

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EDGAR BORTEL

Uniwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

e-mail: bortel@chemia.uj.edu.pl

Współczesne kierunki rozwoju polimeryzacji rodnikowej w świetle tematyki Kongresu IUPAC MACRO 2000^{*)}

CONTEMPORARY TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF RADICAL POLYMERIZATION IN THE LIGHT OF THE WORLD POLYMER CONGRESS IUPAC MACRO 2000 CONTRIBUTIONS

Summary — The most important problems examined in the section „Radical Polymerization” of IUPAC MACRO 2000 have been discussed. 80% of 87 contributions concerned chemical control of radical polymerization course. After general characterization of radical polymerization as a living process three groups of such control methods have been presented (on the basis of the newest literature data as well as congress contributions) as follows: (a) stable free radical polymerization — SFRP, (b) atom transfer radical polymerization — ATRP, (c) reversible addition — fragmentation chain transfer polymerization — RAFT.

Key words: IUPAC MACRO 2000 Congress, quasi-living radical polymerization, SFRP, ATRP and RAFT methods.

POLIMERYZACJA RODNIKOWA JAKO PROCES PSEUDOŻYJĄCY

Polimeryzacja rodnikowa odgrywa w dalszym ciągu dominującą rolę w przemysłowej produkcji związków wielkocząsteczkowych; w ten sposób syntetyzuje się ponad 50% wszystkich polimerów. Jest to metoda prosta, adaptuje większość dostępnych monomerów, nie wy-

maga użycia skomplikowanych urządzeń i może być realizowana w masie, emulsji, dyspersji lub w roztworach, nie wyłączając wody. Warunki prowadzenia procesu są łagodne, a wymagania dotyczące czystości układu nie są tak ostre jak w przypadku polimeryzacji jonowej. Poważną wadą polimeryzacji rodnikowej jest jednak ograniczona możliwość kontrolowania jej przebiegu, co wynika z charakteru samych rodników, mianowicie braku ich stabilności spowodowanego dużą reaktywnością. Każdy etap polimeryzacji rodnikowej cechują inne zależności kinetyczne. O ile na etapie terminacji stała prędkości rekombinacji lub dysproporcjonowania makrorodników osiąga dużą wartość rzędu $k_t \approx 10^{8\pm 1} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, to

^{*)} Artykuł jest kolejnym opracowaniem z serii poświęconej tematyce przedstawionej w ramach Światowego Kongresu IUPAC MACRO 2000 (Warszawa, 9—14 lipca 2000 r.).

stała propagacji jest znacznie mniejsza i wynosi $k_p = 10^{3\pm 1} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, natomiast stała rozpadu inicjatora na rodniki pierwotne R^\bullet nie przekracza najczęściej poziomu $k_d = 10^{-4 \dots -6} \text{ s}^{-1}$.

Sterowanie polimeryzacją rodnikową byłoby łatwiejsze, gdyby zamiast obserwowanej sekwencji stałych kinetycznych $k_d \ll k_p < k_t$ mógł istnieć porządek odwrotny, tj. $k_d > k_p \gg k_t$. Osiągnięcie takiej kolejności wymaga jednak chemicznej lub fizycznej stabilizacji rosnących makrorodników. Temu zagadnieniu poświęcono wiele prac w ciągu ostatnich 20 lat [1].

Kontrola długości łańcuchów polimerowych oraz ich struktury staje się możliwa, gdy stosunek prędkości terminacji (r_t) do prędkości propagacji (r_p) jest nieduży. Terminacja stanowi jednak reakcję 2. rzędu względem makrorodników, propagacja — reakcję rzędu 1., co można zapisać jako (1):

$$\frac{r_t}{r_p} = \frac{k_t}{k_p} \cdot \frac{[R^\bullet]^2}{[M] \cdot [R^\bullet]} = \frac{k_t [R^\bullet]}{k_p [M]} \quad (1)$$

W zależności tej stężenia makrorodników $[R^\bullet]$ w układzie powinny być małe, z drugiej jednak strony nawet małe stężenia $[R^\bullet]$ nie wykluczają terminacji, mogą ją najwyżej utrudnić. Prawdopodobieństwo zakończenia wzrostu łańcucha w wyniku rekombinacji lub dysproporcjonowania, albo nawet przeniesienia, musi wzrastać w miarę przedłużania czasu życia makrorodnika τ^* , przy czym:

$$\tau^* = \frac{1}{k_t [R^\bullet]} \quad (2)$$

Wynika stąd wniosek, że czas ten przedłuża się z malejącym stężeniem makrorodników, ale z drugiej strony w celu zapobieżenia rekombinacji należałoby propagację przerwać zanim jeszcze nastąpi terminacja łańcuchów. W rezultacie tylko krótkie łańcuchy mogą odznaczać się małą niejednorodnością molekularną. Jest to paradoks klasycznej polimeryzacji rodnikowej polegający na tym, że kontrola średniego stopnia polimeryzacji, i tym samym średniego ciężaru cząsteczkowego, wyklucza lub utrudnia kontrolę rozkładu ciężaru cząsteczkowego.

