

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PIOTR KRÓL^{*)}, PAWEŁ CHMIELARZ

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Przegląd najważniejszych metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej

Cz. II. CRP Z PRZENIESIENIEM ATOMU (ATRP) I PRZEMYSŁOWE WYKORZYSTANIE PROCESU^{**)}

Streszczenie — W pierwszej części dwuczęściowej publikacji scharakteryzowano metody SFRP i RAFT [1], natomiast w poniższej drugiej części szczegółowo opisano nowe metody modyfikacji inicjowania, aktywacji i dezaktywacji ATRP, włączając w to inicjatory do ciągłej regeneracji aktywatora (ICAR), aktywatory regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET) oraz aktywatory tworzone w wyniku przeniesienia elektronu (AGET). Jak wynika z przedstawionych danych literaturowych, w ostatnich latach w obszarze każdej z tych metod nastąpił wyraźny postęp umożliwiający syntezę polimerów o kontrolowanych dużych i małych ciężarach cząsteczkowych, funkcjonalizację różnymi grupami końcowymi i wytwarzanie polimerów o nietypowej dotąd topologii (nanorurki, cząstki *core-shell*) oraz kopolimerów blokowych.

Słowa kluczowe: polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, metody, mechanizm, zastosowania przemysłowe.

REVIEW OF THE MOST IMPORTANT METHODS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION (CRP). Part II. CRP WITH ATOM TRANSFER AND ITS INDUSTRIAL APPLICATIONS

Summary — This article is the second of a two-part series on controlled radical polymerization and is a continuation of the first part, which focused on the characterization of SFRP and RAFT methods [1]. A detailed description of novel modification methods of initiation, activation and deactivation in ATRP. New developments on the application of initiators for continuous activation regeneration (ICAR), activators generated as a result of electron transfer (AGET) as well as the regeneration of activators by the electron transfer mechanism (ARGET) are hereby presented. An analysis of the data presented in the literature has led to the conclusion, that in the recent years there has been a pronounced development in each of these methods enabling the synthesis of controlled

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: pkrol@prz.edu.pl

^{**)} Cz. I — patrz „Polimery” 2011, 56, nr 5.

polymers of high and low molecular weight, functionalized with various terminal groups, possessing unique topology (nanotubes, core-shell particles) or block copolymers.

Keywords: radical polymerization with atom transfer, methods, mechanism, industrial applications.

WYKAZ NIEKTÓRYCH STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- AGET (*activators generated by electron transfer*) – generowanie aktywatorów przez przeniesienie elektronu
- ARGET (*activators regenerated by electron transfer*) – regenerowanie aktywatorów przez przeniesienie elektronu
- ATRP (*atom transfer radical polymerization*) – polimerizacja rodnikowa z przeniesieniem atomu
- DI (*dispersity*) – dyspersyjność
- DP (*degree of polymerization*) – stopień polimerizacji
- EBIB (ethyl 2-bromoisobutyrate) – 2-bromoizobutan etylu
- HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) – metakrylan 2-hydroksyetylu
- ICAR (*initiation for continuous activators regeneration*) – inicjowanie z ciągłą regeneracją aktywatora
- MADIX (*macromolecular design by interchange of xanthanes*) – projektowanie makromolekularne na drodze wymiany ksantogenianów
- MWD (*molecular weight distribution*) – rozkład ciężarów cząsteczkowych
- NI ATRP (*normal ATRP*) – normalna ATRP
- NMP (*nitroxide-mediated radical polymerization*) – polimerizacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi
- PEGMA [poly(ethylene glycol)monomethacrylate] – monometakrylan glikolu polietylenowego
- PMDETA (*N,N,N,N',N''-pentamethyldiethylenetriamine*) – *N,N,N,N',N''-pentametylodietylenotriamina*
- RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) – polimerizacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha
- SFRP (*stable free radical polymerization*) – polimerizacja z trwałym wolnym rodnikiem
- SI-ATRP (*surface-initiated ATRP*) – powierzchniowo inicjowana ATRP
- SR ATRP (*reverse ATRP*) – odwracalna ATRP
- SR&NI (*reverse and normal initiation*) – jednocześnie odwracalne i normalne inicjowanie
- TBAF (2,6-di-*tert*-butylphenol) – 2,6-di-*tert*-butylofenol
- TFEMA (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) – metakrylan 2,2,2-trifluoroetylu

W pierwszej części niniejszej dwuczęściowej publikacji przedstawiliśmy metody SFRP i RAFT, ze szczególnym uwzględnieniem selekcji właściwego modyfikatora w postaci trwałego rodnika nitroksylowego (SFRP) oraz doboru przenośnika łańcucha (RAFT) [1]. Niniejsza dru-

ga część została natomiast poświęcona szczegółowemu opisowi metody polimerizacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) i jej odmianom a także przykładom ich zastosowania. Warto w tym miejscu podkreślić, że twórca metody ATRP prof. Krzysztof Matyjaszewski został w bieżącym roku uhonorowany nagrodą Wolfa z dziedziny chemii (por. *Polimery* 2011, nr 3, informacja na okładce).

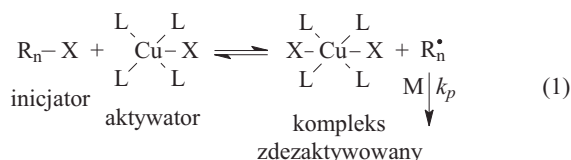
PODSTAWY METODY ATRP I NAJWAŻNIEJSZE WARIANTY JEJ REALIZACJI

Technika ATRP stanowi jedną z najważniejszych metod kontrolowanej polimerizacji rodnikowej (CRP) wykorzystywanych do syntezy różnych typów polimerów [2]. Schemat kinetyczny wariantu ATRP jest identyczny jak w przypadku SFRP, istnieją tu jednak znacznie większe możliwości optymalizowania układu katalitycznego. Można bowiem dobrać rodzaj katalizatora (zarówno metalu, jak i fluorowca) oraz aminy odgrywającej rolę liganda w kompleksowych układach katalitycznych, a także ich stężenia w taki sposób, aby uzyskiwać optymalne warunki polimerizacji określonego monomeru. Tym niemniej, również i tu występują graniczne wartości ciężarów cząsteczkowych, po których przekroczeniu udział nieodwracalnego zakończenia łańcucha staje się ważny [3].

