylu w *N*-metylo-2-pirolidonie wprowadza się w temperaturze 0°C, a ponadto w pierwszym etapie bromowany kwas taninowy wodą destylowaną przemywa się dziewięciokrotnie.

Zastosowanie polimerów gwiaździstych jako komponentów do powłok lakierniczych.

Nowe polimery gwiaździste, według wynalazku, otrzymane nowym sposobem, według wynalazku, posiadają rdzeń kwasu taninowego oraz ramiona zbudowane z kopolimeru blokowego – poli(metakrylan metalu) – PMMA oraz poli(metakrylan *N,N*-(dimetyloamino)etylu) – PDMAEMA. Charakteryzują

się one równocześnie właściwościami hydrofobowymi – blok PMMA oraz antybakteryjnymi – czwartorzędowany blok PDMAEMA. Syntezy tych nowych polimerów prowadzone są sposobem kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatora poprzez przeniesienie elektronu – ARGET ATRP, stosując kwas askorbinowy w roli czynnika redukującego, w celu uzyskania polimerów o precyzyjnie zdefiniowanej strukturze i architekturze, co z kolei umożliwia modulowanie właściwościami użytkowymi materiałów polimerowych. Prowadzona reakcja estyfikacji kwasu taninowego bromkiem α -bromoizobutyrylu umożliwia wbudowania miejsc inicjacji ATRP uzyskując w ten sposób substrat do polimeryzacji – kwas taninowy z wbudowanymi 15 miejscami inicjacji ATRP. Nowym sposobem według wynalazku, w strukturę kwasu taninowego wbudowano 15 ramion zbudowanych z kopolimerów blokowych – PMMA – blok hydrofobowy oraz PDMAEMA – blok antybakteryjny po reakcji czwartorzędowania, nadając cząsteczce dualne właściwości. Uzyskany produkt wielkocząsteczkowy stanowi ekologiczne i ekonomiczne rozwiązanie w syntezie materiałów polimerowych jako komponentów hydrofobowych i antybakteryjnych powłok lakierniczych do zastosowań zarówno w przemyśle, jak i dla użytkowników indywidualnych.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat syntezy makroinicjatora ATRP w oparciu o strukturę kwasu taninowego zawierającego 15 miejsc inicjacji TA-BR₁₅, fig. 2 – wykres analizy GPC makroinicjatora TA-BR₁₅, fig. 3 – widmo ¹H NMR makroinicjatora TA-BR₁₅, fig. 4 – widma ATR FT-IR dla kwasu taninowego oraz makroinicjatora TA-BR₁₅, fig. 5 – krzywe woltamperometrii cyklicznej zarejestrowane dla 0,6 mM Cu^{II}Br₂/TPMA w DMF w układzie z 0,2 M nadchloranu tetrabutylamoniowego – elektrolit, TBAP, przy czym linia górna bez inicjatora ATRP oraz linia dolna w obecności 6,4 mM inicjatora ATRP, fig. 6 (a) – wykres pomiarów potencjału elektrochemicznego w zależności od prędkości skanowania w układzie reakcyjnym [TA-BR₁₅, makroinicjator ATRP]/[C^{II}Br₂]/[tris(2-pirydyloamino)aminy, TPMA]/[TEMPO] = 1/0,1/0,1/5, [C^{II}Br₂] = 0,6 mM, [TEMPO] = 31,9 mM, przy różnych prędkościach skanowania w obecności 6,4 mM makroinicjatora ATRP o strukturze kwasu taninowego (TA-BR₂₀), (b) – wyniki analizy FOWA w celu wyznaczenia stałej szybkości

$$i/i_p^0 = f(\exp[-F(E - E_{Cu(II)/Cu(I)}^0)/RT]): a = 2,24 \sqrt{\frac{k_a C_A^0 RT}{F v}}, \text{ fig. 7}$$

aktywacji (k_{EC}) nachylenie wykresu

(a) – wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji podczas polimeryzacji metakrylanu metylu techniką ARGET ATRP z wykorzystaniem kwasu askorbinowego jako czynnika redukującego, (b) – wykres zależności M_n oraz M_n/M_w w funkcji konwersji monomeru podczas polimeryzacji metakrylanu metylu techniką ARGET ATRP z wykorzystaniem kwasu askorbinowego jako czynnika redukującego, (c) – chromatogram GPC dla PMMA szczepionego z rdzenia kwasu taninowego podczas polimeryzacji metakrylanu metylu techniką ARGET ATRP z wykorzystaniem kwasu askorbinowego jako czynnika redukującego, fig. 8 (a, c, e) – wykresy zależności $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji podczas polimeryzacji metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu techniką ARGET ATRP, (b, d, f) – wykresy zależności M_n oraz M_n/M_w w funkcji konwersji monomeru podczas polimeryzacji metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu techniką ARGET ATRP, fig. 9 – chromatogram GPC dla kopolimeru blokowego szczepionego z rdzenia kwasu taninowego, fig. 10 – widma ATR FT-IR zarejestrowane dla otrzymanych makrocząsteczek na bazie kwasu taninowego, fig. 11 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁)₁₅, fig. 12 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₃₅)₁₅, fig. 13 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅, fig. 14 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₈₆)₁₅, fig. 15 (a) – wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji podczas polimeryzacji metakrylanu metylu techniką ARGET ATRP, (b) – wykres zależności M_n oraz M_n/M_w w funkcji konwersji monomeru podczas polimeryzacji metakrylanu metylu techniką ARGET ATRP, (c) – chromatogram GPC dla poli(metakrylanu metylu) szczepionego z rdzenia kwasu taninowego, fig. 16 (a) – wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji podczas polimeryzacji metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu techniką ARGET ATRP, (b) – wykres zależności M_n oraz M_n/M_w w funkcji konwersji monomeru podczas polimeryzacji metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu techniką ARGET ATRP, natomiast (c) – chromatogram GPC dla kopolimeru blokowego z rdzenia kwasu taninowego, fig. 17 – wyznaczanie kąta zwilżania dla TA-(PMMA₃₁)₁₅ z wykorzystaniem (a) wody, (b) formamidu, (c) dijdometanu, dla TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₃₅)₁₅ z wykorzystaniem (d) wody, (e) formamidu, (f) dijdometanu, dla TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅ z wykorzystaniem (g) wody, (h) formamidu, (i) dijdometanu oraz dla TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₈₆)₁₅ z wykorzystaniem (j) wody, (k) formamidu, (l) dijdometanu, fig. 18 – zdjęcie 2D AFM obrazujące topografię powierzchni krzemowej pokrytej metodą powlekania wirowego z wykorzystaniem (a) TA-(PMMA₃₁)₁₅ – pomiar wykonany na środku próbki dla cieńszego filmu; (b) TA-(PMMA₃₁)₁₅ – pomiar wykonany na boku próbki dla grubszego filmu, (c) TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₃₅)₁₅ – pomiar wykonany na środku próbki dla cieńszego filmu polimero-

wego; (d) TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₃₅)₁₅ – pomiar wykonany na boku próbki dla grubszego filmu polimerowego; (e) TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅ – pomiar wykonany na środku próbki dla cieńszego filmu polimerowego; (f) TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅ – pomiar wykonany na środku próbki dla cieńszego filmu polimerowego (g) TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₈₆)₁₅ – pomiar wykonany na środku próbki dla cieńszego filmu polimerowego oraz (h) TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅ – pomiar wykonany na środku próbki dla cieńszego filmu polimerowego, fig. 19 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁-*b*-QPDMAEMA₈₆)₁₅, fig. 20 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁-*b*-QPDMAEMA₃₅)₁₅, fig. 21 – widmo ¹H NMR zarejestrowane dla TA-(PMMA₃₁-*b*-QPDMAEMA₅₇)₁₅.

Polimery gwiazdziste, według wynalazku w przykładzie wykonania, mają rdzeń kwasu taninowego oraz piętnaście ramion, z których każde jest z kopolimeru blokowego poli(metakrylanu metylu) oraz poli(metakrylanu N,N-dimetyloamino)etylu.

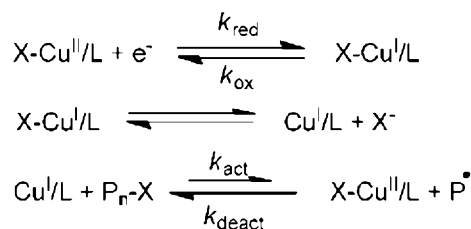
Sposób otrzymywania polimerów gwiazdzistych, których rdzeń jest z kwasu taninowego oraz mających piętnaście ramion z kopolimeru blokowego poli(metakrylanu metylu) oraz z poli(metakrylanu N,N-dimetyloamino)etylu, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że w pierwszym etapie prowadzi się syntezę makroinicjatora polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu – ATRP, mającego postać bromowanego kwasu taninowego TA-Br₁₅. W tym celu 4 g, to jest 2,35 mmol kwasu taninowego – TA rozpuszcza się w 96 ml N-metylo-2-pirolidonu – NMP w atmosferze argonu w kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml. Następnie w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 0°C wprowadza się roztwór 21,8 ml to jest 0,18 mol bromku 2-bromoizobutyrylu – BrIBr w 32 ml NMP. Powstałą mieszaninę reakcyjną miesza się na mieszadle magnetycznym przez 7 dni w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji produkt oczyszcza się przez dializę względem wody destylowanej, z wykorzystaniem membrany dializacyjnej, przez 7 dni, następnie zatęża się pod zmniejszonym ciśnieniem, rozcieńcza się 100 ml dichlorometanu – DCM i przemywa się dziewięciokrotnie wodą destylowaną o objętości 150 ml za każdym razem. Uzyskany TA-Br₁₅ suszy się przez 5 h siarczanem (VI) magnezu – MgSO₄, filtruje się i ponownie zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest w postaci brązowego proszku, który suszy się przez 24 h w suszarce próżniowej z wydajnością 37% do uzyskania masy 2,78 g. Schemat syntezy TA-Br₁₅ pokazano na fig. 1. Końcowy produkt syntezy scharakteryzowano za pomocą analizy chromatografii wykluczenia przestrzennego – GPC oraz spektroskopii spektrometrii magnetycznej rezonansu jądrowego ¹H NMR.

Uzyskany makroinicjator o rdzeniu TA z 15 atomami Br – TA-Br₁₅ otrzymano w wyniku reakcji estryfikacji TA z bromkiem α-bromoizobutyrylu (*M_n* = 921, MWD = 1,064. Wyniki jego analizy GPC pokazano na fig. 2. Struktura chemiczna TA-Br₁₅ została potwierdzona metodą spektroskopii ¹H NMR i pokazana na fig. 3: δ (ppm) = 1,76-2,11 (109 H, -CH₃, a), 5,35-6,41 (10 H, CH, d+e+f+g), 6,55-8,57 ppm (20 H, CH, b), oraz 8,85-11,57 ppm (10 H, OH, c). W porównaniu z widmem ¹H NMR niemodyfikowanego TA, przedstawionym w publikacji I. Zaborniak, P. Chmielarz, M. Flejszar, K. Surmacz, R. Ostatek, *Polym. Adv. Technol.* 2020, 31, 913–921, na widmie ¹H NMR otrzymanego makroinicjatora pojawiają się nowe sygnały przy δ = 1,76-2,11 (109 H), pochodzące od protonów grup metylowych sąsiadujących z atomem bromu. Liczbę bromowanych miejsc inicjujących w cząsteczce makroinicjatora obliczono na podstawie stosunku powierzchni protonów grup aromatycznych w rejonie δ = 6,55-8,57 ppm (20 H) do powierzchni sygnałów pochodzących od protonów niepodstawionych grup hydroksylowych w rejonie δ = 8,85-11,57 ppm (10 H). Zgodnie z uzyskanymi wynikami analizowany makroinicjator ATRP posiada 15 wbudowanych grup bromkowych podstawionych w wyniku substytucji grup hydroksylowych rdzenia taninowego.

Strukturę otrzymanego makroinicjatora analizowano również metodą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni – ATR FT-IR porównując uzyskany wynik z widmem niemodyfikowanego kwasu taninowego, czego wyniki pokazano na fig. 4. Na widmie zarejestrowanym dla makroinicjatora w wyniku estryfikacji zaobserwowano znaczący spadek intensywności pasma pochodzącego od drgań rozciągających grup hydroksylowych (-OH) w zakresie 2500–3650 cm⁻¹ oraz drgań rozciągających typowych dla kwasów (C=O) w zakresie 1730 cm⁻¹. Jednocześnie na widmie modyfikowanego kwasu taninowego widoczne jest pasmo pochodzące od drgań zginających w wiązaniu estrowym, około 1050 cm⁻¹, o zwiększonej intensywności.

Przeprowadzono również charakterystykę elektrochemiczną uzyskanego inicjatora ATRP. Kataliza ATRP opiera się na elektrochemicznym procesie katalitycznym – EC', który zakłada elektrochemiczną redukcję kompleksu katalitycznego na drodze reakcji redoks – redukcję opartą na przeniesieniu elektronu kontrolowaną za pomocą czynników zewnętrznych lub wprowadzonych czynników redukujących. Natomiast

proces utleniania kompleksu katalitycznego odbywa się na zasadzie reakcji chemicznej katalizatora z inicjatorem, tworząc ponownie kompleks dezaktywujący oraz propagujące rodniki. Elektrochemiczny proces katalityczny – EC' przeprowadzono z zastosowaniem kompleksu katalitycznego miedzi:



gdzie: k_{red} – stała szybkości redukcji, k_{ox} – stała szybkości utleniania.