Opisana wyżej niezgodność nie stanowi jeszcze największej wady klasycznej polimeryzacji rodnikowej; jest nią mianowicie niemożność uzyskiwania kopolimerów blokowych. Wraz z końcem polimeryzacji danego monomeru następuje „wymarcie” makrorodników, a tym samym wprowadzenie do układu następnego komonomeru w celu kontynuowania polimeryzacji wymaga generowania nowych rodników pierwotnych $[R^\bullet]$; w wyniku tego powstają nie kopolimery blokowe, a tylko mieszaniny homopolimerów.

Główny nurt badań w tej dziedzinie w ostatnich latach ukierunkował się na eliminację lub ograniczenie uprzednio wymienionych wad. Ponieważ tylko łańcuchy krótkie mogą być stosunkowo jednorodne pod względem stopnia polimeryzacji, to proste rozumowa-

nie nakazywałoby formować łańcuchy długie z krótkich fragmentów łączonych ze sobą sukcesywnie. Jest to możliwe jeśli wzrost makrorodnika będzie przerywany w krótkich odstępach czasu w wyniku odwracalnego generowania i dezaktywacji niesparowanego elektronu na rosnącym końcu łańcucha. Odwracalność tych procesów powinna być zapewniona w nieskończenie długim czasie, co przybliży dany układ do warunków polimeryzacji żyjącej. Wówczas stan chwilowego „uśpienia” po wyczerpaniu jednego komonomeru może być wykorzystany do wprowadzenia kolejnego, który następnie powinien się wbudowywać do już istniejących łańcuchów po ich ponownej aktywacji.

Należy mieć świadomość, że idealnej polimeryzacji żyjącej z rodnikowymi centrami aktywnymi zrealizować się nie da. Obojętność rodników na środowisko polimeryzacji nie pozwala na całkowite wyeliminowanie terminacji, dlatego też używa się określeń takich jak polimeryzacja „pseudożyjąca” (*quasi living polymerization*), „pozornie żyjąca”, kontrolowana/żyjąca lub też „żyjąca ze wspomaganą żywotnością”. Warto zauważyć, że nawet w przypadku mechanizmu anionowego perfekcyjnej polimeryzacji żyjącej w rzeczywistości nie ma. Dlatego też Szwarz [2] uściślił to pojęcie uważając, że polimery są żyjące wówczas, jeśli po upływie dowolnego czasu nadal zachowują zdolność do „wypełnienia określonego zadania”. W odniesieniu do „żyjącej polimeryzacji rodnikowej” zdolność ta polega na utrzymaniu w czasie gotowości do odwracalnej aktywacji i dezaktywacji rosnących łańcuchów.

W ciągu ostatnich lat wiele publikacji dotyczyło problemu uzyskania coraz większej kontroli nad przebiegiem polimeryzacji rodnikowej za pomocą modyfikacji chemicznej lub fizycznej rosnących makrorodników. Wg definicji IUPAC, modyfikacja chemiczna powinna prowadzić do polimeryzacji łańcuchowej pozbawionej nieodwracalnego przenoszenia łańcuchów i ich terminacji.

Opracowano szereg metod chemicznych nadających polimeryzacji rodnikowej cechy żyjące, a najważniejsze z nich to:

- polimeryzacja z trwałym wolnym rodnikiem (*Stable Free Radical Polymerization* — SFRP);
- polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (*Atom Transfer Radical Polymerization* — ATRP);
- polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization* — RAFT).

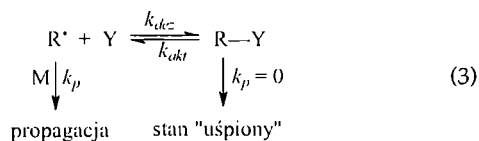
Metody te zapewniają kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji rodnikowej „pseudożyjącej”, aczkolwiek każda z nich ma określone zalety i wady. Sam fakt, że co roku ukazuje się duża liczba publikacji o tej tematyce świadczy o potrzebie doskonalenia istniejących metod i przystosowania ich do większej różnorodności monomerów oraz warunków prowadzenia procesu. W opublikowanych dotychczas pracach preferowane są techni-

ki polimeryzacyjne w masie i w roztworach organicznych. Tymczasem istniejąca tendencja do eliminowania rozpuszczalników organicznych z praktyki przemysłowej stwarza potrzebę opracowania warunków prowadzenia rodnikowych polimeryzacji „pseudożyjących” także w środowisku wodnym (w wodnych roztworach, dyspersjach, emulsjach). Otrzymywanie niektórych polimerów wymaga jednak temperatury $>100^{\circ}\text{C}$, co utrudnia adaptację wspomnianych technik.