Istota metody ATRP polega na spowolnieniu wzrostu łańcucha i przedłużeniu czasu jego życia z ok. 1 sekundy do kilku godzin dzięki zastosowaniu katalizatora, który zapewnia wytworzenie stanu równowagi pomiędzy zdolnym do propagacji polimerem aktywnym a polimerem nieaktywnym – rodnik na końcu takiego łańcucha występuje w równowadze z nieaktywnym centrum znajdującym się w tzw. stanie uśpienia. Katalizatory przyspieszają przy tym proces wymiany pomiędzy aktywnymi i „śpiącymi” łańcuchami. Za sprawą szybkiego zainicjowania polimerizacji, wszystkie łańcuchy rosną równocześnie. Dzięki kontrolowanemu przebiegowi polimerizacji łańcuchowej można uzyskiwać polimery o dużym ciężarze cząsteczkowym i wąskiej *DI* [4].

W układzie polimerizacyjnym ATRP występują cztery zasadnicze reagenty: inicjator, aktywator, kompleks zdezaktywowany i makrorodniki R^{\bullet}_n , rosnące dzięki przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru [równanie (1)] [5].

Jako metale centralne w kompleksach katalitycznych (inicjator + aktywator) w metodzie ATRP stosuje się metale przejściowe, np. Cu(I), Ni(II) lub Ru(II). Kompleksy takie powinny działać w wyniku procesu przeniesienia jednego elektronu i nie mogą w znacznym stopniu uczes-



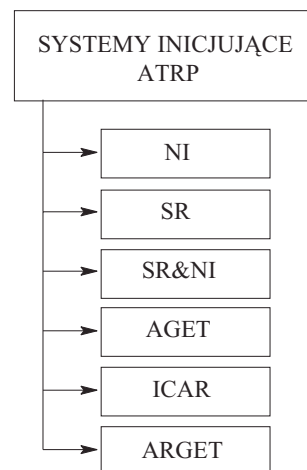
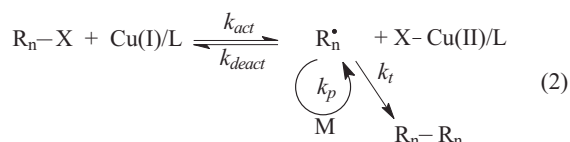
gdzie: X = Br lub Cl, L — ligand

tniczyć w reakcji tworzenia innych związków metaloorganicznych [6]. Rolę ligandu pełni natomiast trifenylofosfina w przypadku Ni i Ru, lub 2,2'-bipyrydyna i jej pochodne w przypadku halogenków miedzi [7]. Kompleks metalu przejściowego na najniższym stopniu utlenienia (CuBr/ligand) aktywuje łańcuch polimeru zakończony halogenkiem, tworząc rodnik i zdezaktywowany kompleks katalizatora na wyższym stopniu utlenienia (CuBr₂/ligand). Ligand odgrywa istotną rolę w kreowaniu reaktywności kompleksu katalizatora w odniesieniu do różnych monomerów, jak również wpływa na jego rozpuszczalność w środowisku reakcji [8].

Najczęściej stosowanymi inicjatorami w metodzie ATRP są halogenki alkilowe (R_n-X) i to ich początkowe stężenie przede wszystkim decyduje o szybkości polimeryzacji. Aby uzyskać pożądane polimery o wąskiej *DI*, atom fluorowca X musi szybko i selektywnie migrować między rosnącym łańcuchem a kompleksem metalu przejściowego. W dotychczas opublikowanych pracach najlepszą kontrolę ciężaru cząsteczkowego uzyskano stosując inicjatory zawierające brom i chlor, a jod dał dobre wyniki w polimeryzacji akrylanów i styrenu w przypadku katalizatora obejmującego miedź oraz ruten lub ren. Fluoru nie należy natomiast używać, ponieważ silne wiązanie C-F nie może być rozerwane homolitycznie.

Niektóre pseudohalogenki, takie jak tiocyjaniany (R-SCN) i tiokarbaminiany [R-O-S(O)₂-NH₂], są także skuteczne w polimeryzacji akrylanów i styrenu. Jako inicjatory ATRP są również stosowane związki zawierające kilka atomów chloru, np. CCl₄ i CHCl₃, oraz związki ze słabym wiązaniem, takim jak S-X. Gdy fragment inicjujący jest połączony z makrocząsteczką, mówimy o makroinicjatorach, które znajdują zastosowanie w syntezie kopolimerów blokowych lub szczepionych. Zamiast rozpadu homolitycznego może również nastąpić heterolityczny podział wiązania R_n-X. W takim przypadku traci się jednak kontrolę nad polimeryzacją ze względu na wielość reakcji ubocznych [9]. Schemat A przedstawia systemy inicjujące ATRP.

Normalny (NI) system inicjujący ATRP składa się z halogenku alkilowego jako inicjatora i metalu przejściowego na najniższym stopniu utlenienia jako katalizatora [9]; jego działanie przedstawia równanie (2):

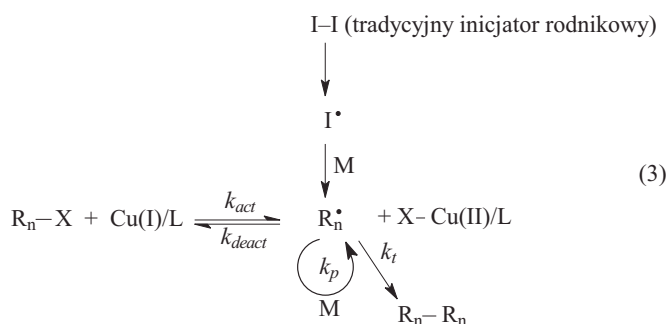


Schemat A. Systemy inicjujące ATRP
Scheme A. Initiation systems in ATRP

W procesie tym, kompleks metalu przejściowego na niskim stopniu utlenienia — np. Cu(I)/ligand (L) — wprowadza się bezpośrednio do układu reakcyjnego i pełni on rolę aktywatora, który reaguje odwracalnie z postaciami nieaktywnymi R_n-X (R_n — rosnący łańcuch polimeru, X — atom fluorowca) tworząc kompleks zdezaktywowany X-Cu(II)/L i aktywny rodnik R_n[•]. Rodnik ten może dalej ulegać propagacji (ze stałą szybkości *k_p*) przyłączając monomer (M) i następnej szybkiej dezaktywacji w reakcji z X-Cu(II)/L z odtworzeniem Cu(I)/L oraz powstawaniem wydłużonego już łańcucha polimeru, zakończonego fluorowcem [10]. W równaniu (2) uwzględniono też proces zakańczania łańcucha na drodze rekombinacji ze stałą szybkości *k_t*.

Stwierdzono, że metoda NI ATRP sprawdza się dobrze w systemach niewrażliwych na powietrze [11], które trudno jest usuwać w warunkach prowadzenia reakcji w dużej skali w środowisku wodnym, co może prowadzić do nieodwracalnego utlenienia i utraty aktywatora ATRP [6]. W celu przezwyciężenia tych trudności, Wang i Matyjaszewski zaproponowali metodę odwracalnej ATRP (SR ATRP) jako alternatywę dla NI ATRP [12].