Na woltamperogramie zarejestrowanym dla kompleksu katalitycznego miedzi i pokazanym na fig. 5, widoczne są dwa charakterystyczne sygnały, obrazujące proces redukcji oraz utleniania. Po wprowadzeniu do układu bromowanej cząsteczki makroinicjatora, zauważono znaczny wzrost prądu pikowego, co związane jest z redukcją katalizatora, oraz zanikiem prądu anodowego, ze względu na utlenienie aktywatora na drodze reakcji chemicznej z wprowadzonym inicjatorem.

Wymienione zjawiska w pełni odzwierciedlają mechanizm EC' i potwierdzają efektywność kompleksu katalitycznego w polimeryzacji z zastosowaniem bromowanego kwasu taninowego jako inicjatora ATRP. W celu charakterystyki efektywności makroinicjatora ATRP będącego analogiem kwasu taninowego w inicjowaniu polimeryzacji, wyznaczono stałą szybkości procesu EC' (k_{EC}). Zastosowano dotychczas nie stosowaną – w przypadku charakterystyki inicjatorów ATRP – procedurę wykorzystującą stosunek prądu pikowego katalitycznego – i , zarejestrowanego w obecności makroinicjatora ATRP, do wielkości prądu pikowego jednoelektronowej redukcji katalizatora dla układu bez inicjatora ATRP, opisywanego przez równania Randlesa-Sevcika – i_p^0 w połączeniu z metodą FOWA – „foot-of-the-wave”, co pokazano na fig. 6.

Analiza k_{EC} opiera się na analizie równania:

$$\frac{i}{i_p^0} = 2,24 \sqrt{\frac{k_{\text{EC}} C_A^0 R T}{F v}} \exp \left[-\frac{F}{R T} (E - E_{\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}}^0) \right]$$

gdzie: C_A^0 – początkowe stężenie makroinicjatora ATRP, F – stała Faradaya, R – stała gazowa, $T = 298 \text{ K}$, $E_{\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}}^0$ – potencjał półfali katalizatora. Przedstawiając powyższą zależność w postaci $i/i_p^0 = f(\exp[-F(E - E_{\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}}^0)/RT])$, k_{EC} wyznaczana jest na podstawie nachylenia wspomnianej krzywej zależności (a) (2):

$$\alpha = 2,24 \sqrt{\frac{k_{\text{EC}} C_A^0 R T}{F v}}$$

Metoda FOWA zakłada niezależność kształtu fali katalitycznej od szybkości skanowania oraz wykorzystuje nadmiar 2,2,6,6-tetrametylopiperidynylooksydu – TEMPO jako akceptora wolnych rodników w celu uzyskania całkowicie nieodwracalnego procesu. TEMPO wychwytuje rodniki alkilowe utworzone wskutek aktywacji fluorowca przez aktywną formę katalizatora, a stała szybkości reakcji opisuje etap generowania rodników alkilowych, a zatem redukcji kompleksu dezaktywującego do jego aktywnej formy. Stała szybkości EC' dla układu zawierającego makroinicjator TA-Br₁₅ wyniosła $k_{\text{EC}} = (1,57 \pm 0,19) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

W drugim etapie do kolby typu Schlenk wprowadza się 0,146 g to jest 0,037 mmol inicjatora o strukturze kwasu taninowego TA-Br₁₅, 11,90 ml to jest 0,111 mol metakrylanu metylu – MMA, 668 μl kompleksu katalitycznego tris(2-pirydylometrylo)aminy (TPMA) i Cu^{II}Br₂ (Cu^{II}Br₂/TPMA) będącego w postaci roztworu w N,N-dimetyloformamidzie – DMF o stężeniu 0,05M oraz DMF w takiej ilości aby uzyskać 25 ml całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej. Syntezę prowadzi się w atmosferze argonu w temperaturze 50°C. Polimeryzację inicjuje się przez wprowadzenie 0,501 ml kwasu askorbinowego – AsAc, będącego w postaci roztworu w DMF o stężeniu 0,01 M. Próbkę pobiera się w określonych odstępach czasowych w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą ¹H NMR oraz w celu wyznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n oraz rozrzutu mas cząsteczkowych M_w/M_n polimeru metodą

chromatografii żelowej GPC. Wyniki badań pokazano w tabeli 1. Przed analizą GPC próbki polimerów rozpuszcza się w DMF z dodatkiem 0,01 M chlorku litu LiCl i toluenu, a następnie przepuszcza się przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu z filtrem strzykawkowym 0,22 μm w celu usunięcia katalizatora. Polimeryzację zatrzymuje się poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na działanie tlenu obecnego w powietrzu. Produkt końcowy polimeryzacji wytrąca się w układzie woda/metanol, a następnie suszy się go w suszarce próżniowej, uzyskując w ten sposób produkt końcowy w postaci jasnobrązowego proszku, który scharakteryzowano techniką NMR oraz GPC.

Tabela 1. Polimeryzacja MMA techniką ARGET ATRP w warunkach ogólnych: $T = 50^\circ\text{C}$; $V_{\text{całk.}} = 25 \text{ ml}$; $t = 0,5 \text{ godz.}$

$[\text{MMA}]_0/[\text{TA-Br}_{15}]_0$ / $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPM A}]_0$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]_0$ (ppm wagowo) ⁶	Konwersja monomeru ² (%)	k_p^{app} ³ (h^{-1})	$\text{DP}_{n,\text{theo}}$ ² (na ramie)	$M_{n,\text{theo}}$ ⁴	$M_{n,\text{app}}$ ⁵	M_w/M_n ⁵
200/1/0,06	331	15,39	0,340	31	50 166	8 565	1,44

gdzie: ²Konwersja monomerów i teoretyczny stopień polimeryzacji ($\text{DP}_{n,\text{theo}}$) zostały obliczone na podstawie analizy ^1H NMR próbek pobranych z roztworu, $\text{DP}_{n,\text{theo}} = (\text{konwersja monomeru} \cdot [\text{MMA}]_0)/[\text{TA-Br}_{15}]_0$; ³Pozorna stała szybkości propagacji, obliczona jako współczynnik kierunkowy zależności $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}]) = f(t)$ co pokazano na fig. 7(a); ⁴ $M_{n,\text{theo}} = ([\text{MMA}]_0/[\text{TA-Br}_{15}]_0) - \text{konwersja monomeru} \cdot M_{\text{MMA}} + M_{\text{TA-Br}_{15}}$; ⁵ $M_{n,\text{app}}$ i M_w/M_n , które zostały wyznaczone za pomocą analizy GPC; ⁶Stężenie kompleksu katalitycznego definiowane jako stosunek masy kompleksu katalitycznego do masy pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej.

Polimeryzację MMA opisano liniową zależnością logarytmiczną świadczącą o stałym stężeniu propagujących rodników w analizowanym czasie polimeryzacji co pokazano na fig. 7 (a) Natomiast zależność M_n w funkcji konwersji monomeru, które pokazano na fig. 7 (b), charakteryzuje się liniowym przebiegiem do około 10% przereagowania monomeru, następnie zaobserwowano nieznaczne odchylenie od liniowego trendu. Pomimo stale rosnącej konwersji monomeru masa cząsteczkowa polimeru nieznacznie wzrosła. Wiąże się to z procesami terminacji, które w przypadku PMMA są najczęściej związane z reakcją dysproporcjonowania ze względu na zawadę przestrzenną lub przeniesienie aktywności łańcucha. Wyniki badań wykazują, że uzyskano produkt o znacznie zaniżonej liczbowo średniej masie cząsteczkowej ($M_{n,\text{app}}$) w stosunku do teoretycznej masy cząsteczkowej ($M_{n,\text{theo}}$), co związane jest z analizą uzyskanych polimerów za pomocą techniki GPC z wykorzystaniem detektora refraktrycznego RI względem wzorców liniowych.

W trzecim etapie, w celu otrzymania trzech makrocząsteczek o różnych długościach hydrofiliowych ramion poli(metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu) PDMAEMA, przeprowadza się trzy reakcje, które zatrzymuje się w różnych interwałach czasowych. Do kolby typu Schlenk wprowadza się 0,078 g to jest 0,002 mmol, inicjatora o rdzeniu kwasu taninowego i hydrofobowych ramionach poli(metakrylanu metylu) TA-(PMMA₃₁-Br)₁₅, 5,89 ml to jest 0,035 mol metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu – DMAEMA, 140 μl kompleksu katalitycznego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ będącego w postaci 0,05 M roztworu w DMF oraz DMF w takiej ilości, aby otrzymać 20 ml całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej. Syntezę prowadzi się w atmosferze argonu w temperaturze 50°C . Polimeryzację inicjuje się przez wprowadzenie 0,105 ml kwasu askorbinowego w postaci 0,01 M roztworu w DMF. Próbkę pobiera się w określonych odstępach czasowych w celu analizy konwersji monomeru za pomocą ^1H NMR oraz w celu wyznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n oraz rozrzutu mas cząsteczkowych M_w/M_n polimeru metodą chromatografii żelowej GPC. Wyniki badań pokazano w tabeli 2. Przed analizą GPC próbki polimerów rozpuszcza się w DMF z dodatkiem 0,01 M LiCl i toluenu, a następnie przepuszcza się przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu z filtrem strzykawkowym 0,22 μm w celu usunięcia katalizatora. Polimeryzację zatrzymuje się poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na działanie tlenu obecnego w powietrzu. Reakcję pierwszą zatrzymano po 3 godzinach, reakcję drugą po 0,167 godziny, zaś reakcję trzecią po 0,083 godziny. Produkt końcowy oczyszcza się stosując membranę dializacyjną względem wody destylowanej przez 3 dni,

odparowuje się na wyparce próżniowej, a następnie suszy się w suszarce próżniowej, uzyskując w ten sposób produkt końcowy w postaci jasnobrązowego proszku, który charakteryzuje się techniką NMR oraz GPC.

Tabela 2. Polimeryzacja DMAEMA techniką ARGET ATRP w warunkach ogólnych: $T = 50^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{całk.}} = 20 \text{ ml}$; $t = 3 \text{ godz.}$ dla reakcji 1, $t = 0,167 \text{ godz.}$ dla reakcji 2, $t = 0,083 \text{ godz.}$ dla reakcji 3

	$[\text{DMAEMA}]_0/[\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}]_0$ $/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}]_0$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]_0$ (ppm wagowo) ⁶	Konwersja monomeru ² (%)	k_p^{app} ³ (h^{-1})	$\text{DP}_{n,\text{theo}}$ ² (na ramię)	$M_{n,\text{theo}}$ ⁴	$M_{n,\text{app}}$ ⁵	M_w/M_n ⁵
1	1500/1/0,03	84	5,73	0,019 8	86	252 948	29 623	2,20
2			3,78	0,285 1	57	184 145	36 626	1,98
3			2,32	0,351 4	35	132 213	31 347	2,42

gdzie: ²Konwersja monomerów i teoretyczny stopień polimeryzacji ($\text{DP}_{n,\text{theo}}$) obliczone na podstawie analizy ^1H NMR próbek pobranych z roztworu, $\text{DP}_{n,\text{theo}} = (\text{konwersja monomeru } [\text{DMAEMA}]_0/[\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}]_0)$; ³Pozorna stała szybkości propagacji, obliczona jako współczynnik kierunkowy zależności $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$, co pokazano na fig. 8 (a, c, e); ⁴ $M_{n,\text{theo}} = (\text{DMAEMA}]_0/[\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}]_0) \cdot \text{konwersja monomeru} \cdot M_{\text{DMAEMA}} + M_{\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}}$; ⁵ $M_{n,\text{app}}$ i M_w/M_n , które zostały wyznaczone za pomocą analizy GPC; ⁶Stężenie kompleksu katalitycznego definiowane jest jako stosunek masy kompleksu katalitycznego do masy pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej.

Synteza prowadzona przez 3 h charakteryzuje się liniową zależnością $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji co pokazano na fig. 8 (a), natomiast wykres kinetyki pierwszego rzędu dla dwóch pozostałych syntez odbiega od liniowości, sugerując spowalnianie polimeryzacji wraz z przebiegiem syntezy, co może wynikać z terminacji łańcuchów polimerowych co pokazano na fig. 8 (c, e). Synteza PDMAEMA charakteryzuje się gwałtownym przyrostem mas cząsteczkowych polimerów w funkcji konwersji monomeru w początkowym etapie polimeryzacji sięgającą od 2,32 do 5,73% konwersji DMAEMA co pokazano na fig. 8 (b, d, f) i na fig. 9. Uzyskania produktów końcowych o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych, spowodowane jest tym, że w układach rozgałęzionych występuje większe prawdopodobieństwo terminacji łańcuchów polimerowych poprzez sprzęganie wielkocząsteczkowych łańcuchów bocznych gwiazd polimerowych, ze względu na bliskie sąsiedztwo propagujących rodników.

W czwartym etapie do kolby typu Schlenk o objętości 25 ml zaopatrzonej w mieszałko magnetyczne do lepkiej cieczy wprowadza się kolejno otrzymany w trzecim etapie polimer gwiazdasty typu kwas taninowy-g-(poli(metakrylan metylu)-b-poli(metakrylan *N,N*-dimetyloaminoetylu)), 20 ml tetrahydrofuranu oraz bromoetan w ilości będącej pięciokrotnym nadmiarem molowym w stosunku do reszt aminowych obecnych w łańcuchach bocznych podjednostek DMAEMA poszczególnych kopolimerów blokowych. Następnie kolbę reakcyjną ustawia się w łaźni olejowej rozgrzanej do temperatury 55°C . Syntezę prowadzi się przez 24 godziny. Z mieszaniny reakcyjnej wytrąca się biały osad będący produktem, który oczyszcza się poprzez odwirowanie z mieszaniny poreakcyjnej. Uzyskany produkt końcowy ma postać żółtego proszku. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ^1H NMR w deuterowanym chloroformie.