Tematyka rodnikowej polimeryzacji „pseudożyjącej” zdominowała treść doniesień (50 prezentacji ustnych i 86 plakatów) prezentowanych w ramach sekcji „Polimeryzacja rodnikowa” Kongresu IUPAC MACRO 2000, bowiem aż ok. 70% pozycji było poświęconych tym zagadnieniom. Poniżej według wprowadzonego uprzednio podziału metod chemicznej kontroli przebiegu polimeryzacji rodnikowej na trzy grupy przedstawiamy najważniejsze prace z omawianej tematyki.

METODA SFRP

Metoda ta wykorzystuje zdolność trwałych rodników nitroksylowych Y^{\bullet} do wiązania w sposób odwracalny rosnących makrorodników organicznych R^{\bullet}_n i formowania z nimi przejściowo niekatalizowanych alkoksylamin $\text{R}-\text{Y}$ (3).



Problem sprowadzał się początkowo do znalezienia odpowiedniego trwałego rodnika Y^{\bullet} gwarantującego odwracalność reakcji (3) w warunkach możliwych do zrealizowania. Wiązanie $\text{R}-\text{Y}$ powinno się wtedy rozrywać homolitycznie wyzwalając energię nieprzekraczającą 150 kJ/mol [3, 4]. Powyższe warunki spełniają rodniki typu aminylooksyloвого, których prekursorem był rodnik 2,2,6,6-tetrametylopiperodynylo-1-oksylowy (TEMPO) o wzorze (I):

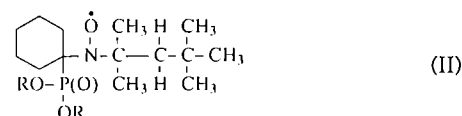


Układ złożony z typowego inicjatora polimeryzacji rodnikowej oraz TEMPO można obecnie uznać za klasyczny. TEMPO wymaga jednak użycia dodatkowego inicjatora tworzącego rodniki pierwotne. Dalsza innowacja, to opracowanie tzw. inicjatorów unimolekularnych, które są alkilowanymi pochodnymi TEMPO [5]. Wprowadzenie tego typu inicjatorów eliminuje problem odpowiedniego doboru stosunku inicjator dodatkowy:TEMPO. W ogólnym zapisie inicjator unimolekularny $\text{I}-\text{I}'$ rozpada się na rodnik nitrozylowy zakończający wzrost I'^{\bullet} i rodnik inicjujący I^{\bullet} , zawsze w stosunku 1:1.



Stosowanie inicjatorów unimolekularnych ogranicza występowanie reakcji ubocznych, a to z kolei ułatwia kontrolę przebiegu polimeryzacji. Do wad rodników zakończających wzrost I'^{\bullet} utworzonych z pochodnych TEMPO należy zaliczyć stosunkowo wysoką temperaturę wymaganą w reakcji, mianowicie $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ [6, 7], która dopiero w tym zakresie gwarantuje pożądaną odwracalność reakcji (3). Trzeba tym samym stosować odpowiednio wysokowrzące rozpuszczalniki, co wyklucza zastosowanie wody. Bardzo często kryteria polimeryzacji żyjącej były tu spełnione tylko w warunkach małych stopni przereagowania. Także liczba możliwych do wykorzystania monomerów zostaje ograniczona w wyniku konieczności rezygnacji z wody, co eliminuje jedną z zalet klasycznej polimeryzacji rodnikowej. Badano głównie takie monomery jak styren i akrylany lub metakrylany, przy czym okazało się, że w wymaganej wysokiej temperaturze styren ulega autoinicjacji termicznej [8]. Potwierdził to w swoim wystąpieniu na Kongresie Jones [9], wskazując na udowodnione tendencje styrenu do termicznej polimeryzacji wg mechanizmu Mayo także w małych stężeniach tego monomeru polimeryzowanego metodą SFRP.

Na możliwość prowadzenia polimeryzacji wg metody SFRP w temperaturze stosowanej powszechnie w klasycznej polimeryzacji rodnikowej wskazał Catala [10]. Jako rodników zakończających wzrost I'^{\bullet} użył on β -fosfonylowanych rodników nitrozylowych [m.in. o wzorze (II)].



gdzie: R — grupa etylowa, izopropylowa, cykloheksylova.

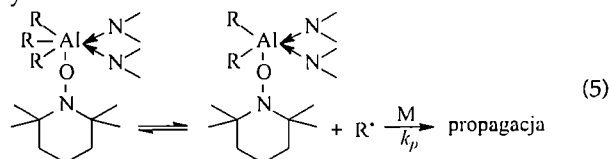
Rodniki te, także w nieobecności inicjujących rodników pierwotnych, zapewniały kontrolowaną polimeryzację styrenu.