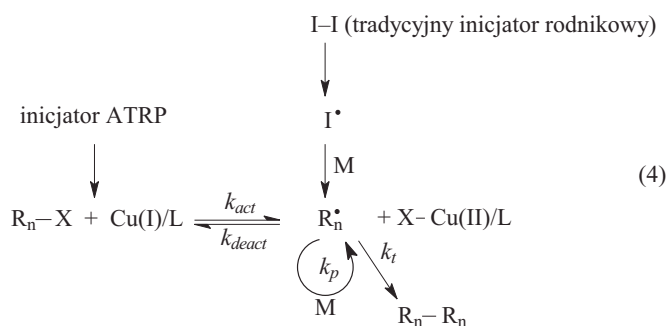
SR ATRP jest praktycznym sposobem uniknięcia problemów utlenienia [6], a jej istotę przedstawia równanie (3):



Do układu reakcyjnego dodawany jest prekursor katalizatora zawierający odporną na utlenianie Cu(II) [11],

np. trifluorometanosulfonian miedzi(II) $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ [13]. Monomery takie jak styren, metakrylan metylu i akrylan metylu z powodzeniem polimeryzowano metodą odwracalną ATRP, wykorzystującą typowe inicjatory rodnikowe takie jak nadtlenek benzoilu (NB) i 2,2'-azobutyronitryl (AIBN). Jednak wspomniane inicjatory nie mogą podlegać odwracalnej dezaktywacji i z tego powodu stężenie pierwotnych rodników jest bardzo znaczne, nawet w obecności silnych dezaktywatorów, takich jak CuCl_2 , w szczególności na wczesnym etapie polimeryzacji. W celu przewyciężenia tej trudności, typowe inicjatory zastąpiono związkami stanowiącymi zarówno inicjator, jako czynnik rozwijający i/lub zakańczający łańcuch (iniferter) [2]. Jednak metodą SR ATRP nie można otrzymać kopolimerów blokowych [6].

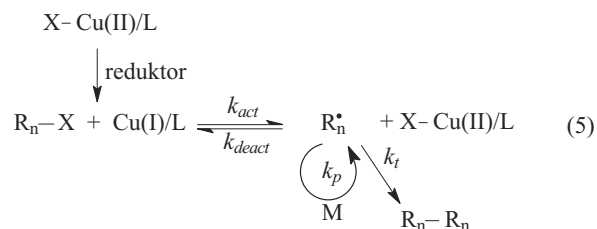
Te problemy rozwiązano stosując proces jednoczesnego odwracalnego i normalnego inicjowania (SR&NI) w masie, zgodnie z którym inicjatory ATRP (halogenki alkilowe albo makroinicjatory zakończone fluorowcem) są wprowadzane do reakcji razem z tradycyjnymi inicjatorami, co obrazuje równanie (4) [11]:



Rodniki pierwotne I^\bullet tworzone przez AIBN są następnie dezaktywowane stabilną solą Cu(II) , tworzącą postać Cu(I) i „halogonowane” łańcuchy $\text{R}_n\text{-X}$ [5]. Cu(I) może wówczas ponownie reaktywować makroinicjator halogenuku alkilu i jednocześnie uczestniczyć w normalnej polimeryzacji ATRP [9]. Oba czynniki (inicjator ATRP i rodnikowy inicjator termiczny) przyczyniają się do równowagi w ATRP, dlatego ilość tych katalizatorów można drastycznie zmniejszyć, co umożliwi już syntezę kopolimerów blokowych, mimo że pewna ilość homopolimeru będzie powstawała zawsze. Metoda inicjowania SR&NI w ATRP stanowi sposób na zmniejszenie stężenia katalizatora bez ograniczania stopnia kontroli nad przebiegiem polimeryzacji [11]. Oprócz polimeryzacji w masie i roztworze, opisywaną metodę można stosować w emulsji i mikroemulsji [6].

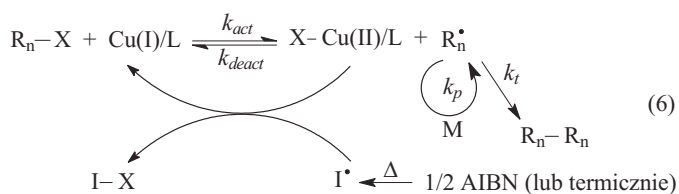
Ograniczeniem metody SR&NI ATRP jest niezdolność do syntezy czystych kopolimerów blokowych [6]. Aby przewyciężyć tę wadę i wytworzyć kopolimer blokowy bez śladu homopolimeru, zastosowano proces inicjowania, w którym aktywatory są tworzone przez przeniesienie elektronu (AGET). Zamiast tradycyjnego inicjatora rodnikowego, do reakcji z kompleksem Cu(II) użyto tu reduktora, w celu uzyskania aktywatora bez udziału

organicznych rodników lub uniknięcia powstawania produktów reakcji, które mogłyby inicjować nowe, niepożądane łańcuchy, co ilustruje równanie (5):



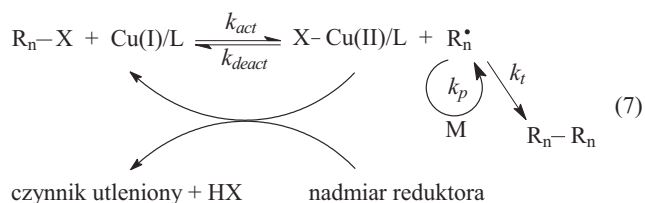
Dzięki temu, że w metodzie AGET ATRP nie wprowadza się inicjatorów rodnikowych, nie powstaje tu jakikolwiek homopolimer, a uzyskuje się wyłącznie kopolimer blokowy. Inną ważną cechą tej metody inicjowania stanowi fakt, że szybkość polimeryzacji może być bezpośrednio kontrolowana ilością dodawanego reduktora, co wpływa na stosunek Cu(I):Cu(II) . Kluczowy jest tu wybór reduktora, który powinien szybko reagować z kompleksem Cu(II) bez wprowadzania nowych rodników do układu reakcyjnego [11]. Jako reduktory stosuje się 2-etyloheksanian cyny(II), Cu(0) , hydrazynę lub kwas askorbinowy, które to związki reagują z prekursorem Cu(II)/L , aby utworzyć aktywny katalizator Cu(I)/L [10]. Metoda AGET ATRP okazała się przydatna w środowisku wodnym i w mikroemulsji [6].