W celu potwierdzenia struktury uzyskanych polimerów przeprowadzono analizy FT IR ATR, której wynik pokazano na fig. 10 oraz ^1H NMR, której wynik pokazano na fig. 11. Techniką spektroskopii w podczerwieni analizowano powłoki polimerowe uzyskane poprzez trzykrotne nanoszenie na płytkę krzemową roztworu próbki polimeru w acetonie w ilości 5 mg/ml.

Analiza FT-IR przeprowadzona dla $\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}$ potwierdziła obecność bloku PMMA doszczepionego do cząsteczki makroinicjatora, co pokazano na fig. 10 (a). Na widmie zaobserwowano intensywne pasmo przy 1730 cm^{-1} związane z obecnością drgań rozciągających grupy karbonylowej (C=O). Obecność pasma w zakresie $1260\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ wynika z obecności drgań rozciągających grupy C-O (wiązanie estrowe), natomiast szeroki sygnał w zakresie $3100\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ jest spowodowany obecnością drgań rozciągających grupy $-\text{CH}_3$. Widma FT-IR zarejestrowane dla próbek kopolimeru zamieszczono

na fig. 10 (b, c, d). Na widmach tych widoczne są pasma pochodzące od grupy karbonylowej (około 1730 cm^{-1}) jak i grupy estrowej (około $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) dodatkowo zaobserwować można sygnały potwierdzające dobudowanie drugiego bloku polimerowego – PDMAEMA. Przy około 2900 cm^{-1} widoczne jest pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy -N-CH_3 , a przy około 1100 cm^{-1} widoczne jest pasmo pochodzące od drgań rozciągających C-C-N , którego zgodnie z oczekiwaniami nie odnotowano w przypadku analizy makorcząsteczki typu $\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}$. Na podstawie powyższych wniosków potwierdzono strukturę otrzymanych polimerów gwiazdzistych, zwłaszcza obecność bloku PMMA oraz bloku PDMAEMA.

Strukturę chemiczną $\text{TA-(PMMA}_{31})_{15}$ potwierdzono za pomocą spektroskopii $^1\text{H NMR}$, którą pokazano na fig. 11: δ (ppm) = 0,63-1,23 (3H, -CH_3 , α), 1,56-2,21 (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, β) oraz 3,42 do 3,86 ppm (3H, -CH_3 , α).

Strukturę chemiczną $\text{TA-(PMMA}_{31}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{35})_{15}$ potwierdzono za pomocą spektroskopii $^1\text{H NMR}$, którą pokazano na fig. 12: δ (ppm) = 0,69-1,13 (3H, -CH_3 , $\alpha+\alpha'$), 1,69-2,02 (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, $\beta+\beta'$), 2,13 do 2,41 ppm (6H, -CH_3 , d), 2,44 do 2,70 ppm (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, c), 3,93 do 4,15 ppm (2H, -O-CH_2 , b) oraz 3,49 do 3,81 ppm (grupa estrowa -O-CH_3 z segmentu PMMA, d).

Strukturę chemiczną $\text{TA-(PMMA}_{31}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{57})_{15}$ potwierdzono za pomocą spektroskopii $^1\text{H NMR}$, którą pokazano na fig. 13: δ (ppm) = 0,70-1,12 (3H, -CH_3 , $\alpha+\alpha'$), 1,65-2,01 (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, $\beta+\beta'$), 2,16 do 2,39 ppm (6H, -CH_3 , d), 2,47 do 2,74 ppm (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, c), 3,95 do 4,19 ppm (2H, -O-CH_2 , b) oraz 3,51 do 3,79 ppm (grupa estrowa -O-CH_3 z segmentu PMMA, d).

Strukturę chemiczną $\text{TA-(PMMA}_{31}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{86})_{15}$ potwierdzono za pomocą spektroskopii $^1\text{H NMR}$, którą pokazano na fig. 14: δ (ppm) = 0,72-1,08 (3H, -CH_3 , $\alpha+\alpha'$), 1,73-2,01 (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, $\beta+\beta'$), 2,16 do 2,38 ppm (6H, -CH_3 , d), 2,49 do 2,71 ppm (2H, $\text{-CH}_2\text{-}$, c), 3,91 do 4,21 ppm (2H, -O-CH_2 , b) oraz 3,50 do 3,77 ppm (grupa estrowa -O-CH_3 z segmentu PMMA, d).

Zidentyfikowane sygnały są zgodne z opisami, dla kopolimerów blokowych typu PMMA-*b*-PDMAEMA, prezentowanymi w publikacjach C.-H. Du, X.-M. Ma, C.-J. Wu, M.-Q. Cai, L.-G. Wu, *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131, 40685; J.A. Park, K.Y. Cho, C.H. Han, A. Nam, J.H. Kim, S.H. Lee, J.W. Choi, *Scientific reports* 2019, 9, 383 oraz S. Mushtaq, N.M. Ahmad, A. Mahmood, M. Iqbal, *Polymers* 2021, 13, 216.

Sposób otrzymywania polimerów gwiazdzistych, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że w drugim etapie do kolby trójszyjnej wprowadza się 0,292 g to jest 0,074 mmol inicjatora o strukturze kwasu taninowego TA-Br_{15} , 23,81 ml to jest 0,223 mol MMA, 1,335 ml kompleksu katalitycznego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w postaci 0,05 M roztworu w DMF oraz DMF w takiej ilości aby uzyskać 50 ml całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej. Syntezę prowadzi się w atmosferze argonu i w temperaturze 50°C . Polimeryzację inicjuje się przez wprowadzenie 1,002 ml kwasu askorbinowego w postaci 0,01 M roztworu w DMF. Próbkę pobiera się w określonych odstępach czasowych w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą $^1\text{H NMR}$ oraz w celu wyznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n oraz rozrzutu mas cząsteczkowych M_w/M_n polimeru metodą chromatografii żelowej GPC. Przed analizą GPC próbki polimerów rozpuszcza się w DMF z dodatkiem 0,01 M LiCl i toluenu, a następnie przepuszcza się przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu z filtrem strzykawkowym $0,22\text{ }\mu\text{m}$ w celu usunięcia katalizatora. Polimeryzację zatrzymuje się poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na działanie tlenu obecnego w powietrzu. Produkt końcowy polimeryzacji wytrąca się w układzie woda/metanol, suszy w suszarce próżniowej, uzyskując w ten sposób produkt końcowy w postaci jasnobrązowego proszku. Zaś w trzecim etapie do kolby trójszyjnej wprowadza się 0,385 g to jest 0,008 mmol inicjatora o rdzeniu kwasu taninowego i hydrofobowych ramionach poli(metakrylanu metylu) $\text{TA-PMMA}_{107}\text{Br}_{15}$, 29,08 ml to jest 0,173 mol DMAEMA, 0,691 ml kompleksu katalitycznego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w postaci 0,05 M roztworu w DMF oraz rozpuszczalnik DMF w takiej ilości aby uzyskać 100 ml całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej. Syntezę prowadzi się w atmosferze argonu w temperaturze 50°C . Polimeryzację inicjuje się przez wprowadzenie 0,518 ml kwasu askorbinowego w postaci 0,01 M roztworu w DMF. Próbkę pobiera się w określonych odstępach czasowych w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą $^1\text{H NMR}$ oraz w celu wyznaczenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n oraz rozrzutu mas cząsteczkowych M_w/M_n polimeru metodą chromatografii żelowej GPC. Przed analizą GPC próbki polimerów rozpuszcza się w DMF z dodatkiem 0,01 M LiCl i toluenu, a następnie przepuszcza się przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu z filtrem strzykawkowym $0,22\text{ }\mu\text{m}$ w celu usunięcia katalizatora. Polimeryzację zatrzymuje się poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na działanie tlenu obecnego w powietrzu.

Stosując technikę ARGET ATRP do polimeryzacji MMA oraz DMAEMA w dużej skali zaobserwowano liniową zależność logarytmiczną oraz liniowy przyrost liczbowo średniej masy cząsteczkowej polimeru w funkcji konwersji monomeru, co pokazano na fig. 15. Uzyskano łańcuch boczny PMMA₁₉ o rozrzucie mas cząsteczkowych $M_w/M_n = 1,42$ oraz łańcuch kopolimerowy PMMA₁₉-*b*-PDMAEMA₁₀₉ o rozrzucie mas cząsteczkowych rzędu 1,92. Wyniki badań pokazano w tabeli 3.

Tabela 3. Polimeryzacja MMA techniką ARGET ATRP w warunkach ogólnych:

$T = 50^\circ\text{C}$; $V_{\text{całk.}} = 50 \text{ mL}$; $t = 0,5 \text{ godz.}$

$[\text{MMA}]_0/[\text{TA-Br}_{15}]_0$ $/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}]_0$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]_0$ (ppm wagowo) ⁶	konwersja monomeru ² (%)	k_p^{app} ³ (h^{-1})	$\text{DP}_{n,\text{theo}}$ ² (na ramię)	$M_{n,\text{theo}}$ ⁴	$M_{n,\text{app}}$ ⁵	M_w/M_n ⁵
200/1/0,06	331	9,65	0,242	19	32 907	7 292	1,42

gdzie: ²Konwersja monomerów i teoretyczny stopień polimeryzacji ($\text{DP}_{n,\text{theo}}$) obliczone na podstawie analizy ¹H NMR próbek pobranych z roztworu, $\text{DP}_{n,\text{theo}} = (\text{konwersja monomeru } [\text{MMA}]_0/[\text{TA-Br}_{15}]_0)$; ³Pozorna stała szybkości propagacji, obliczona jako współczynnik kierunkowy zależności $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$ co pokazano na fig. 15 (a); ⁴ $M_{n,\text{theo}} = ([\text{MMA}]_0/[\text{TA-Br}_{15}]_0) \cdot \text{konwersja monomeru} \cdot M_{\text{MMA}} + M_{\text{TA-Br}_{15}}$; ⁵ $M_{n,\text{app}}$ i M_w/M_n zostały wyznaczone za pomocą analizy GPC; ⁶Stężenie kompleksu katalitycznego definiowane jest jako stosunek masy kompleksu katalitycznego do masy pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej.

Dobudowanie kolejnego segmentu polimerowego z wykorzystaniem inicjatora TA-(PMMA₁₉)₁₅ potwierdziło zachowanie funkcjonalność atomów bromu znajdujących się na końcach łańcuchów polimerowych PMMA oraz efektywność układu reakcyjnego. Wyniki badań pokazano w tabeli 4.

Tabela 4. Polimeryzacja DMAEMA techniką ARGET ATRP w warunkach ogólnych:

$T = 50^\circ\text{C}$; $V_{\text{całk.}} = 50 \text{ mL}$; $t = 0,5 \text{ godz.}$

$[\text{DMAEMA}]_0/[\text{TA-}(\text{PMMA}_{19})_{15}]_0$ $/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}]_0$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]_0$ (ppm wagowo) ⁶	Konwersja monomeru ² (%)	k_p^{app} ³ (h^{-1})	$\text{DP}_{n,\text{theo}}$ ² (na ramię)	$M_{n,\text{theo}}$ ⁴	$M_{n,\text{app}}$ ⁵	M_w/M_n ⁵
1500/1/0,3	83	7,13	0,916	107	302283	108428	1,92

gdzie: ²Konwersja monomerów i teoretyczny stopień polimeryzacji ($\text{DP}_{n,\text{theo}}$) obliczone na podstawie analizy ¹H NMR próbek pobranych z roztworu, $\text{DP}_{n,\text{theo}} = (\text{konwersja monomeru } [\text{DMAEMA}]_0/[\text{TA-(PMMA}_{19})_{15}]_0)$; ³Pozorna stała szybkości propagacji, obliczona jako nachylenie krzywej $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$ co pokazano na fig. 16 (a); ⁴ $M_{n,\text{theo}} = ([\text{MMA}]_0/[\text{TA-(PMMA}_{19})_{15}]_0) \cdot \text{konwersja monomeru} \cdot M_{\text{DMAEMA}} + M_{\text{TA-(PMMA}_{19})_{15}}$; ⁵ $M_{n,\text{app}}$ i M_w/M_n zostały wyznaczone za pomocą analizy GPC; ⁶Stężenie kompleksu katalitycznego definiowane jest jako stosunek masy kompleksu katalitycznego do masy pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej.

W celu scharakteryzowania zarówno właściwości adhezyjnych, jak i hydrofobowości uzyskanych struktur wyznaczono kąty zwilżania – Θ filmów polimerowych wytworzonych z ich udziałem, stosując w tym celu ciecz polarną i niepolarną. Na płytkę krzemową nanoszono warstwę roztworu modyfikowanego kwasu taninowego o stężeniu 5 mg/ml rozpuszczonego w acetonie, po odparowaniu rozpuszczalnika czynność powtórzono jeszcze dwukrotnie. Na tak przygotowanej próbce umieszczano krople o wielkości 2 μl cieczy polarnych – takich jak na przykład woda i niepolarnych – takich jak na przykład diiodometan. Wartości Θ wyznaczano na podstawie analizy geometrycznej zdjęć wykonanych dla kropli, które analizowano za pomocą programu komputerowego. Dla każdej próbki analizowano po trzy krople z każdej cieczy polarnej i niepolarnej. Swobodną energię powierzchniową – FSE wyznaczono na podstawie otrzymanej wartości Θ metodą Owensa-Wendta przy użyciu programu komputerowego.

Wyniki badań pokazano na fig. 17 oraz w tabeli 5.