Oryginalny wariant dwuetapowego otrzymywania kopolimerów blokowych typu poli(styrenosulfonian sodu-*b*-winylnaftalen) zaprezentowała Nowakowska [11]. Na pierwszym etapie polimeryzowano styrenosulfonian sodu wobec 4-hydroksy-TEMPO w roztworze glikol etylenowy/woda, aby następnie otrzymanego homopolimeru użyć w charakterze makroinicjatora do przyłączenia bloku winylnaftalenowego o założonej długości. Uzyskano w ten sposób amfifilowy, rozpuszczalny w wodzie kopolimer blokowy odznaczający się lepszymi właściwościami fotochemicznymi typu antenowego w porównaniu z odpowiednimi kopolimerami statystycznymi.

METODA ATRP

Metodzie ATRP, powstałej i intensywnie rozwijającej się w latach 90., poświęcono na Kongresie szczególnie dużo uwagi, jej pionierem był Matyjaszewski. Już nieco

wcześniej próbowano stabilizować makrorodniki za pomocą jonów metalicznych, zdolnych do formowania kompleksów z odpowiednimi ligandami na rosnącym końcu łańcucha [12, 13]. Wiadomo też było, że trialkilglin kompleksowany ligandami zawierającymi atomy O i N inicjuje polimeryzację rodnikową [14, 15], chociaż bez tzw. cech „żyjących”. Jak wykazali Matyjaszewski i współpracownicy [16–18], cechy żyjące można jej nadać po dodatkowej aktywacji układu za pomocą TEMPO. W tym przypadku kompleks sześciokrotnie skoordynowany przechodził w sposób odwracalny w kompleks skoordynowany pięciokrotnie, uwalniając jeden rodnik organiczny:



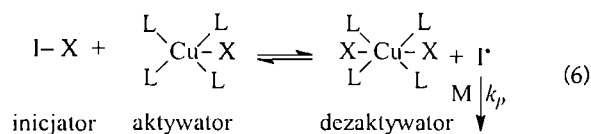
gdzie: R — $-\text{C}_2\text{H}_5$ lub $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

W tym przypadku nie oszczędza się TEMPO, gdyż wiązanie Al-O jest silniejsze od wiązania Al-C. Powyższy układ pozwolił na otrzymanie po raz pierwszy kopolimerów blokowych z udziałem octanu winylu.

Równolegle prowadzono prace, w których octany metali przejściowych (Cr, Co i Ni) kompleksowano 2,2'-dipirydyną [19]. Nie osiągnięto jednak oczekiwanych wyników, gdyż w układach inicjowanych nadtlenkiem benzoilu kompleksy te nie nadawały polimeryzacji cech żyjących. Lepsze rezultaty dostarczyły kompleksy Co(II) z dimetyloglioksymem, nazywane kobaltooksymami [20–22], gdzie stwierdzono odwracalne przenoszenie łańcucha.

Wymienione dotąd metody polimeryzacji wykorzystujące kompleksy metaloorganiczne były obciążone zbyt wieloma wadami, aby można było uznać ich efekty za zadawalające. Istotny postęp w tym zakresie dokonał się w ostatnich latach dzięki badaniom Matyjaszewskiego i współpracowników [23–29] w wyniku opracowania metody ATRP. Stworzona została solidna podstawa do szeroko zakrojonych prób coraz lepszej kontroli procesów polimeryzacji rodnikowej.

Metoda ATRP bardzo dobrze się nadaje do syntezy kopolimerów blokowych o różnej topologii i architekturze, przy czym w układzie polimeryzacyjnym występują cztery składowe: inicjator, aktywator, dezaktywator i makrorodniki M_n^\bullet rosnące dzięki obecnym cząsteczkom monomeru wg następującego mechanizmu:



gdzie: X — Br lub Cl, L — ligand (amina, przeważnie bipirydyna).

Dobrymi aktywatorami w tej metodzie są — oprócz Cu(I) — również kompleksy z centralnie umieszczonym atomem Fe(II).

Sawamoto i współpracownicy [30, 31] użyli do pseudożyjącej polimeryzacji rodnikowej MMA kompleksu Ni(II) z ligandami trifenylofosfinowymi, tj. $\text{X}_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ oraz perchlorowcowanego węglowodoru typu Cl_3CBr jako inicjatora. Układ ten wymagał jednak dodatkowego wspomaganie za pomocą triizopropylanu glinu $\text{Al}(\text{OiPr})_3$.

Jedną z zasadniczych zalet metody ATRP jest możliwość doboru inicjatorów różniących się budową i ciężarem cząsteczkowym oraz funkcyjnością. To właśnie inicjator stanowi klucz do formowania polimerów i kopolimerów o zadanej architekturze i topologii (np. polimerów grzebieniowych, dendrymerycznych i gwiazdzistych). Może on nawet zawierać hydrofilowe grupy funkcyjne gwarantujące jego rozpuszczalność w wodzie, co także dotyczy ligandów aminowych. Z drugiej jednak strony pojawienie się silnie polarnych grup funkcyjnych w inicjatorze może prowadzić (w wyniku wymiany ligandów z aktywatorem) do reakcji ubocznych. Komplikuje to prowadzenie polimeryzacji rodnikowej w roztworach wodnych.