Według kolejnej odmiany ATRP znanej jako ICAR stosuje się układy inicjujące z ciągłą regeneracją aktywatora. Wolne rodniki są tu stale wytwarzane przez tradycyjne inicjatory rodnikowe (np. AIBN), a reakcji tej towarzyszy ciągła redukcja i utlenianie związku Cu zgodnie z równaniem (6):



Kinetyka procesu ICAR jest podobna do kinetyki RAFT, gdzie przenośnik łańcucha stosuje się do odwracalnego przeniesienia nietrwałej grupy końcowej ditioesteru w rosnących łańcuchach [6].

Wytwarzanie kopolimerów blokowych zrealizowano natomiast z powodzeniem za pomocą aktywatorów regenerowanych w mechanizmie wykorzystującym przeniesienie elektronu (ARGET) [6]. Ideą odmiany ARGET



metody ATRP przedstawia równanie (7). Wykorzystuje się tu nadmiar reduktora (w stosunku do inicjatora) w celu znacznego zmniejszenia stężenia katalizatora [11]. Związek Cu(II) jest redukowany do Cu(I), dostarczając wystarczająco duży nadmiar reduktora w postaci kompleksu Cu(II) [6].

Odmiany SR&NI i AGET metody ATRP są używane do szybkiego tworzenia aktywatora Cu(I) ze stabilnego prekursora katalizatora Cu(II).

Odmiany ICAR i ARGET różnią się od SR&NI i AGET głównie stosunkiem katalizatora do reduktora i tym, że przebiega tu ciągła regeneracja Cu(I) podczas reakcji oraz że potrzebne są w nich jedynie małe ilości katalizatora polimeryzacji. Niektóre reakcje uboczne między katalizatorem a końcem łańcucha mogą wpływać na ciężary cząsteczkowe polimeru, natomiast funkcyjność końcowa łańcucha jest tu zminimalizowana. Inne reakcje uboczne, które mogą wpłynąć na wydajność katalizatora (dysocjacja kompleksu w warunkach małych stężeń), tworzą jednak nowe problemy wymagające jeszcze rozwiązania. Odmiana ICAR ma kilka zalet w stosunku do odmian ARGET, mianowicie umożliwia m.in. szerszy wybór ligandów i pozwala na używanie ligandów w mniejszych stężeniach, ponieważ nie biorą one udziału w kompleksowaniu z nadmiarem reduktora. Z drugiej zaś strony, reduktory stosowane w odmianie ARGET nie wytwarzają nowych łańcuchów, czyniąc metodę tę bardziej użyteczną do syntezy kopolimerów blokowych [6].

Szybkość polimeryzacji (R_p) ATRP opisuje równanie (8) [14]:

$$R_p = \frac{k_p K_{ATRP} [M][R_n - X][Cu(I)/L]}{[X - Cu(II)/L]} \quad (8)$$

gdzie: $[M]$ — stężenie chwilowe monomeru M , k_p — stała szybkości propagacji, K_{ATRP} — stała równowagi procesu ATRP zobrazowanego równaniem (2), $[R_n - X]$ — stężenie chwilowe łańcuchów w postaci nieaktywnej zakończonych halogenkami, $[Cu(I)/L]$ — stężenie chwilowe aktywującego kompleksu: metal przejściowy-ligand, $[X - Cu(II)/L]$ — stężenie chwilowe dezaktywującego kompleksu: metal przejściowy-ligand.

Szybkość reakcji typu ATRP, zgodnie z równaniem (8) zależy więc m.in. od stosunku stężeń kompleksów $[Cu(I)/L]:[X - Cu(II)/L]$ i stałej równowagi K_{ATRP} [6]. Ta ostatnia wartość stopniowo maleje wraz z długością tworzącego się łańcucha polimeru [7], a gdy staje się zbyt mała proces ATRP przebiega powoli. Natomiast zbyt duża wartość K_{ATRP} powoduje duży udział reakcji zakańczania wynikający z nadmiernego stężenia reaktywnych rodników. Każdy monomer charakteryzuje się również swoją własną stałą szybkością wzrostu rodników. Dlatego też, w przypadku niektórych monomerów kontrola przebiegu polimeryzacji zależy od wartości zarówno k_p , jak i K_{ATRP} . Ponieważ ATRP jest procesem katalitycznym, na wartość K_{ATRP} wpływa również ilość i reaktywność katalizatora wprowadzonego w postaci kompleksu metalu przejściowego. Najważniejsza rola inicjatora polega na uwarunkowaniu ilości rosnących łańcuchów polimeru. Gdy inicjowanie jest zbyt szybkie, wówczas reakcje prze-

niesienia i zakańczania są nieistotne, liczba rosnących łańcuchów staje się bowiem stała i zależy tylko od początkowego stężenia inicjatora [9].

W przypadku ATRP prowadzonej w masie i rozpuszczalniku, gdy stosuje się inicjatory w postaci halogenku alkilowego, teoretyczne stopnie polimeryzacji i wartość dyspersyjności (10) są, odpowiednio, równaniami (9) i (10) [14]:

$$DP = \frac{[M]_0 - [M]}{[R_n - X]_0} \quad (9)$$

$$DI = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{[R_n - X]_0 k_p}{k_{deact} [X - Cu(II)/L]} \right) \left(\frac{2}{Konw. - 1} \right) \quad (10)$$

gdzie: $[M]$ — stężenie chwilowe monomeru M , $[M]_0$ — stężenie początkowe monomeru, $[R_n - X]_0$ — stężenie początkowe łańcuchów w postaci nieaktywnej zakończonych halogenkami, k_p — stała szybkości wzrostu, k_{deact} — stała szybkości dezaktywacji, $[X - Cu(II)/L]$ — stężenie chwilowe dezaktywującego kompleksu metal przejściowy-ligand, $Konw.$ — konwersja monomeru.

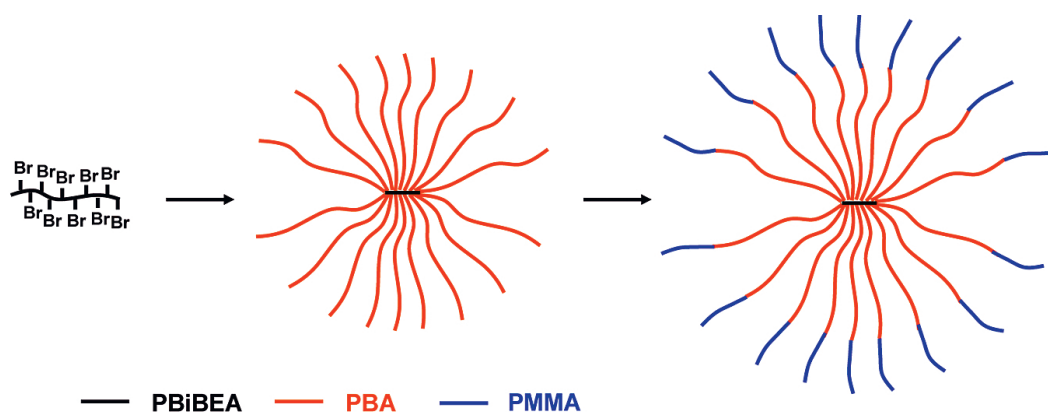
Wartość DP jest więc odwrotnie proporcjonalna do początkowego stężenia inicjatora, natomiast DI zmniejsza się z konwersją, przy czym zależy od stosunku szybkości reakcji wzrostu i dezaktywacji [9].