Tabela 5. Wyznaczanie kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej syntezowanych polimerów.

Badany materiał	Eksperymentalna wartość Θ [°]					
	Woda	Odchylenie standardowe	Formamid	Odchylenie standardowe	Dijodometan	Odchylenie standardowe
TA-(PMMA ₃₁) ₁₅	99,49	1,32	52,48	1,94	19,62	1,61
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₃₅) ₁₅	104,09	0,84	51,93	0,95	30,59	1,56
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₅₇) ₁₅	100,92	0,92	54,48	1,49	29,62	1,82
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₈₆) ₁₅	100,20	1,76	52,53	0,86	31,32	1,52

Na podstawie badań obejmujących pomiary kątów zwilżania stwierdzono, że uzyskane wartości Θ świadczą o hydrofobowym charakterze uzyskanych polimerów. Wartości kątów zwilżania dla wszystkich próbek są zbliżone i wynoszą w przybliżeniu 100°, zwłaszcza w przypadku pomiarów z wykorzystaniem cieczy polarnej takiej jak woda, co wskazuje na dominację hydrofobowych segmentów PMMA oraz limitowaną wydajność inicjacji polimeryzacji w reakcji wydłużania łańcucha z wykorzystaniem segmentu hydrofilowego jakim jest PDMAEMA, skutkującą ograniczoną gęstością szczepienia tego segmentu.

Wyznaczenie kątów zwilżania umożliwiło obliczenie swobodnej energii powierzchniowej – FSE z wykorzystaniem modelu Owensa-Wendta, czego wyniki pokazano w tabeli 6.

Tabela 6. Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej metodą Owensa-Wendta z wykorzystaniem cieczy o różnych polarnościach.

Badany materiał	Wyznaczona wartość FSE [mJ/m ²]		
	Formamid-dijodometan		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
TA-(PMMA ₃₁) ₁₅	48,35 (±0,15)	47,70 (±0,15)	0,66 (±0,01)
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₃₅) ₁₅	43,98 (±0,13)	41,74 (±0,13)	2,25 (±0,01)
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₅₇) ₁₅	44,49 (±0,16)	43,30 (±0,16)	1,19 (±0,01)
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -PDMAEMA ₈₆) ₁₅	43,68 (±0,13)	41,52 (±0,13)	2,16 (±0,01)

Biorąc pod uwagę definicję FSE jako ilości energii potrzebnej do rozdzielenia dwóch powierzchni, wyższa wartość FSE wskazuje na materiały o lepszych właściwościach adhezyjnych. Przedstawione w tabeli 6 wartości FSE uzyskanych polimerów gwiazdzistych są bardzo zbliżone. Można jednak zaobserwować niewielki spadek tej wartości dla struktur zawierających dobudowany blok PDMAEMA. W takim ujęciu FSE to sumaryczna wartość części dyspersyjnej (γ^d_s) i polarnej (γ^p_s). W związku z powyższym zwiększająca się wraz z dobudowaniem bloku PDMAEMA wartość części polarnej FSE wskazuje na zmianę struktury TA-(PMMA₃₁)₁₅ i skuteczne przeprowadzenie reakcji wydłużania łańcucha. Niemniej jednak sumaryczna wartość swobodnej energii powierzchniowej $43,68 \pm 0,13$ mJ/m² świadczy o dobrych właściwościach adhezyjnych i hydrofobowym charakterze otrzymanych filmów polimerowych.

W celu przeprowadzenia analiz mikroskopii sił atomowych – AFM uzyskane próbki polimerów gwiazdzistych naniesiono na podłoże krzemowe metodą powlekania wirowego co pokazano na fig. 18. Do analiz każdej z próbek uwzględniono dwa miejsca różniące się grubością naniesionej powłoki polimerowej. Analiza obrazów AFM nie wykazała istotnych różnic strukturalnych między naniesionymi filmami polimerowymi zawierającymi związki wielkocząsteczkowe typu TA-(PMMA₃₁)₁₅, TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₃₅)₁₅, TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅, TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₈₆)₁₅. Topografia otrzymanych powłok okazała się gładka i jednorodna zarówno w centrum próbki, jak i na jej brzegu. Niemniej jednak w związku z nierównomiernym odparowywaniem rozpuszczalnika na środku analizowanych filmów uzyskano cieńszą warstwę, co na zdjęciach AFM przejawia się obecnością ciemnych obszarów przypominających kształtem okręgi. Taka obserwacja związana jest z występowaniem zjawiska szybkiego odparowania rozpuszczalnika z powierzchni – *dewettingu*.

W celu uzyskania kopolimerów blokowych o właściwościach antybakteryjnych segment PDMAEMA w każdym z uzyskanych polimerów czwartorzędowano. Strukturę chemiczną TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₈₆)₁₅ potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR w D₂O, co pokazano na fig. 19: δ (ppm) = 0,65-1,35 (5H, -CH₃, -CH₂-, $\alpha+\alpha'+\beta+\beta'$), 1,35-1,65 (3H, -CH₃, f), 3,05-3,45 (8H, -CH₃, -CH₂-, d+e), 3,50-3,70 ppm (2H, -CH₂-, c), 3,71 do 4,00 ppm (2H, -O-CH₂, grupa -O-CH₃ z segmentu PMMA, a+b).

Strukturę chemiczną TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₃₅)₁₅ potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR w D₂O, co pokazano na fig. 20: δ (ppm) = 0,70-1,35 (5H, -CH₃, -CH₂-, $\alpha+\alpha'+\beta+\beta'$), 1,35-1,63 (3H, -CH₃, f), 2,98-3,44 (8H, -CH₃, -CH₂-, d+e), 3,50-3,69 ppm (2H, -CH₂-, c), 3,70 do 4,06 ppm (2H, -O-CH₂, grupa -O-CH₃ z segmentu PMMA, a+b).

Strukturę chemiczną TA-(PMMA₃₁-*b*-PDMAEMA₅₇)₁₅ potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR w D₂O, co pokazano na fig. 21: δ (ppm) = 0,70-1,34 (5H, -CH₃, -CH₂-, $\alpha+\alpha'+\beta+\beta'$), 1,35-1,57 (3H, -CH₃, f), 2,95-3,43 (8H, -CH₃, -CH₂-, d+e), 3,51-3,68 ppm (2H, -CH₂-, c), 3,70 do 4,12 ppm (2H, -O-CH₂, grupa -O-CH₃ z segmentu PMMA, a+b).

W celu określenia właściwości antybakteryjnych uzyskanych kopolimerów blokowych o rdzeniu kwasu taninowego wykonano test minimalnego stężenia hamującego – MIC i minimalnego stężenia bakteriobójczego – MBC. Na płytce titracyjnej 96-dołkowej przygotowano szereg rozcieńczeń w 100 μ l podłoża płynnego LB – Lysogeny Broth, w wyniku, czego uzyskano stężenia badanych związków w zakresie od 10 mg/ml do 0,0003 mg/ml. Odpowiednią hodowlę bakteryjną rozcieńczono w pożywce LB tak, aby końcowa gęstość wynosiła 10⁵ CFU. Do każdej studzienki o objętości 250 μ l z szeregu rozcieńczeń dodano zawiesinę bakteryjną. MIC zdefiniowano jako najniższe stężenie środka przeciwbakteryjnego, które całkowicie hamowało widoczny wzrost drobnoustroju. Wyniki te zostały potwierdzone przez pomiar gęstości optycznej – OD₆₀₀ przy 600 nm. Doświadczenie przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Przeprowadzono kontrolę pozytywną – pożywka bez środków przeciwbakteryjnych i kontrolę negatywną – bez dodanych kultur bakteryjnych wzrostu bakterii i kontrolę rozpuszczalnika. Dla każdej próbki polimeru i kontroli obliczono średnią liczbę kolonii i odchylenie standardowe – SD. Za statystycznie istotną uznano wartość $p < 0,05$. Wykonane testy definiują siłę badanego materiału pod względem stężenia, które będzie hamować jego wzrost lub całkowicie go zabijać. Wyznaczono parametry dla dwóch szczepów bakterii – *E. coli* – bakterie Gram ujemne oraz *S. epidermidis* – bakterie Gram dodatnie. Wyniki pokazano w tabeli 7. Przeprowadzone badania wskazują, iż długość wbudowanych segmentów PDMAEMA nie wpływa znacząco na wartości analizowanych parametrów.

Tabela 7. Minimalne stężenie hamujące wzrost *E. coli* oraz *S. epidermidis* wyznaczone w wyniku inkubacji z badanymi polimerami.

Badany polimer	<i>Escherichia coli</i> ATCC 11775	<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12228
	MIC/MBC (mg/ml)	
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -QPDMAEMA ₈₆) ₁₅	1,25 / > 10	0,039 / 0,078
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -QPDMAEMA ₃₅) ₁₅	1,25 / 10	0,019 / 0,078
TA-(PMMA ₃₁ - <i>b</i> -QPDMAEMA ₅₇) ₁₅	1,25 > 10	0,019 / 0,625

Wyższa wartość MIC/MBC dla *E. coli* potwierdza większą oporność tego szczepu i wskazuje, że w zakresie od 1,25 do 10 mg/ml uzyskane polimery mają działanie bakteriobójcze względem *E. coli*. Niższe stężenie MIC polimerów przeciwko *S. epidermidis* wskazuje na wyższą podatność bakterii Gram-dodatnich.

Nowe polimery gwiazdziste, według wynalazku, stosowane są jako komponenty do powłok lakierowniczych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Polimery gwiazdziste, w których rdzeń stanowi kwas taninowy, **znamiennie tym, że jego** ramiona są z kopolimeru blokowego poli(metakrylanu metylu) oraz z poli(metakrylanu N,N-(dimetyloamino)etylu, a w każdym z polimerów gwiazdzistych ramion jest piętnaście.
2. Sposób otrzymywania polimerów gwiazdzistych określonych w zastrzeżeniu 1, w którym w pierwszym etapie prowadzona jest estryfikacja kwasu taninowego bromkiem α -bromoizobutyrylu, **znamiennie tym**, że w pierwszym etapie w reaktorze rozpuszcza się 4 g kwasu taninowego w 96 ml N-metylo-2-pirolidonu, przy czym rozpuszczanie prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, a następnie do reaktora wprowadza się 21,8 ml roztworu bromku 2-bromoizobutyrylu w 32 ml N-metylo-2-pirolidonu, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze pokojowej w czasie 7 dni, kolejno uzyskany bromowany kwas taninowy oczyszcza się przez dializę względem wody destylowanej przez 7 dni, a następnie zatęża się go pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym dodaje się 100 ml dichlorometanu i przemywa się wodą destylowaną, a następnie suszy się go siarczanem (VI) magnezu, kolejno filtruje się go i zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie w drugim etapie do reaktora wprowadza się 0,146 g bromowanego kwasu taninowego TA-Br₁₅, będącego inicjatorem o strukturze kwasu taninowego oraz wprowadza się 11,9 ml metakrylanu metylu, 0,668 ml kompleksu katalitycznego tris(2-pirydyloformamidylo)aminy i Cu^{II}Br₂ – Cu^{II}Br₂/TPMA będącego w postaci 0,05 M roztworu w N,N-dimetyloformamidzie oraz wprowadza się N,N-dimetyloformamid tak, aby objętość reagentów stanowiła 25 ml, po czym prowadzi się syntezę w temperaturze 50°C w obecności gazu obojętnego, przy czym polimeryzację inicjuje się przez dodanie 0,501 ml 0,01 M roztworu kwasu askorbinowego w N,N-dimetyloformamidzie, uzyskany inicjator o rdzeniu kwasu taninowego i ramionach poli(metakrylanu metylu) TA-(PMMA₃₁-Br)₁₅ wytrąca się w układzie woda/metanol i następnie suszy się w suszarce próżniowej, kolejno w trzecim etapie do reaktora wprowadza się 0,078 g inicjatora o rdzeniu kwasu taninowego i ramionach poli(metakrylanu metylu)

TA-(PMMA₃₁-Br)₁₅, 5,89 ml metakrylanu *N,N*-(dimetyloamino)etylu, 0,14 ml kompleksu katalitycznego tris(2-pirydylometylo)aminy i Cu^{II}Br₂ – Cu^{II}Br₂/TPMA będącego w postaci 0,05 M roztworu w *N,N*-dimetyloformamidzie oraz wprowadza się *N,N*-dimetyloformamid tak, aby objętość reagentów stanowiła 20 ml, po czym prowadzi się syntezę w temperaturze 50°C w obecności gazu obojętnego, przy czym polimeryzację inicjuje się przez dodanie 0,105 ml 0,01 M roztworu kwasu askorbinowego w *N,N*-dimetyloformamidzie, uzyskany polimer gwiazdzisty typu kwas taninowy-*g*-(poli(metakrylan metylu)-*b*-poli(metakrylan *N,N*-dimetyloaminoetylu)) oczyszcza się przez 3 dni stosując membranę dializacyjną względem wody destylowanej, a następnie odparowuje się na wyparce próżniowej, po czym suszy się w suszarce próżniowej, a następnie w czwartym etapie do reaktora wprowadza się uzyskany w trzecim etapie polimer gwiazdzisty typu kwas taninowy-*g*-(poli(metakrylan metylu)-*b*-poli(metakrylan *N,N*-dimetyloaminoetylu)), 20 ml tetrahydrofuranu oraz bromoetan w ilości będącej pięciokrotnym nadmiarem molowym w stosunku do reszt aminowych obecnych w łańcuchach bocznych podjednostek metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylu poszczególnych kopolimerów blokowych, po czym reaktor ogrzewa się w temperaturze 55°C i w czasie 24 godzin prowadzi się polimeryzację, po czym uzyskany polimer gwiazdzisty oczyszcza się poprzez jego odwirowanie z mieszaniny poreakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon.
4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie roztwór bromku 2-bromoizobutyrylu w *N*-metylo-2-pirolidonie wprowadza się z prędkością 1,8 ml na minutę.
5. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 4, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie roztwór bromku 2-bromoizobutyrylu w *N*-metylo-2-pirolidonie wprowadza się w temperaturze 0°C.
6. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 5, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie bromowany kwas taninowy wodą destylowaną przemywa się dziewięciokrotnie.
7. Zastosowanie polimerów gwiazdzistych określonych w zastrz. 1 jako komponentów do powłok lakierniczych.