Innym źródłem trudności jest silnie zwiększająca się w miarę wzrostu stopnia przereagowania lepkość, która może spowodować częściową dezaktywację inicjatora. Dlatego też, do roku 2000 ukazało się stosunkowo mało prac [32–38] traktujących o tym problemie, aczkolwiek istnieje silna tendencja przystosowania metody ATRP do polimeryzacji w emulsji, dyspersji, a także w roztworach wodnych.

Prezentowane na Kongresie prace koncentrowały się w dużej mierze na poszukiwaniu nowych aktywatorów. Sawamoto [39] opisał np. badania z zastosowaniem kompleksów z ligandami w postaci trifenylofosfiny, indenu lub cyklopentadienu oraz z Ru(III), Fe(II) i Ni(II) jako atomami centralnymi. Za pomocą tego typu katalizatorów semimetalocenowych udawało się w sposób kontrolowany polimeryzować monomery polarne (np. *N,N*-dimetyloakryloamid) chociaż nie w roztworze wodnym.

Acar [40] skupił się na zastąpieniu stosowanych powszechnie ligandów bipirydylowych lub pikoliloaminowych ligandami oligoetylenoiminowymi zawierającymi *N*-podstawione grupy heksylowe albo heksadecylowe; te pierwsze znacznie skuteczniej przyspieszały kontrolowaną polimeryzację styrenu w masie.

Ulepszoną wersję aktywatorów rutenowych stosowanych przez Sawamoto zaproponował Demoneceau [41], który do kompleksu $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ wprowadzał dodatkowy ligand, m.in. w postaci 4-izopropylotoluenu, uzyskując w ten sposób większą aktywność w polimeryzacji cykloolefin.

Natomiast Clavierier [42] przedstawił aktywatory w postaci makrocyclicznych kompleksów Co(II) i Fe(II) z ligandami aminowymi i tlenowymi w jednym kompleksie, nadające się do prowadzenia kontrolowanych procesów polimeryzacji rodnikowej w emulsji.

W wielu publikacjach uwagę skoncentrowano na inicjatorach specyficznych. Tak więc Klumperman [43]

przedstawił makroinicjatory zakończone grupą 2-bromoizomaślanową nadające się do formowania różnych kopolimerów, natomiast Hartenstein [44] opisał syntezę amfifilowych kopolimerów szczepionych z zastosowaniem α -bromoizomaślanu 2-hydroksyetylu jako hydrofilowego inicjatora. Z kolei Summers [45] kopolimeryzował styren z α -fenylostyrenem podstawionym trzeciorzędową aminą, stosując 1-(bromoetylo)benzen jako inicjator oraz miedziowy kompleks Matyjaszewskiego w charakterze aktywatora.

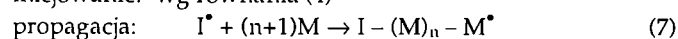
W dwóch prezentacjach plakatowych przedstawiono metodę ATRP zastosowaną do polimeryzacji w roztworach całkowicie wodnych. Malet [46] opisał kopolimeryzację metakrylanu 2-(*N*-morfolino)etylowego z glikolem oligooksyetylenowym zakończonym na jednym końcu grupą metylową, na drugim zaś funkcjonalizowanym za pomocą kwasu 2-bromo-2-metylopropionowego, pod wpływem kompleksu Cu(I)Br z bipyrydyną. Otrzymano w roztworze wodnym kopolimery o $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,2$.

Na uwagę zasługują również kopolimery monomerów akrylowych lub akrylanowych otrzymane w warunkach ATRP przez Bednarek, Biedronia i Kubisę [38, 47], gdzie jako makroinicjatora użyto glikolu polioksyetylenowego obustronnie funkcjonalizowanego kwasem 2-bromopropionowym oraz układu Cu(I)Br-(wodorozpuszczalna amina) jako aktywatora. Produktem był rozpuszczalny w wodzie kopolimer typu ABA z udziałem makroinicjatora, chociaż ok. 30% makroinicjatora uległo przy tym dezaktywacji i nie całkowicie wyeliminowana została rekombinacja makrorodników.