Metoda ATRP ma liczne istotne zalety, mianowicie:

- brak konieczności stosowania idealnie czystego środowiska reakcji [4],
- wymaga niewielkich ilości kompleksów metali przejściowych,
- wiele spośród stosowanych inicjatorów jest ogólnie dostępnych (w tym także systemy wielofunkcyjne i hybrydowe),
- daje możliwość polimeryzowania bardzo różnorodnych monomerów,
- umożliwia stosunkowo prostą funkcjonalizację końców łańcuchów [6],
- można ją prowadzić w umiarkowanej temperaturze [6, 8],
- wariant w postaci kopolimeryzacji blokowej można realizować w dowolnym porządku, co nie jest możliwe w przypadku innych metod CRP [9].

Ponadto, jedną z zasadniczych zalet metody ATRP jest możliwość doboru inicjatorów różniących się budową i ciężarem cząsteczkowym oraz funkcyjnością, a to właśnie inicjator stanowi klucz do formowania polimerów i kopolimerów o pożądanej architekturze i topologii. Może on nawet zawierać hydrofilowe grupy funkcyjne gwarantujące jego rozpuszczalność w wodzie, a dotyczy to zwłaszcza ligandów aminowych [5]. Natomiast pewne ograniczenie ATRP stanowi fakt, że kompleks metalu przejściowego musi być często usunięty z produktu [6].

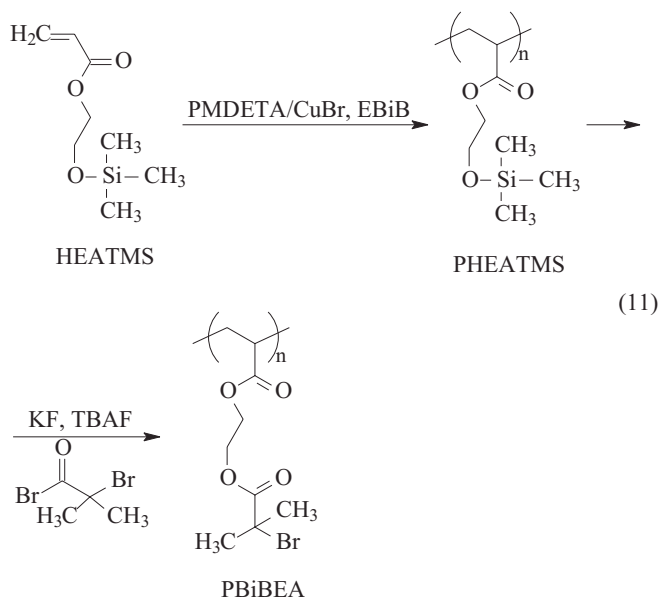
Stosując metodę ATRP można m.in. otrzymywać nanocząstki, a także amfifilowe kopolimery blokowe, syndiotaktyczne kopolimery szczepione, kopolimery w kształcie gwiazdy, polimery dendrytyczne oraz nieznane do tej pory elektroaktywne nanocząstki [15].



Rys. 1. Wieloramienny gwiazdzisty kopolimer blokowy PBiBEA-g-(PBA-b-PMMA) [16]

Fig. 1. Multiarm PBiBEA-g-(PBA-b-PMMA) star block copolymer

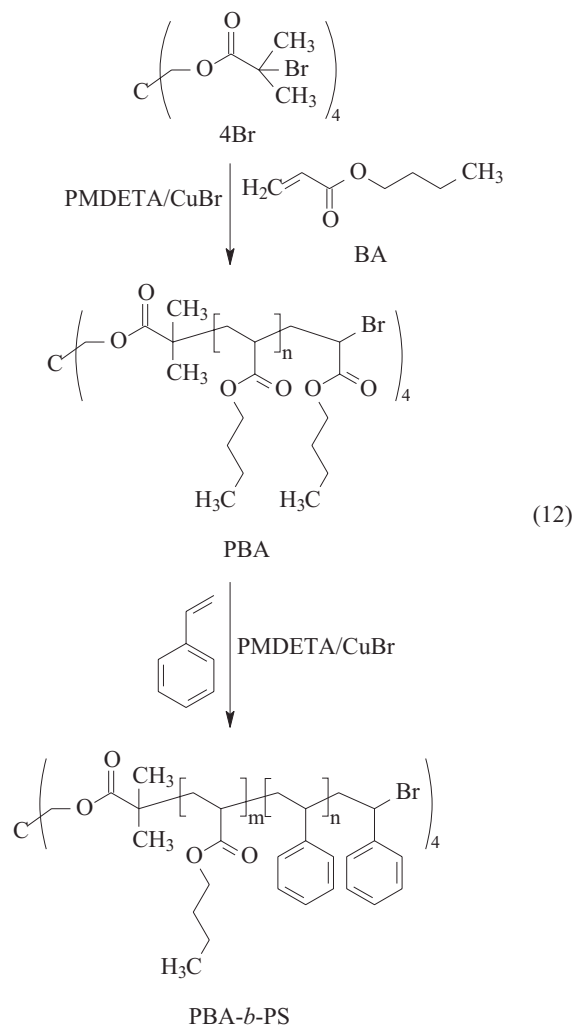
Wykorzystując proces ATRP uzyskano już również bardziej złożone układy, np. 10- i 20-ramienne gwiazdziste kopolimery blokowe, zawierające wewnątrz miękkie blok poli(akrylanu *n*-butylu) (PBA) i zewnętrzny twardy blok poli(metakrylanu metylu) (PMMA) (rys. 1). Do syntezy tych kopolimerów użyto „krótkich” makroinicjatorów poli(akrylanu 2-bromoizobutyryloksyetylu) (PBiBEA), otrzymywanych w wyniku polimeryzacji ATRP akrylanu trimetylosililoksyetylu (HEATMS), pod wpływem EBIB jako inicjatora i układu PMDETA/CuBr jako katalizatora oraz następnej estryfikacji utworzonego produktu bromkiem kwasu 2-bromoizomasłowego w obecności KF i TBAF (11):