Rysunki

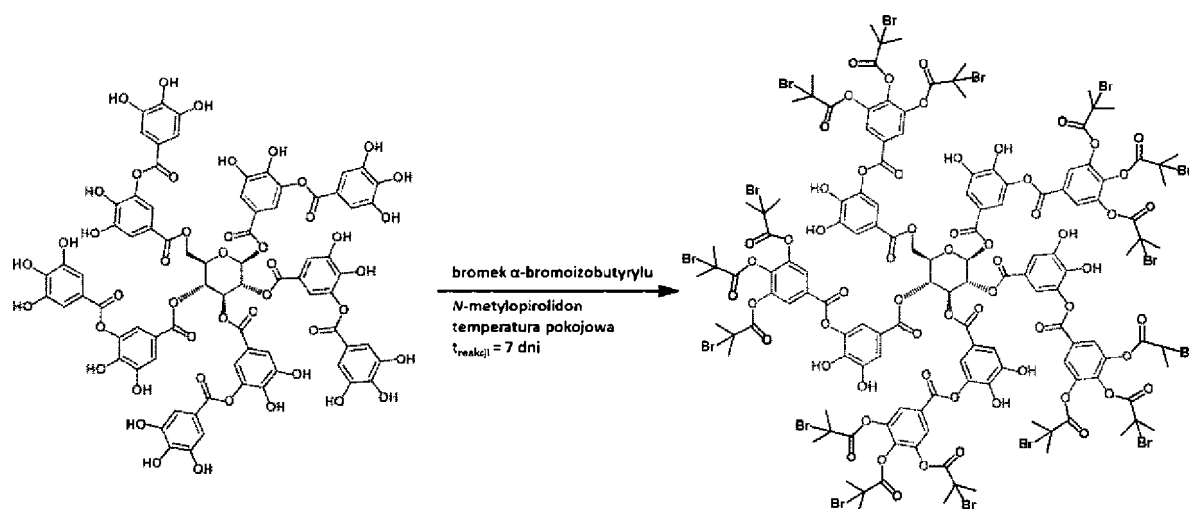


Fig. 1

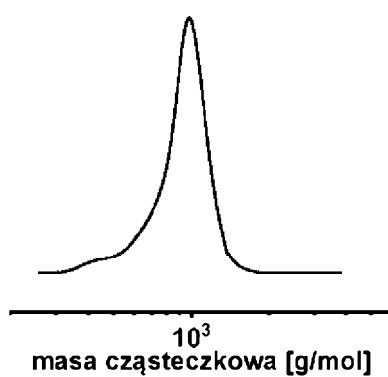


Fig. 2

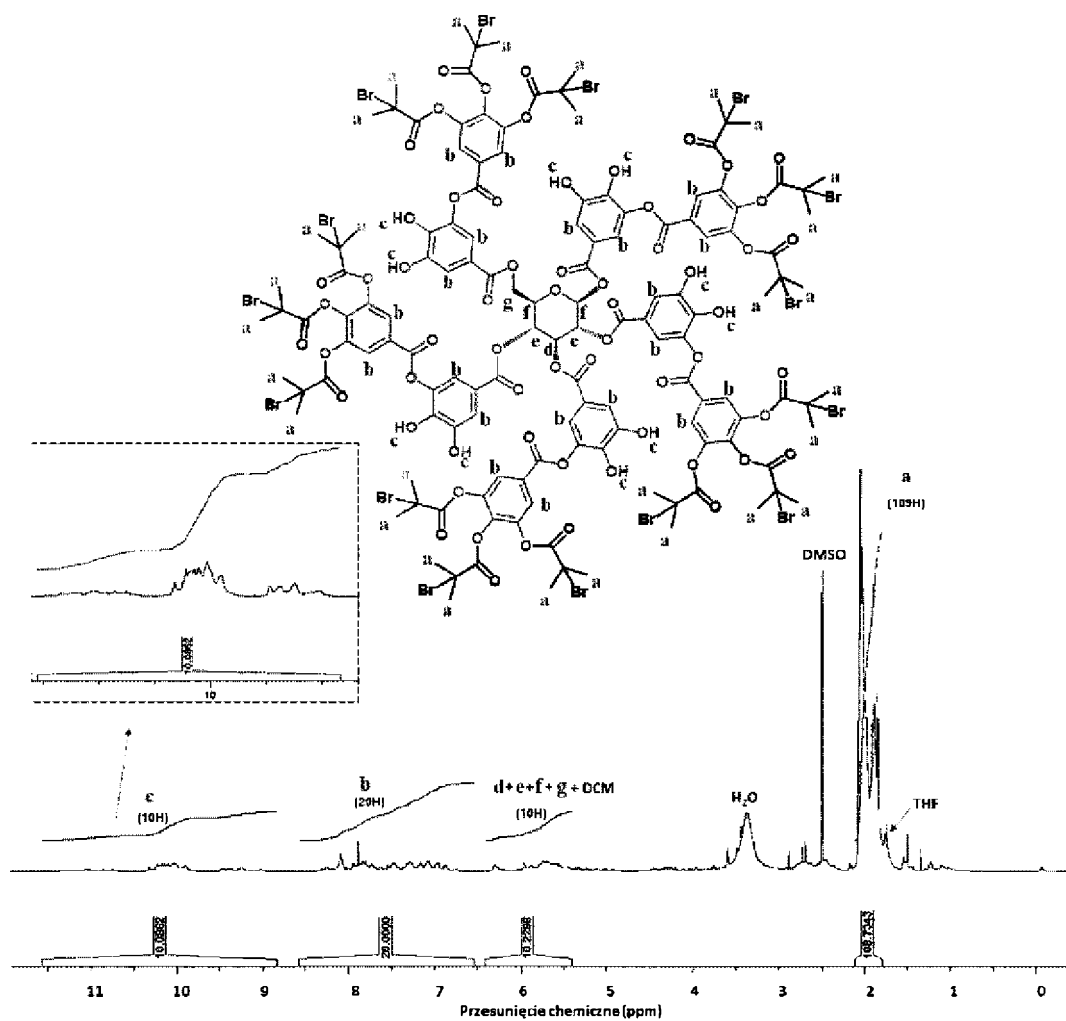


Fig. 3

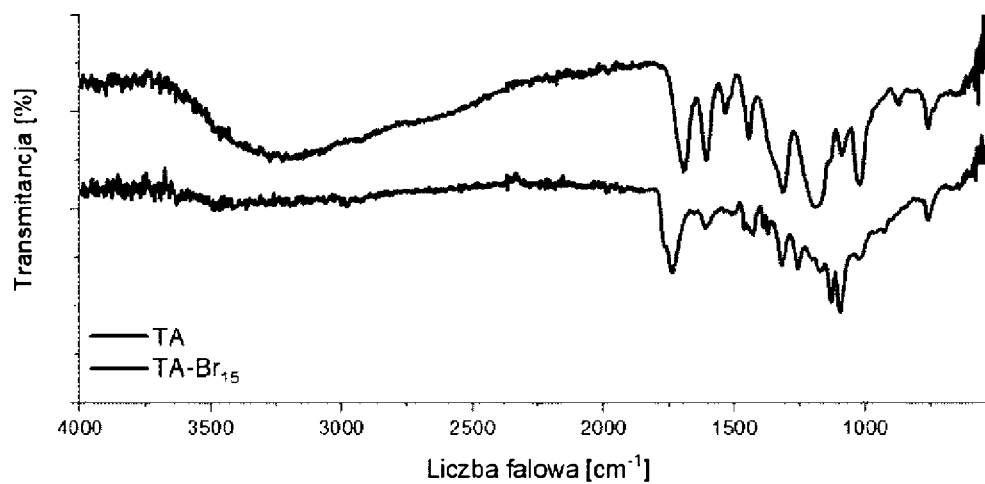


Fig. 4

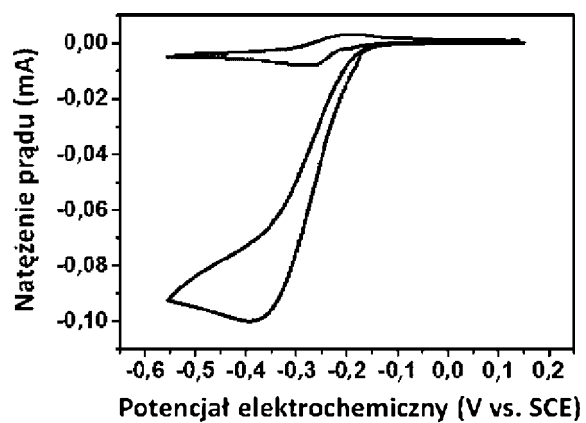


Fig. 5