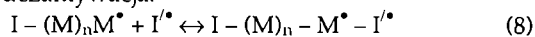
METODA RAFT

W pewnym sensie prekursorami obecnych systemów inicjujących rodnikową polimeryzację pseudożyjącą były „inifertery” (czyli związki stanowiące zarówno inicjator, jak i przenośnik łańcucha); jednym z pierwszych był sześciopodstawiony etan umieszczony na końcu makroinicjatora [48]. W podstawnikach fenyłowych energia wiązania C-C wynosi zaledwie 94 ± 9 kJ/mol [49], co ułatwia jego homolityczne rozerwanie pod wpływem ciepła. Według tej koncepcji uzyskuje się dwa różniące się trwałością rodniki. Można ją realizować za pomocą połączeń azowych [50, 51], ditiokarbaminianów [52–54], a także estrów Bartona. Oznaczając jako I^* rodnik bardziej trwały, etapy tej metody można w ogólnym zarysie przedstawić następująco:

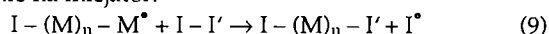
inicjowanie: wg równania (4)



odwrotna dezaktywacja:



przeniesienie na inicjator:



W metodzie tej podstawowa trudność polega na stworzeniu warunków zapewniających równowagę wszystkich powyższych etapów. Zwykle jeden z nich

dominuje, utrudniając tym samym spełnienie kryteriów polimeryzacji żyjącej; dlatego tak ważny jest dobór właściwego inifertera. Destarac [55] np. stwierdził, że stosując ditiokarbaminiany typu $RS(C=S)N(C_nH_{2n+1})$ można uzyskać lepszą kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji rodnikowej, jeśli także i przy węglu α łańcucha alifatycznego podstawiona zostanie grupa aromatyczna.

Najważniejsze doniesienie z tego zakresu zaprezentował Rizzardo [56], który stosując inifertery w postaci ditiioestrów, tritioestrów, ditiokarbaminianów i ksantogenianów — zawierających jako podstawnik grupę cyjanoizopropylową lub kumylową — otrzymał blokowy kopolimer typu AB i ABA, m.in. z udziałem bloków poliakryloamidowych oraz polioksyetylenowych. Liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe wahały się w przedziale $(4,7—129,5) \cdot 10^3$, a wartości $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ wynosiły 1,07—1,24. Otrzymano kopolimery blokowe o różnej topologii.

W celu uzyskania przemiennego kopolimeru styren/*N*-metylomaleimid o dużej sprężystości, Suwier i współpracownicy [57] zastosowali interesujący iniferter złożony z disulfidu tiuramu i tetrahydrofuranu. Polimeryzacja miała charakter pseudożyjąca, a otrzymany multiblokowy kopolimer ($M_n = 95\,000$) odznaczał się dobrą odpornością cieplną do temp. 395°C.

INNE METODY MODYFIKACJI PRZEBIEGU POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Zagadnienia dotyczące kontroli nad przebiegiem polimeryzacji rodnikowej (zwłaszcza metoda ATRP) wyraźnie zdominowały problematykę prezentowaną w ramach omawianej sekcji. Kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej poświęcone były także dwa referaty plenarne. W jednym z nich Hawker [58] przedstawił nowe inicjatory alkilooksyaminowe przewyższające zdecydowanie tradycyjne TEMPO i jego pochodne. Istota ich działania tkwi w obecności atomu wodoru przy węglu w położeniu α wobec grupy $NO:Ar-CH-O-N=$. Tego typu połączenia umożliwiają formowanie z odpowiednich prepolimerów makrocząsteczek o topologii gwiazdy. W drugim referacie Matyjaszewski przedstawił ogólny przegląd osiągnięć w dziedzinie procesów kontrolowanej polimeryzacji łańcuchowej [59]. Pokłosiem jego wystąpienia są trzy obszernie i szczegółowe artykuły w *Polimerach* [60–62]. Nie oznacza to, że nie przedstawiono innych koncepcji kontroli polireakcji rodnikowych, poza metodami SFRP, ATRP i RAFT.

Kamachi [63] np. opisał układ, w którym najpierw inicjuje się polimeryzację rodnikową określonego monomeru, a po pewnym czasie dodaje się akceptora elektronów zamieniającego makrorodniki w makrokationy. Do układu wprowadza się następny monomer ulegający polimeryzacji kationowej, co ostatecznie pozwala na uzyskiwanie kopolimerów blokowych. W takiej metodzie polegającej na polimeryzacji z transformacją rodnikowo/kationową (*Radical-Cation Transformation Polyme-*

rization, RCTP) stosuje się układ AIBN/Ph₂I⁺PF₆⁻. Podobną koncepcję zreferował Vairon [64].

Van Herk [65] opisał konstrukcję w pełni zautomatyzowanego reaktora z lampą stroboskopową (250 Hz) podającą pulsujące światło w ściśle określonych odstępach czasu. Za każdym razem część generowanych monorodników rekombinuje z rosnącymi makrorodnikami, reszta rozpoczyna od nowa kolejny etap propagacji. W ten sposób wszystkie łańcuchy osiągają w przybliżeniu jednakową długość, co umożliwia kontrolę ciężarów cząsteczkowych.