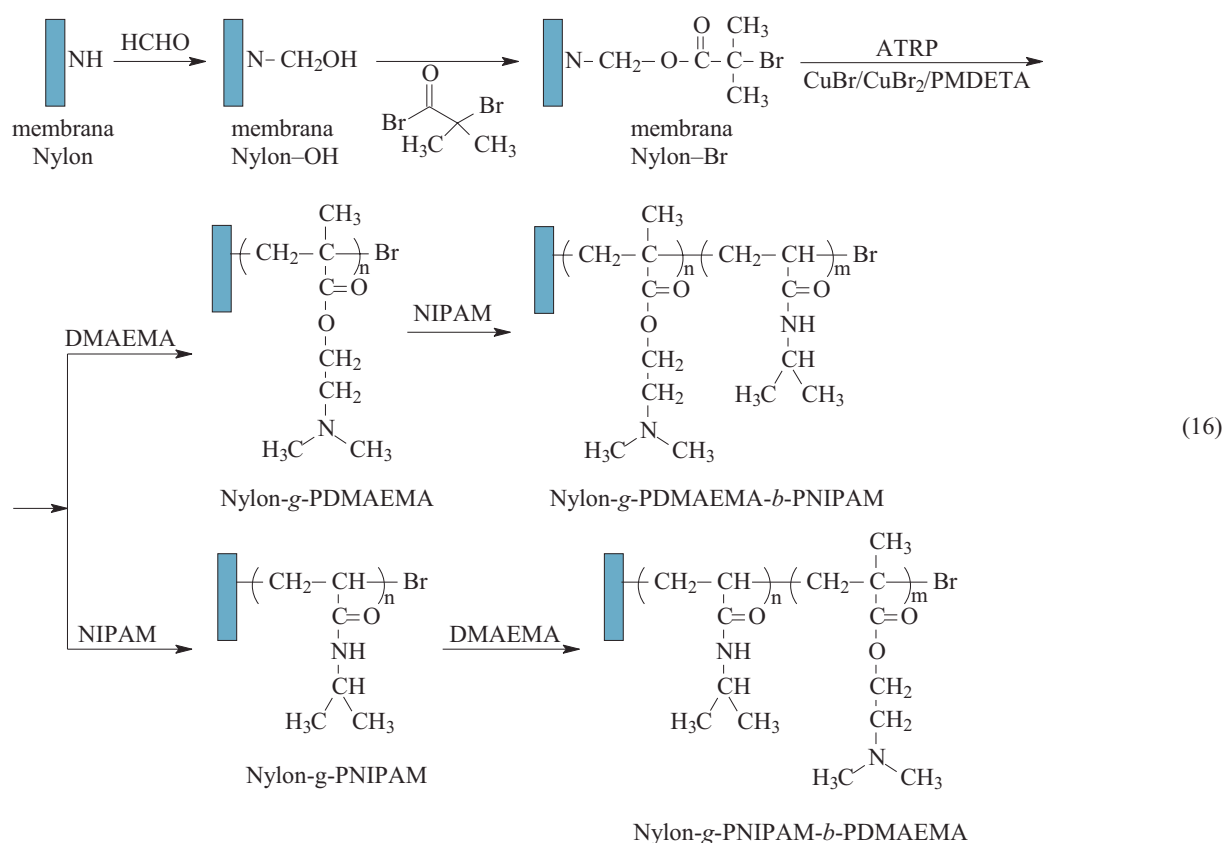


Zaobserwowano częściowe łączenie się „gwiazd” podczas ich przedłużania blokami PMMA. Wytrzymałość na rozciąganie omawianych kopolimerów gwiazdzistych przewyższała odpowiednią wytrzymałość liniowych i trójramiennych gwiazd o podobnym składzie chemicznym. To nowe syntetyczne podejście może rów-

nież posłużyć do otrzymywania polimerów gwiazdzistych z innych akrylanów, metakrylanów i styrenu [16].

Interesujące jest też zastosowanie uzyskanych metodą ATRP wieloramiennych kopolimerów blokowych: poli(akrylanu-*n*-butylu)-*b*-polistyrenu (PBA-*b*-PS) do uzyskiwania wysoce stabilnych i przewodzących prąd elektryczny nanocząstek typu *core-shell*. Syntetyzuje się z inicjatorów polifunkcyjnych (4Br), akrylanu *n*-butylu (BA) i styrenu (12):





w wielu dziedzinach, np. w kontrolowanym dozowaniu leków [25] lub w inżynierii tkankowej [26].

Stosując metodę polimeryzacji SI-ATRP, na podstawie *N*-izopropylakryloamidu (NIPAM) i metakrylanu *N,N'*-dimetyloaminoetylu (DMAEMA) uzyskano termoo i pH-wrażliwe membrany nylonowe [16].

Tak więc, grupy amidowe membrany nylonowej najpierw aktywowano formaldehydem, a następnie bromkiem kwasu 2-bromoizomasłowego w celu immobilizowania inicjatora ATRP w postaci halogenku alkilowego. Chwilowo niereaktywne końce łańcucha tak szczepionego PNIPAM lub – powstałego w wyniku polimeryzacji monomerycznego DMAEMA – polimeru (PDMAEMA) obecne na utworzonych błonach mogą być ponownie aktywowane metodą SI-ATRP, co prowadzi do powstania błon nylonowych funkcjonalizowanych szczepionymi kopolimerami dwublokowymi PNIPAM-*b*-PDMAEMA albo PDMAEMA-*b*-PNIPAM [27].

W podobny sposób szczepiono na błonach nylonowych wzmocnionych włóknami poliestrowymi szczotkowe kopolimery dwublokowe: P(HEMA)-*b*-P(PEGMA) i P(PEGMA)-*b*-P(HEMA). Mianowicie, prosta dwuetapowa metoda, obejmująca opisaną powyżej aktywację formaldehydem powierzchniowych grup amidowych i następną reakcją *N*-metylolopoliamidu z bromkiem kwasu 2-bromoizomasłowego posłużyła najpierw do kowalencyjnej immobilizacji inicjatorów ATRP na membranie wykonanej z poliamidu i następnego szczepienia na niej metodą SI-ATRP szczotkowych kopolimerów funkcyjnych syntetyzowanych z HEMA i PEGMA. Tak zmodyfikowane membrany okazały się odporne na adsorpcję

białek i zanieczyszczanie w warunkach ciągłego przepływu płynów ustrojowych, co ma istotne znaczenie dla wytwarzania materiałów biomedycznych [28].