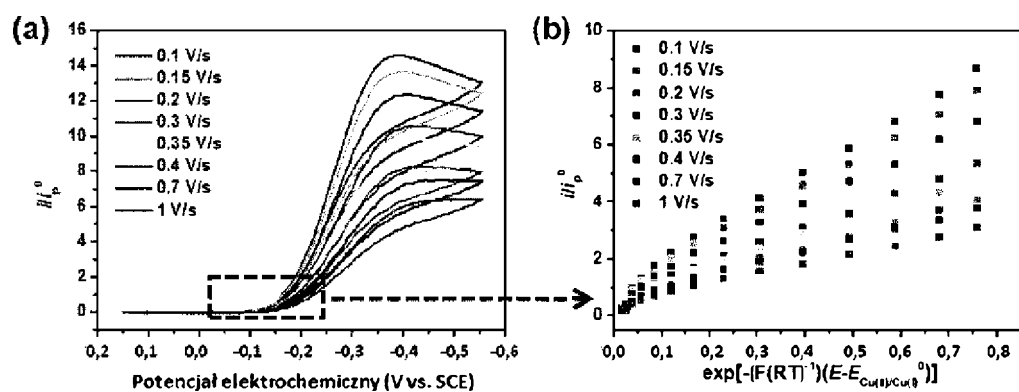


Fig. 6

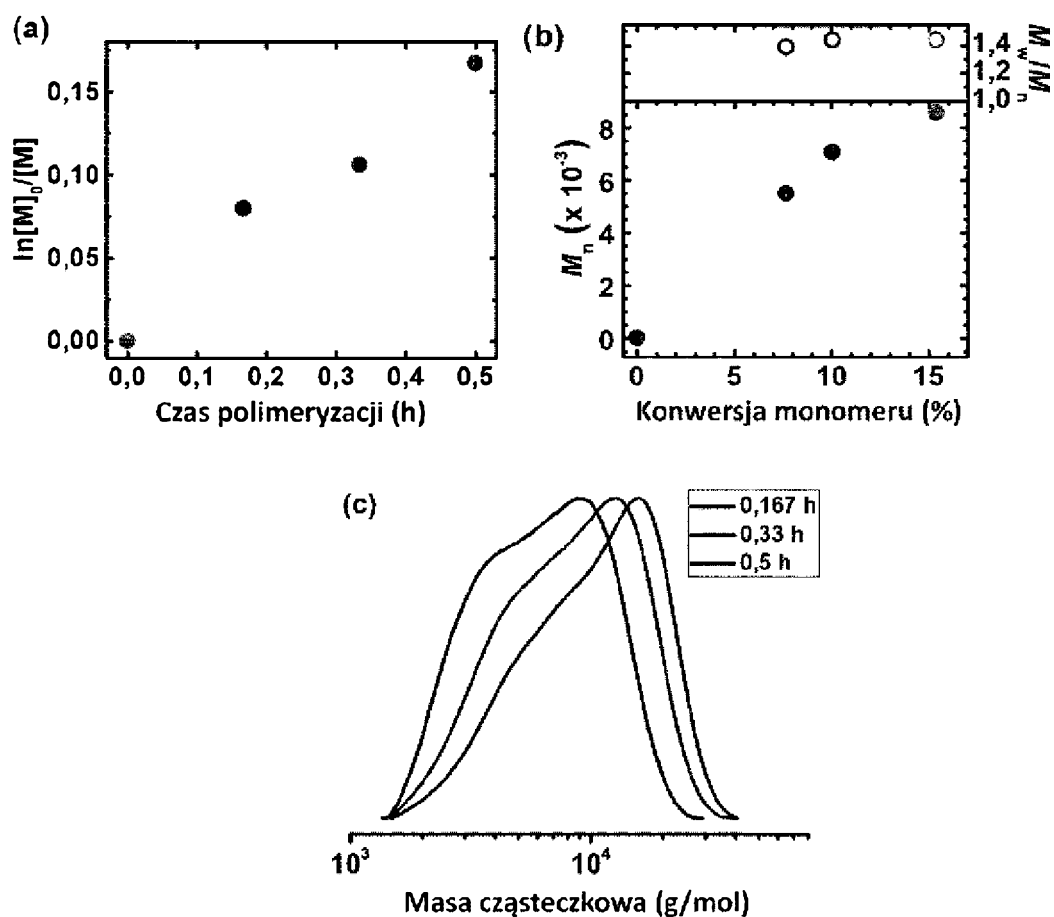


Fig. 7

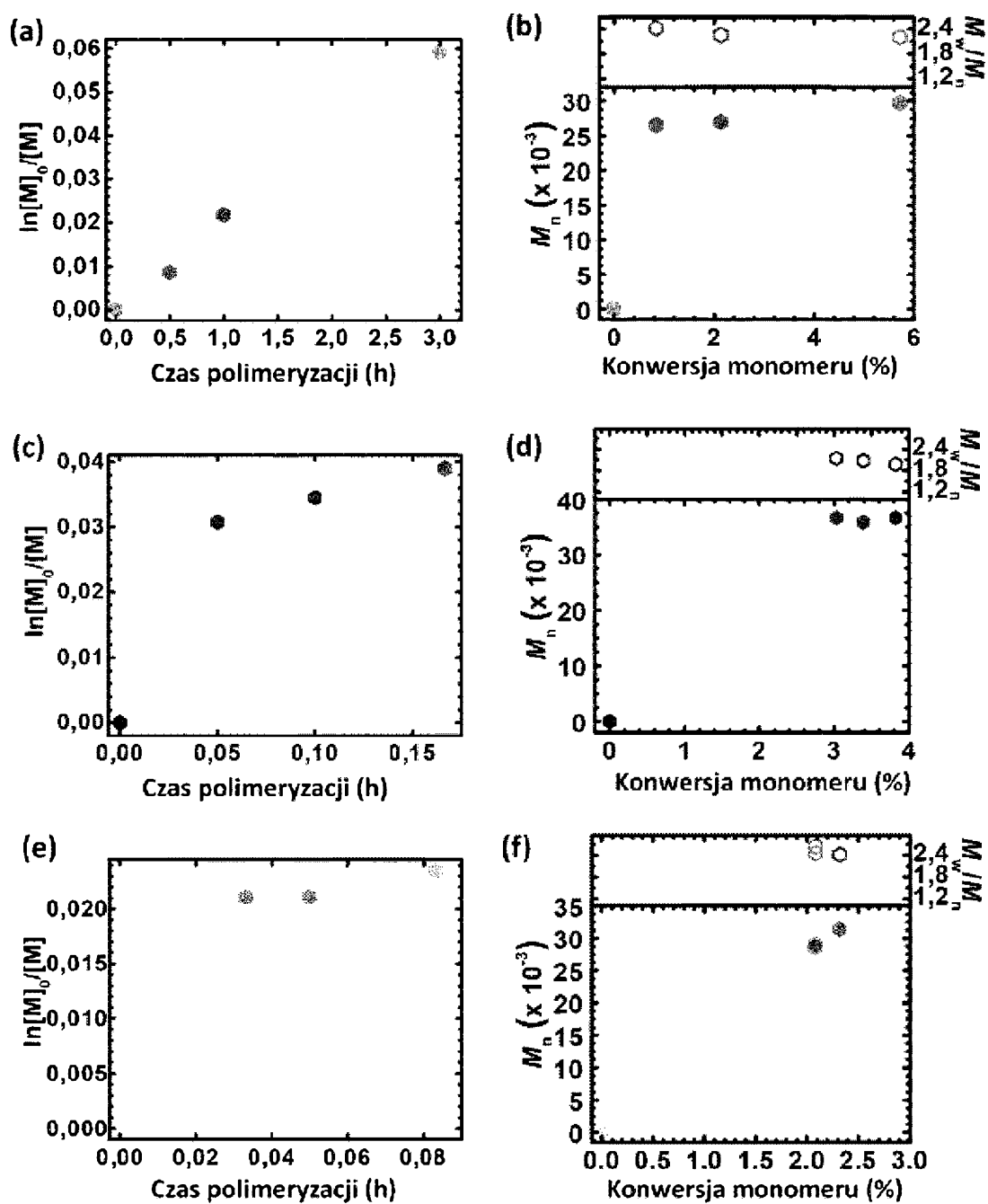


Fig. 8

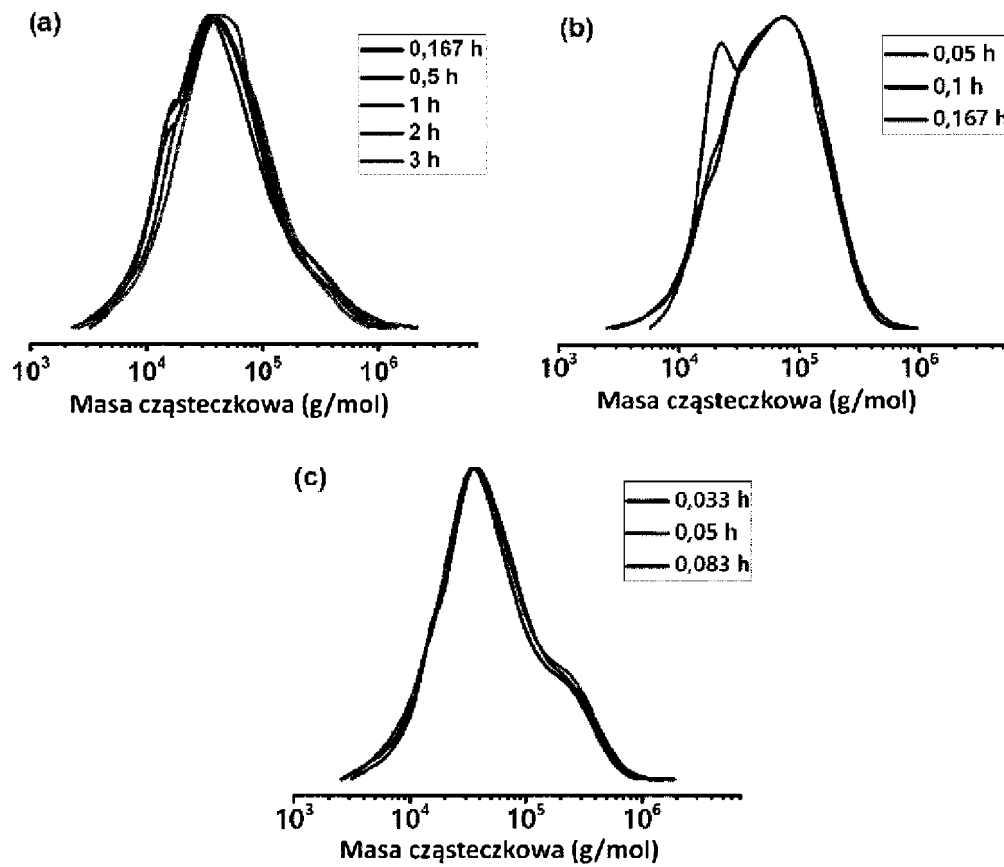


Fig. 9

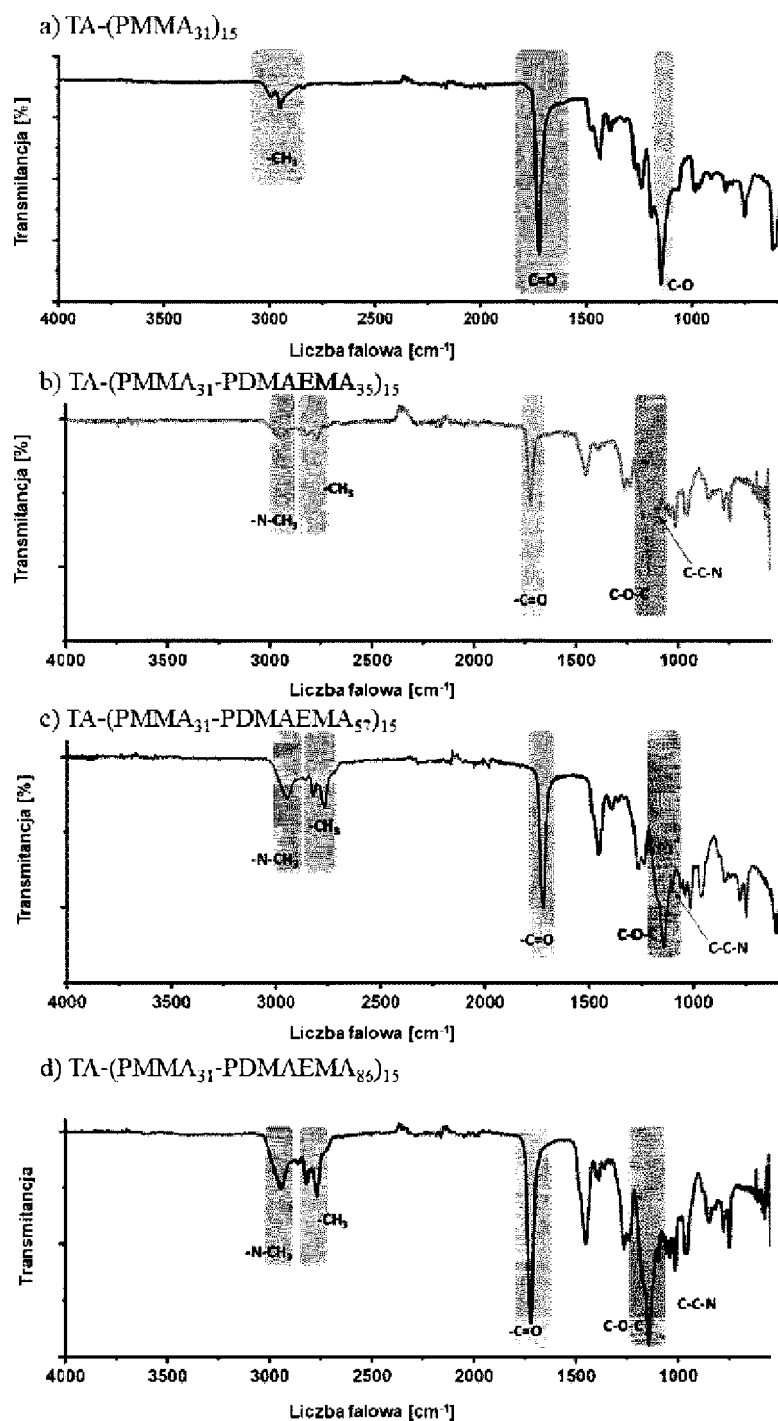


Fig. 10

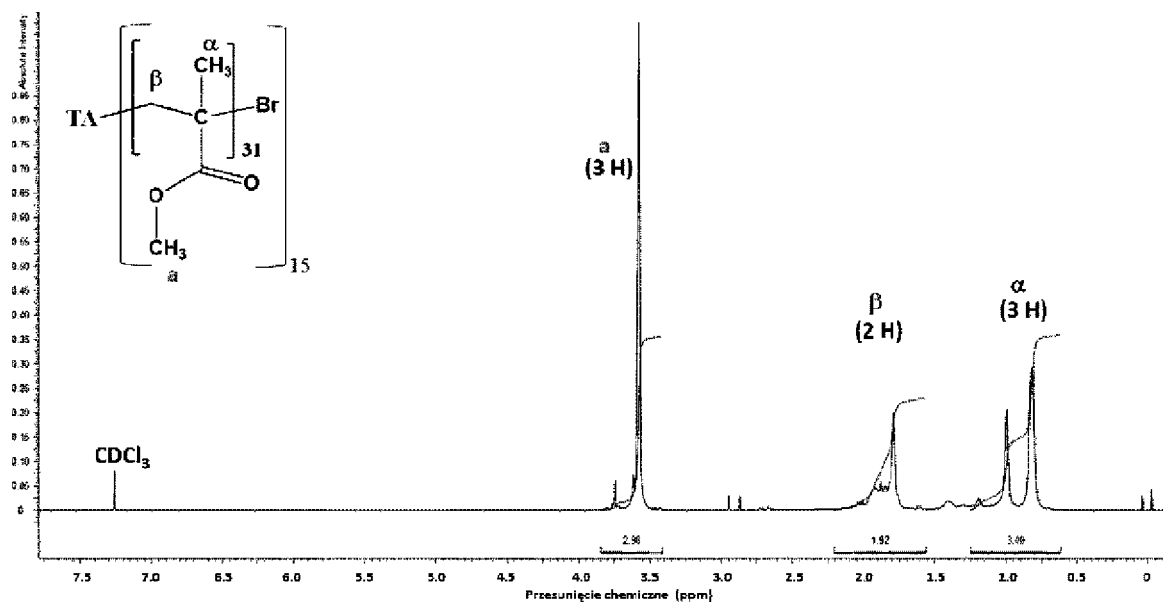