Metody pulsacyjne są obecnie powszechnie wykorzystywane do bardziej precyzyjnego — niż było to możliwe za pomocą rotującego dysku — wyznaczania wartości kinetycznych parametrów procesów polimeryzacji rodnikowej. Znalazło to swój wyraz w niektórych doniesieniach kongresowych [66, 67].

Należy zwrócić uwagę na fakt, że tylko jedno wystąpienie poświęcono polimeryzacji rodnikowej z udziałem fullereń. Przedstawił je Ford [68] stwierdzając, że C₆₀ nie jest inhibitorem polimeryzacji rodnikowej i wbudowuje się w łańcuchy polistyrenu lub PMMA z różnymi udziałami zależnymi od warunków reakcji; C₆₀ wyłapuje rodniki pierwotne tylko częściowo.

Poza wymienionymi już wadami klasycznej polimeryzacji rodnikowej, jej słabą stroną są także trudności w uzyskiwaniu polimerów taktycznych. Interesującą pracę z tej dziedziny zreferował Yamamoto [69]. Na podstawie transestryfikacji octanu winylu, otrzymania estrów winylowych różniących się długością łańcuchów bocznych oraz ich następnej polimeryzacji stwierdził on po dokonanej hydrolizie polimerów, że stopień syndiotaktyczności podstawnika estrowego wzrastał z objętością tego podstawnika w prekursorze. Z drugiej strony Okamoto [70] wykazał, że polimeryzując octan winylu we fluorowanym alkoholu (CF₃)₃C-OH w temp. -78°C otrzymuje się 72% diad syndiotaktycznych.

Na Kongresie nie podjęto w ogóle problemu metod fizycznej kontroli polimeryzacji rodnikowej polegających m.in. na zamykaniu makrorodników w micelach [71—73], klatratkach itp.

Wśród 86 doniesień referatowych i plakatowych prezentowanych na Kongresie IUPAC MACRO 2000 znalazły się też prace o charakterze przyczynkowym, co jest normalne. W sumie jednak przedstawione tam materiały dokumentują olbrzymi postęp, jaki dokonał się w ostatnich latach w tym jakże ważnym dla praktyki obszarze wiedzy polimerowej, którym jest niewątpliwie polimeryzacja rodnikowa.

LITERATURA

- [1] Colombani D.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 1649. [2] Szwarc M.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1992, **13**, 141. [3] Kazmaier P. M., Moffat K. A., Georges M. K., Vergin R. P. N., Hamer G. K.: *Macromolecules* 1995, **28**, 1841. [4] Gaynor S., Greszta D., Shigemoto T., Mardare D., Matyjaszewski K.: *Polymer Prepr.* 1994, **32**, 675. [5] Davenport W., Michalak L., Malstrom E., Mate M., Kurdi B., Hawker C. J., Barclay G. G., Sinta R.: *Macromolecules* 1997, **30**, 1929. [6] Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K.: *Macromolecules* 1993, **26**, 2987. [7] Georges M. K., Hamer G. K.: *Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng.* 1993, **69**, 305. [8] Hawker C. J., Michalak L., Halmstrom E., Davenport W., Mata M., Sinta R.: *Polym. Prepr.* 1997, **38**, 727. [9] Jones R. G., Parker J., Holder S. J.: „Book of Abstracts”, Vol. 1, IUPAC MACRO 2000, Warszawa 2000, str. 183. [10] Catala J.-M., Jousset S.: *ibid*, str. 192. [11] Nowakowska M., Zapotoczny S., Karewicz A.: *ibid*, str. 189. [12] Garina E. S., Olenin A. V., Zubov P. V., Kuchanov S. I., Povolotskaja E. S., Kabanov V. A.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1978, **16**, 2199. [13] Lee M., Utsumi K., Minoura Y.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1979, **75**, 1821. [14] Davis A. G., Florjańczyk Z., Luszyk J., Luszyk Z.: *J. Organomet. Chem.* 1982, **229**, 215. [15] Mardare D., Matyjaszewski K.: *Polym. Prepr.* 1993, **34**, 566. [16] Mardare D., Matyjaszewski K.: *Polym. Prepr.* 1993, **34**, 325. [17] Mardare D., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1994, **27**, 645. [18] Mardare D., Matyjaszewski K., Coca S.: *Macromol. Rapid Commun.* 1994, **15**, 37. [19] Gaynor S., Greszta S., Mardare D., Teodorescu M., Matyjaszewski K.: *J. Macromol. Chem.* 1994, **A31**, 1561. [20] Burczyk F., O'Driscoll K. F., Rempel G. F.: *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 1984, **22**, 3255. [21] Harwood H. J., Arvanitopoulos L. D., King B. M., Huang C.-Y.: *Polymer Prepr.* 1997, **38**, 752. [22] Arvanitopoulos L. D., Grenel M. P., Harwood H. J.: *Polymer Prepr.* 1994, **35**, 459. [23] Wang J. S., Matyjaszewski K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 5614. [24] Wang J. S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1995, **28**, 757. [25] Wang J. S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1995, **28**, 7901. [26] Gaynor S. G., Matyjaszewski K.: *Polymer Prepr.* 1997, **38**, 758. [27] Coca S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2808. [28] Kajiwarra A., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 3489. [29] Matyjaszewski K.: „Controlled Radical Polymerization”, ACS Symposium Series; American Chemical Society, Waszyngton, DC 1998, Vol. 685. [30] Sawamoto M., Kamigaito M.: *Polymer Prepr.* 1997, **38**, 740. [31] Uegaki H., Kotani Y., Sawamoto M., Higashimura T.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2249. [32] Granel G., Dubois P., Jerome R., Teyssie P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 8576. [33] Makino T., Tokunaga E., Hogen-Esch T. E.: *Polymer Prepr.* 1998, **39**, 288. [34] Gaynor S. G., Qui J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5951. [35] Huang X., Wirth M. J.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1694. [36] Teodorescu M., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4826. [37] Rademacher J. T., Baum M., Pallac M. C., Brittain W. J., Simonsick W. J. Jr.: *Macromolecules* 2000, **33**, 284. [38] Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Polimery* 2000, **45**, 664. [39] Sawamoto M., Kamigaito M.: „Book of Abstracts”, Vol. 1, IUPAC MACRO 2000, Warszawa 2000, str. 177. [40] Acar M. H., Bicak N.: *ibid*, str. 175.