Wykorzystanie wariantu SI-ATRP umożliwia szczepienie również na powierzchni błony poliimidowej (PI) modyfikowanej chlorkiem metylenu szczotkowych polimerów funkcyjnych, wytworzonych z 2,3,4,5,6-pentafluorostyrenu (PFS), HEMA i metakrylanu 2,2,2-trifluorostyrenu (TFEMA). Podobnie jak w powyższych przykładach, chwilowo niereaktywne końce łańcucha szczepionego polimeru PFS, HEMA i TFEMA obecne na błonie PI mogą być ponownie aktywowane w kolejnej polimeryzacji typu SI-ATRP, co prowadzi do otrzymania błon PI z powierzchniowo funkcjonalizowanymi szczotkowymi kopolimerami dwublokowymi: P(PFS)-*b*-P(HEMA), P(TFEMA)-*b*-P(HEMA) i P(HEMA)-*b*-P(TFEMA) [29].

Kolejnym przykładem powierzchni modyfikowanej metodą SI-ATRP jest wreszcie podłoże Au, z którym związane szczotkowe kopolimery trójblokowe: PHEMA-*b*-PBMA-*b*-PHEMA złożone z dwóch hydrofilowych bloków PHEMA i środkowego hydrofobowego bloku poli(metakrylanu *n*-butylu) (PBMA). Uzyskane w ten sposób funkcjonalizowane powierzchniowo błony mogą być stosowane do wytwarzania biosensorów [30].

PRZEMYSŁOWE WYKORZYSTANIE PROCESÓW KONTROLOWANEJ POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

W latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia firmy DuPont Performance Coatings oraz DAIKIN jako pierwsze wdrożyły w skali przemysłowej technologię opartą

na polimeryzacji CRP. Wytwarzane tą metodą przez obydwu producentów akrylowe kopolimery blokowe znalazły zastosowanie do wyrobu komponentów farb, powłok i atramentów (DuPont Performance Coatings) [31], a także do uzyskiwania wysokiej jakości węży i pierścieni uszczelniających dla przemysłu samochodowego i lotniczego (DAIKIN) [32].

W ciągu ostatnich dwóch dekad kolejne firmy zaczęły wytwarzać nowe produkty z wykorzystaniem techniki CRP. W ten sposób metody NMP, ATRP i RAFT/MADIX umożliwiły komercyjną sprzedaż nowego asortymentu wyrobów polimerowych [33]. Na przykład, firma CIBA stosując technologię opartą na NMP opracowała sposób syntezy akrylowych polimerów blokowych jako dyspersantów do powłok [34–36], KANEKA oferuje utwardzalne poliakrylany telecheliczne otrzymywane wg metody ATRP stosowane w charakterze wysokiej klasy szczeliw, natomiast RHODIA wprowadziła do przemysłu technikę RAFT w wariantcie projektowania molekularnego w wyniku wymiany ksantogenianów (MADIX) i zastosowała ją do syntez amfifilowych kopolimerów dwublokowych, które są wykorzystywane jako stabilizatory emulsji wodno-olejowych (w/o) [33].

CIBA zmodyfikowała technikę NMP poprzez zastosowanie odpowiednich stabilizatorów rodników nitroksylowych, które umożliwiły kontrolowaną polimeryzację akrylanów [37]. Ta udoskonalona technologia NMP okazała się szczególnie przydatna do wyrobu akrylowych kopolimerów blokowych jako dyspersantów powłok pigmentowych [37, 38]. Wspomniane dyspersanty, występujące na rynku pod nazwą handlową EFKA, zapewniają dobre właściwości reologiczne i poprawę stabilności past pigmentowych stosowanych do nakładania powłok [35, 36]. Wyroby EFKA 4300, 4330 i 4340 firmy CIBA stanowią grupę kopolimerów blokowych pełniących rolę dyspersantów stabilizujących powłoki rozpuszczalnikiowe, natomiast CIBA EFKA 4585 opracowano do układów wodorocieńczalnych [33].

Wykorzystanie metody ATRP do produkcji polimerów na skalę przemysłową zapoczątkowała KANEKA [39–41]. Asortyment produktów KANEKA XMAP obejmuje poliakrylany telecheliczne utwardzalne pod wpływem wilgoci oraz utwardzalne wolnorodnikowo pod wpływem UV lub wysokiej temperatury, ukierunkowane na produkcję szczeliw, klejów, powłok i uszczelnień, wykazujących odporność na wpływy atmosferyczne, wysoką temperaturę i działanie olejów [33, 42–46]. Polimery uzyskane opisywaną techniką charakteryzują się małą *DI* (1,1–1,6) i wysoką funkcjonalnością [33].

RHODIA, stosując technikę RAFT/MADIX, opracowała sposób syntezy amfifilowych kopolimerów blokowych, które znalazły zastosowanie jako modyfikatory właściwości reologicznych i powierzchniowych oraz stabilizatory emulsji [33]. Hydrofilowo-hydrofobowe kopolimery dwublokowe stosuje się m.in. jako stabilizatory emulsji [47], suchych emulsji [48], emulsji w/o [41, 49], a także jako stabilizatory w środowisku

dyspersyjnym o dużej sile jonowej do zastosowań fitosanitarnych [50].

Przykładem stabilizatora emulsji w/o jest kopolimer poli(akrylan butylu)-*b*-poli(kwas akrylowy) (PBA-*b*-PAA), występujący pod nazwą handlową Rhodibloc RS [51, 52].

PODSUMOWANIE i WNIOSKI

Jak pokazano w przedstawionym dwuczęściowym przeglądzie, w ostatnich latach pojawiły się nowe metody polimeryzacji, które łączą wszechstronność polimeryzacji pod wpływem wolnych rodników z możliwością typowej kontroli MWD powstających polimerów zapewnianej dotychczas w przypadku produktów syntetyzowanych w warunkach procesów anionowych. Są to nowoczesne metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej CRP opierające się na dwóch podstawowych zasadach: odwracalnej terminacji i odwracalnego przeniesienia. Przykładem odwracalnej terminacji są metody NMP i ATRP, podczas gdy RAFT stanowi typowy przykład metody odwracalnego przeniesienia. W odwracalnej terminacji łańcuch polimeru jest zakończony ugrupowaniem, które może odwracalnie ulegać homolitycznemu rozpadowi. W polimeryzacji NMP takim ugrupowaniem jest nitroksyd, podczas gdy w metodzie ATRP fluorowec jest odwracalnie przenoszony na kompleks metalu przejściowego. Natomiast w procesach opartych na odwracalnym przeniesieniu zachodzi szybka wymiana rosnących rodników dzięki obecności przenośnika.

Procesy CRP stwarzają możliwość otrzymywania polimerów i kopolimerów o zróżnicowanej topologii, funkcjonalności i o kontrolowanym składzie chemicznym. Zwłaszcza cenna jest tu możliwość wytwarzania nanozłazek typu *core-shell*, amfifilowych kopolimerów blokowych, syndiotaktycznych kopolimerów szczepionych, kopolimerów gwiazdzistych, polimerów dendrytycznych oraz nieznanymi do tej pory elektroaktywnymi nanoczłazkami. Kopolimery otrzymane w ten sposób znajdują także zastosowanie w inżynierii tkankowej, jako nośniki dla dostarczania genów bądź w wytwarzaniu biosensoryów.