Fig. 11

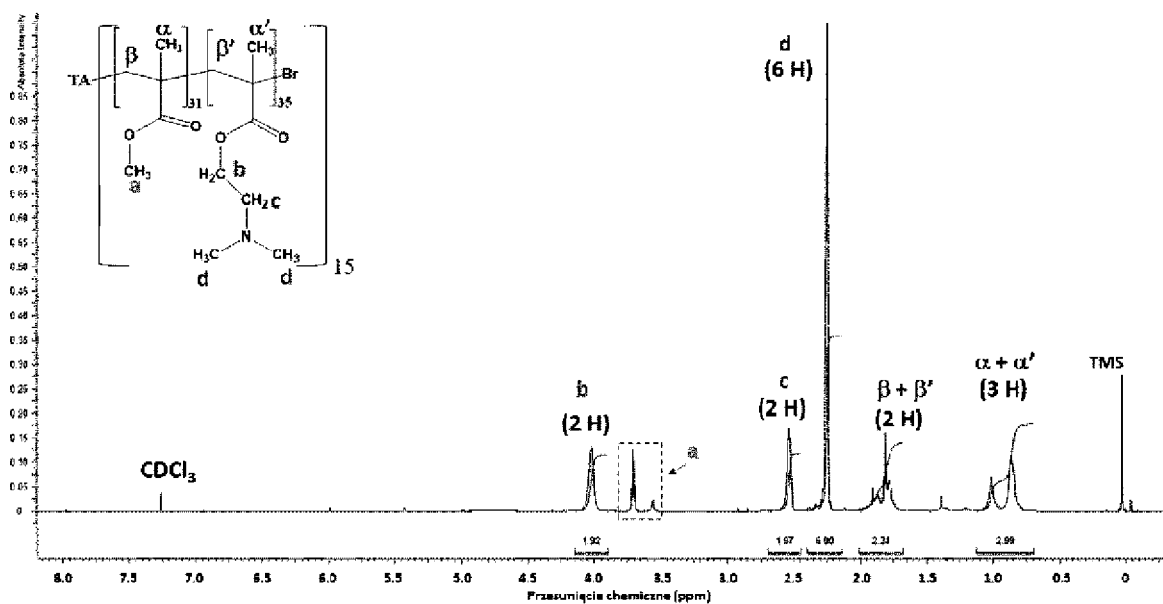


Fig. 12

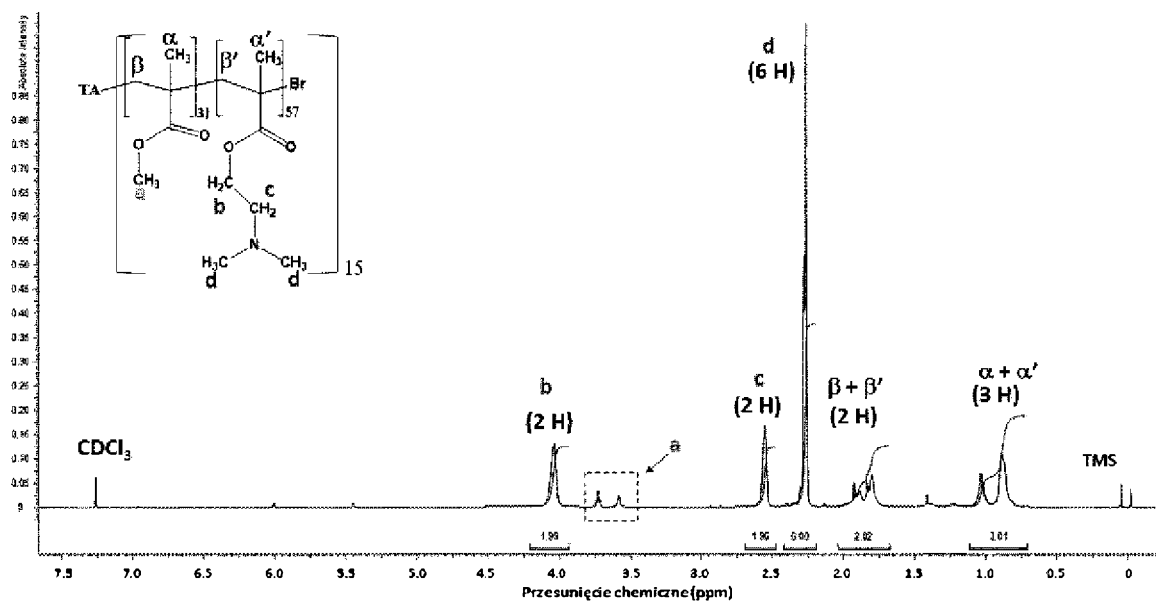


Fig. 13

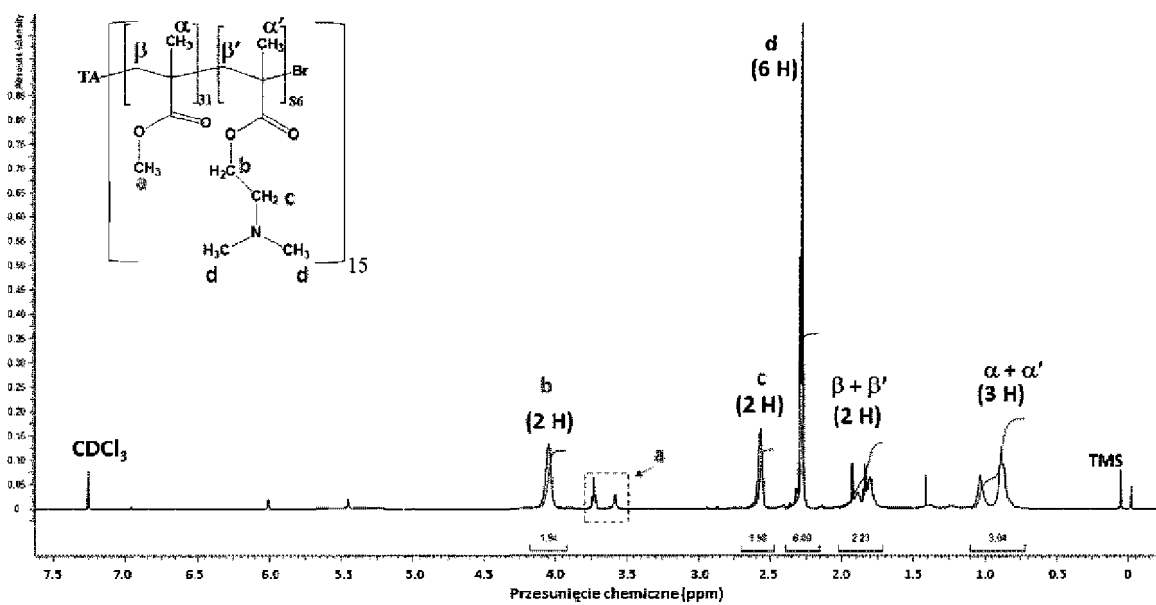


Fig. 14

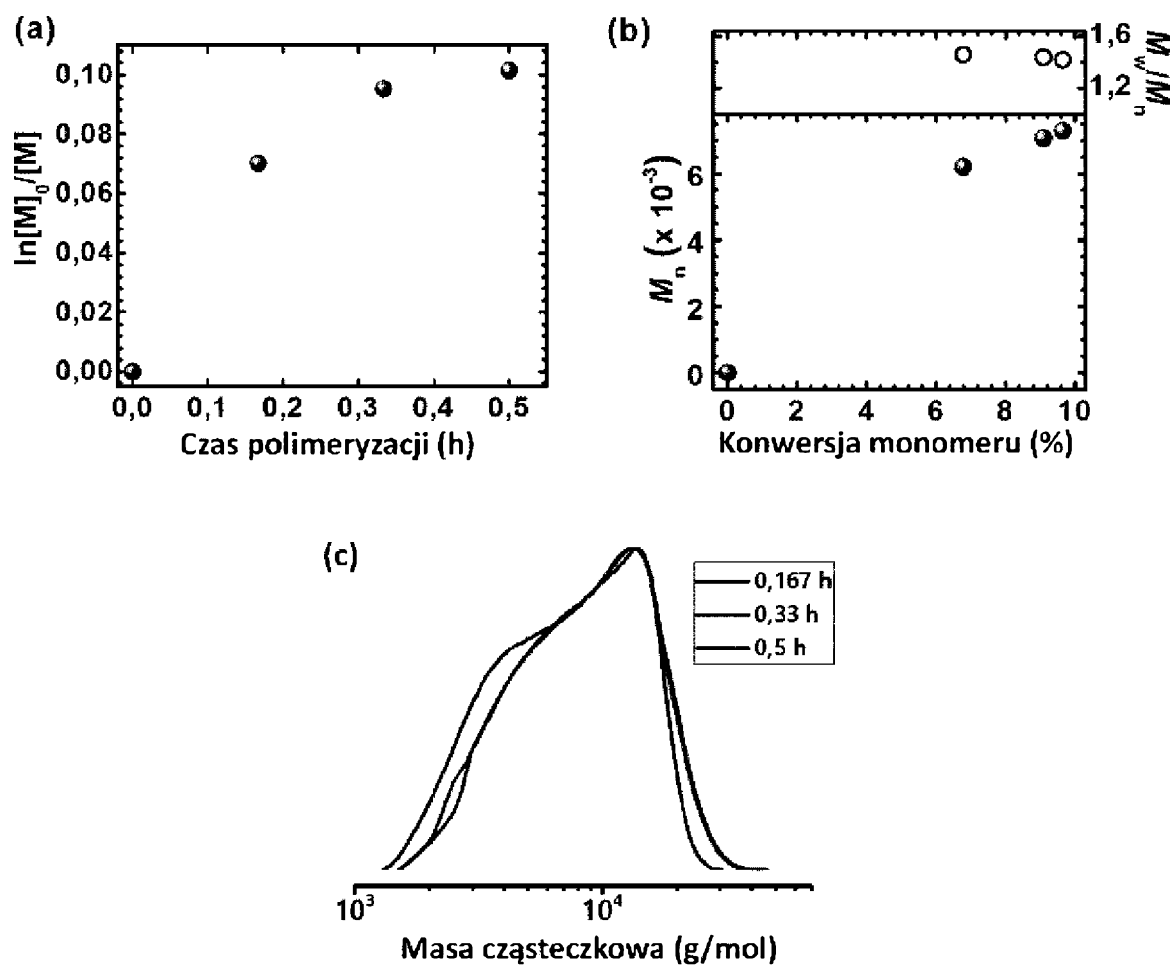


Fig. 15

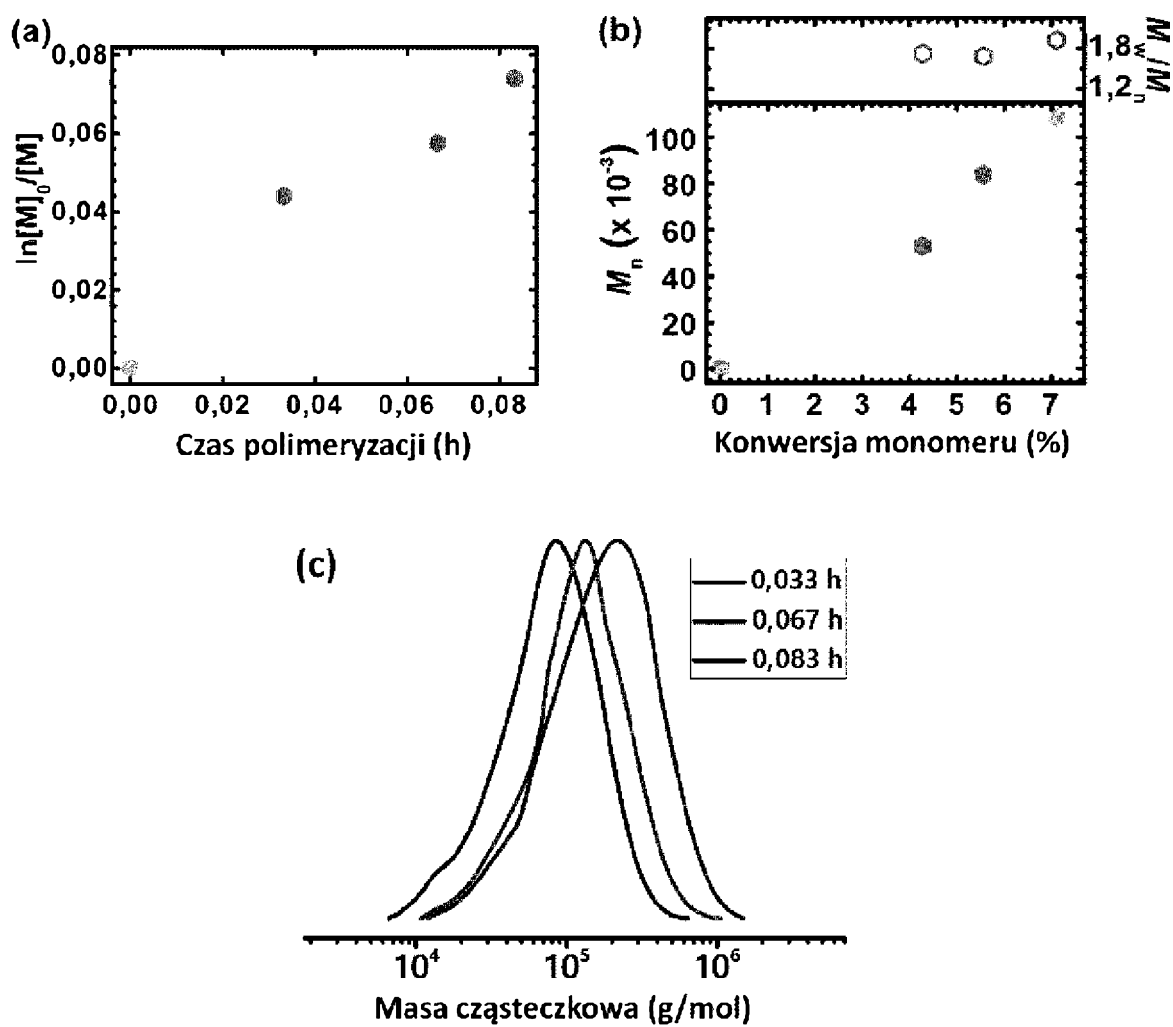