- [41] Demonceau A., Simal F., Noels A. F.: *ibid*, str. 180. [42] Forster D., Kanagasabapathy S., Christie D., Guyot A., Claverier J.: *ibid*, str. 179. [43] Klumperman B.: *ibid*, str. 182. [44] Hartenstein M., Müller A. H. E.: *ibid*, str. 178. [45] Summers G. J., Ndawuni M. P., Sumers C. A.: *ibid*, str. 188. [46] Malet F. L. G., Billingham N. C., Armes S. P.: *ibid*, str. 218. [47] Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *ibid*, str. 225. [48] Ruckhardt C.: *Top. Curr. Chem.* 1988, **88**, 1. [49] Braun D., Skrzek T., Steinhauer-Beiber S., Tretner H.: *Makromol. Chem.* 1995, **196**, 573. [50] Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A.: *Polym. Bull.* 1982, **7**, 45. [51] Otsu T., Kuriyama A.: *Polym. Bull.* 1984, **11**, 183. [52] Otsu T., Matsunaga T., Kuriyama A., Yoshioka M.: *Eur. Polym. J.* 1989, **25**, 643. [53] Otsu T., Yoshioka M., Tanaka T.: *Eur. Polym. J.* 1992, **28**, 1325. [54] Eudo K., Muratsa K., Otsu T.: *Macromolecules* 1992, **25**, 554. [55] Destarac M., Charmot D., Franek X., Zard S.: „Book of Abstracts”, Vol. 1, IUPAC MACRO 2000, Warszawa 2000, str. 170. [56] Rizzardo E., Chiefari J., Maydunne R. T. A., Moad G., Thang S. H.: *ibid*, str. 169. [57] Suwier D. R., Teerenstra M. N., Vanhaecht B., Koning C. E.: *ibid*, str. 249. [58] Hawker C. J., Harth E., Benoit D., Bosman T.: *ibid*, str. 12. [59] Matyjaszewski K.: *ibid*, str. 16. [60] Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K.: *Polimery* 2001, **46**, 453. [61] Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K.: *Polimery* 2001, **46**, 575. [62] Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K.: *Polimery* 2001, **46**, 663. [63] Hashidzume A., Kurokawa M., Morishima M., Guo H.-Q., Kamachi M.: „Book of Abstracts”, Vol. 1, IUPAC MACRO 2000, Warszawa 2000, str. 184. [64] Vairon J. P., Couvreur L., Piteau G., Tonge M., Coution B., Charleux B.: *ibid*, str. 168. [65] Van Herk A. M.: *ibid*, str. 165. [66] Nikitin A., Evseev A. V.: *ibid*, str. 166. [67] Lacin J., Beuermann S., Bubavk M.: *ibid*, str. 202. [68] Ford W. T., Nishioka T., Mourey T. H., Guldi D., Graham T., McClenskey S., Kahol P.: *ibid*, str. 164. [69] Yamamoto T., Kojima T., Mukaigawa Y., Sugimoto M., Yusa S., Kawatsuki N., Kamachi M.: *ibid*, str. 194. [70] Okamoto Y., Nakano T., Isobe Y., Yamada K., Nagara Y.: *ibid*, str. 191. [71] Mikulasova D., Horic K.: *Makromol. Chem.* 1975, **175**, 2091. [72] Bigdeli E., Lenz R. W., Oster B., Lundberg R. D.: *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 1978, **16**, 469. [73] Farina M., Silvestro G. D.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 842.

Otrzymano 10 IX 2001 r.