Jednym z ważniejszych kierunków sprzyjających rozwojowi opisywanych technik polimeryzacji jest nowoczesna inżynieria materiałowa związana z projektowaniem materiałów biomedycznych, powłok antybakteryjnych, biogodnych powłok przydatnych do kontaktu z krwią, oraz z konstruowaniem rusztowań w inżynierii tkankowej.

Polimery otrzymywane techniką CRP znajdują różnorodne zastosowania w przemyśle kosmetycznym, biomedycznym, tekstylnym, lotniczym, samochodowym, elektronicznym oraz farbiarskim, jako emulgatory, dyspersanty do farb, szczeliwa, smary, kleje, elastomery, bądź modyfikatory właściwości reologicznych i powierzchniowych.

Praca naukowa współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz ze środków Budżetu Państwa i Budżetu Województwa Podkarpackiego, w ramach projektu „Wzmocnienie instytucjonalnego systemu wdrażania Regionalnej Strategii Innowacji w latach 2007–2013 w województwie podkarpackim” realizowanego z Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

LITERATURA

- [1] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* 2011, **56**, nr 5. [2] Verma H., Tharanikkarasu K.: *Express Polym. Lett.* 2008, **2**, nr 8, 579. [3] Kubisa P.: *Polimery* 2000, **45**, 741. [4] Matyjaszewski K., Davis P. D.: „Handbook of Radical Polymerization”, Wiley-Interscience, New York 2002. [5] Bortel E.: *Polimery* 2002, **47**, 593. [6] Braunecker W. A., Matyjaszewski K.: *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 93. [7] Jagur-Grodzinski J.: *React. Funct. Polym.* 2001, **49**, 1. [8] Coessens V., Pintauer T., Matyjaszewski K.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 337. [9] De Clercq B., Laperre J., Ruys L.: *Prog. Org. Coat.* 2005, **53**, 195. [10] Oh J. K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 6983. [11] Min K., Matyjaszewski K.: *Cent. Eur. J. Chem.* 2009, **7**, 657. [12] Wang J.-S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1995, **28**, 7572. [13] Woodworth B. E., Metzner Z., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 7999. [14] Cunningham M.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 365. [15] Tharanikkarasu K., Verma H., Jang W., Lee S. K., Seo J., Baek S., Han H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 1538. [16] Nese A., Mosnacek J., Juhari A., Yoon J. A., Koynov K., Kowalewski T., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 2010, **43**, 1227. [17] Chu Ch.-Ch., Wang Y.-W., Yeh C.-F., Wang L.: *Macromolecules* 2008, **41**, 5632. [18] Jin Z., Feng W., Zhu S., Sheardown H., Brash J. L.: *J. Biomed. Mater. Res., Part A* 2009, **91**, 1189. [19] Alem H., Duwez A. S., Lussis P., Lipnik P., Jonas A. M., Demoustier-Champagne S.: *J. Membr. Sci.* 2008, **308**, 75. [20] Singh N., Wang J., Ulbricht M., Wickramasinghe S. R., Husson S. M.: *J. Membr. Sci.* 2008, **309**, 64. [21] Singh N., Chen Z., Tomer N., Wickramasinghe S. R., Soice N., Husson S. M.: *J. Membr. Sci.* 2008, **311**, 225. [22] Yao F., Fu G. D., Zhao J. P., Kang E. T., Neoh K. G.: *J. Membr. Sci.* 2008, **319**, 149. [23] Zhu L. P., Dong H. B., Wei X. Z., Yi Z., Zhu B. K., Xu Y. Y.: *J. Membr. Sci.* 2008, **320**, 407. [24] Wan L.-S., Yang Y.-F., Tian J., Hu M.-X., Xu Z.-K.: *J. Membr. Sci.* 2009, **327**, 174. [25] Vertommen M. A. M. E., Cornelissen H.-J. L., Dietz C. H. J. T., Hoogenboom R., Kemmere M. F., Keurentjes J. T. F.: *J. Membr. Sci.* 2008, **322**, 243. [26] Da Silva R. M. P., Mano J. F., Reis R. L.: *Trends Biotechnol.* 2007, **25**, 577. [27] Zhang Z. B., Zhu X. L., Xu F. J., Neoh K. G., Kang E. T.: *J. Membr. Sci.* 2009, **342**, 300. [28] Xu F. J., Zhao J. P., Kang E. T., Neoh K. G., Li J.: *Langmuir* 2007, **23**, 8585. [29] Xu F. J., Zhao J. P., Kang E. T., Neoh K. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, **46**, 4866. [30] Rakhmatullina E., Manton A., Bürgi T., Malinova V., Meier W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 1. [31] www.pc.dupont.com [32] www.daikin.com [33] Destarac M.: *Macromol. React. Eng.* 2010, **4**, 165. [34] www.cibasc.com [35] Rutsch W., Cech M. A.: *Chimia* 2007, **61**, 33. [36] Auschra C., Eckstein E., Knischka R., Pirrung F., Harbers P.: *Eur. Coat. J.* 2004, **19**, 26. [37] Zink M.-O., Kramer A., Nesvadba P.: *Macromolecules* 2000, **33**, 8106. [38] Auschra C., Eckstein E., Muehlebach A., Zink M.-O., Rime F.: *Prog. Org. Coat.* 2002, **45**, 83. [39] Matyjaszewski K., Spanswick J.: *Mater. Today* 2005, **8**, 26. [40] www.kaneka.com [41] Destarac M., Papon A., Van Gramberen E., Karagianni K.: *Aust. J. Chem.* 2009, **62**, 1488. [42] *Pat. USA* 7 317 051 (2008). [43] *Pat. USA* 7 728 092 (2010). [44] *Zgłosz. pat. USA* 0 177 670 (A1) (2002). [45] *Zgłosz. pat. EP* 0 789 036 (A2) (1997). [46] *Pat. USA* 6 552 118 (B2) (2003). [47] *Pat. WO* 090 916 (2003). [48] *Pat. WO* 100 454 (2005). [49] *Pat. WO* 068 848 (2003). [50] *Pat. WO* 002 242 (2003). [51] Matyjaszewski K.: „Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP&OMRP”, ACS Symp. Ser. 1024, ACS, Washington 2009. [52] Jacquin M., Muller P., Talingting-Pabalan R., Cottet H., Berret J. F., Futterer T., Théodoly O.: *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **316**, 897.

Otrzymano 27 IV 2010 r.