Fig. 16

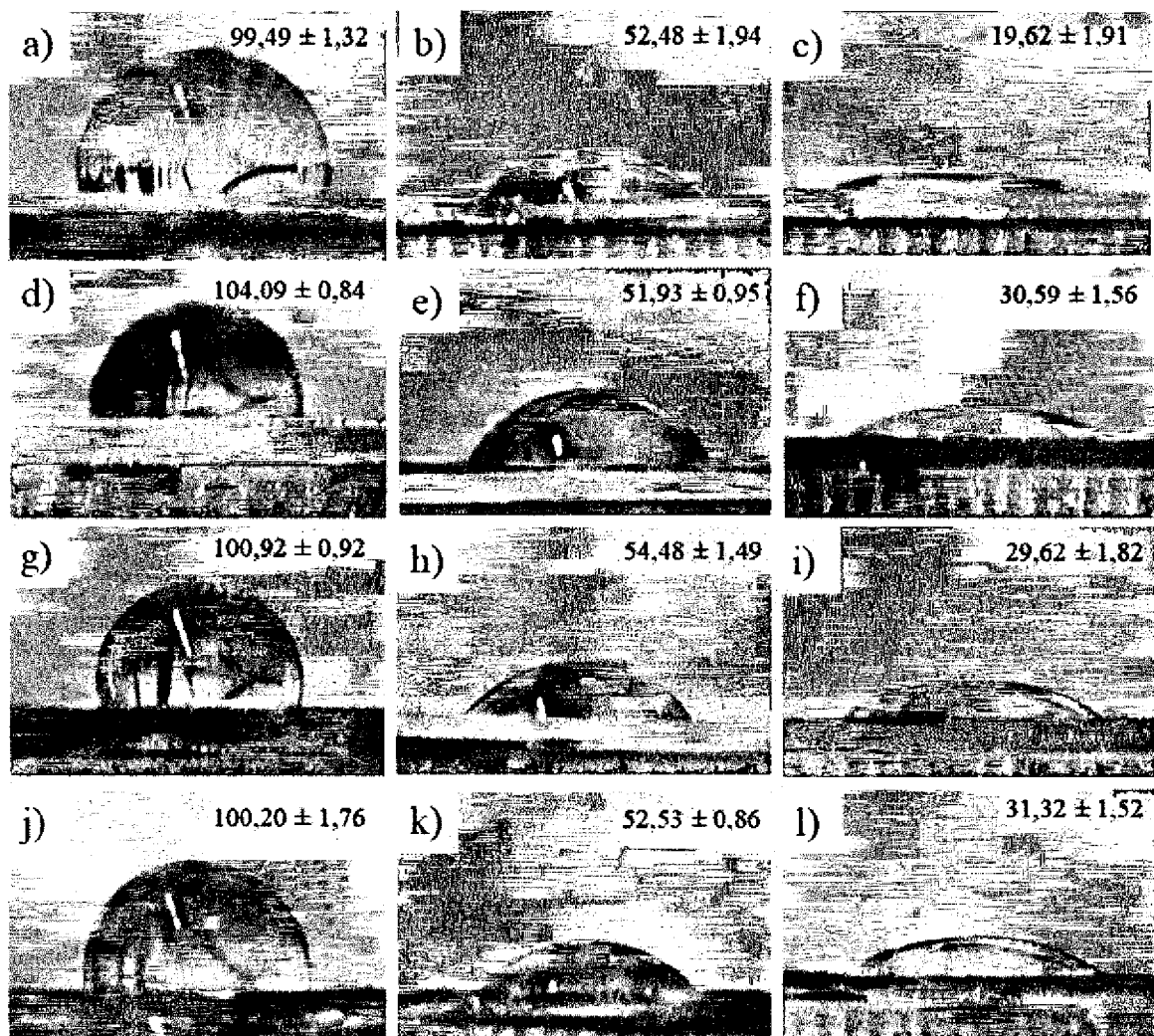
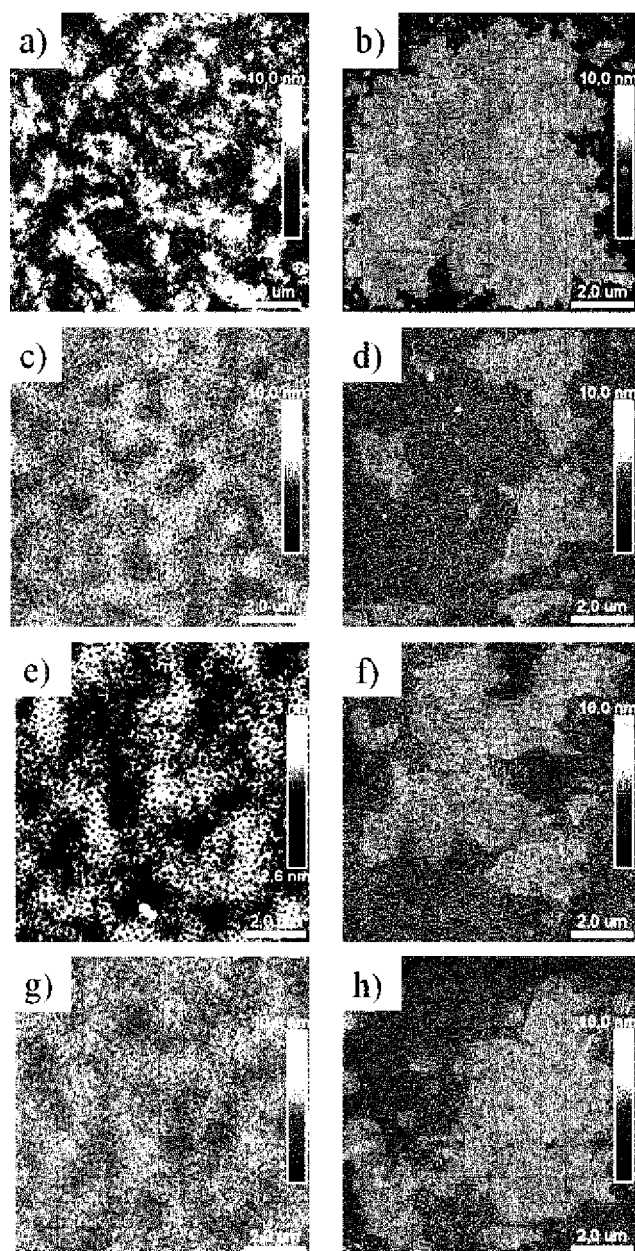


Fig. 17

**Fig. 18**

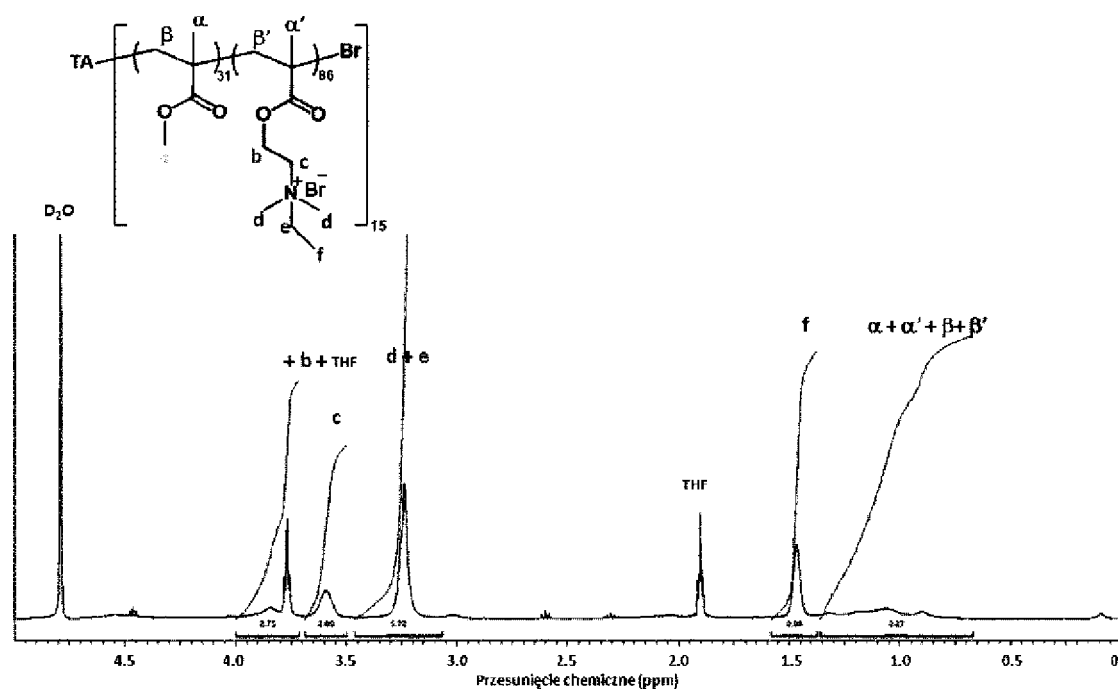


Fig. 19

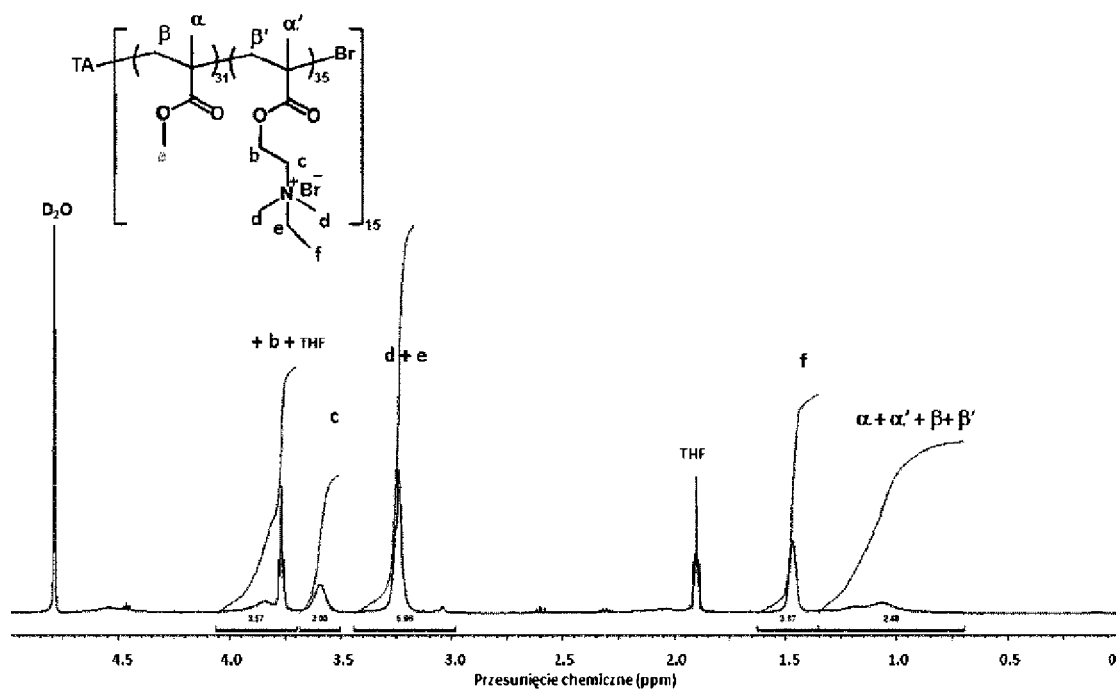


Fig. 20

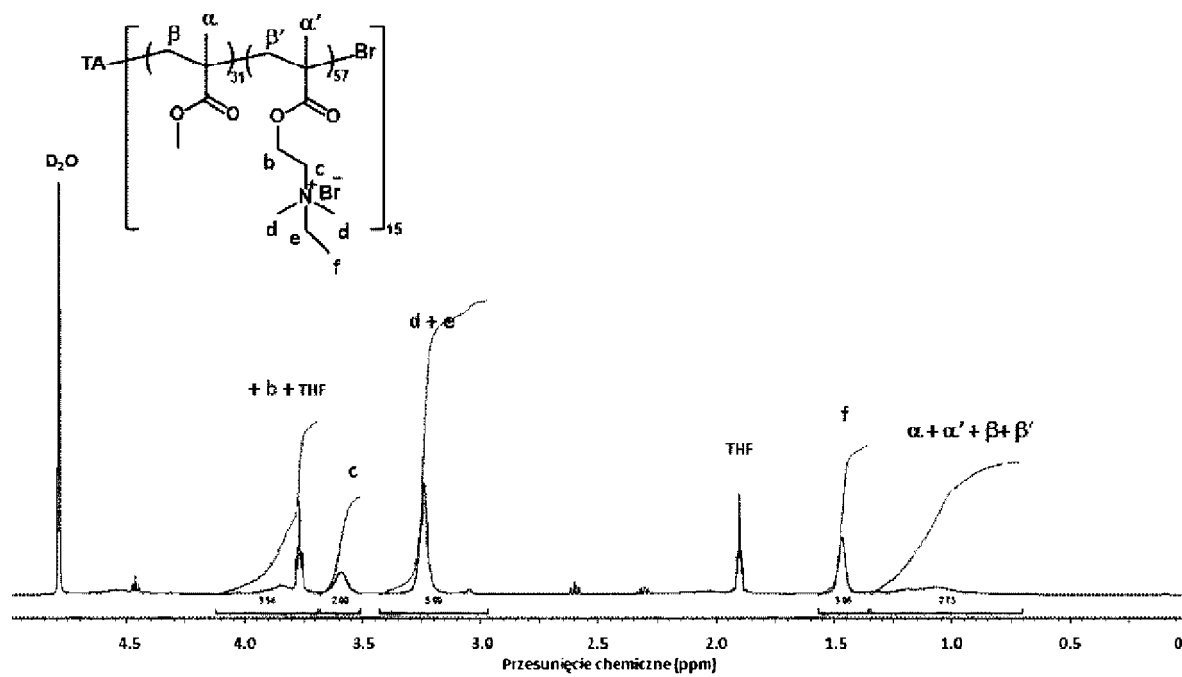


Fig. 21