

PIOTR KRÓL^{*)}, PAWEŁ CHMIELARZ

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP) w syntezie kopolimerów poliuretanowych

Streszczenie — Poniższy artykuł przeglądowy obejmuje najczęściej stosowane metody syntezy kopolimerów poliuretanowych o różnej (np. blokowej lub gwiazdzistej) strukturze. W szerszym zakresie opisano stosowane w tym celu nowe metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP), takie jak kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z wykorzystaniem *inifertera*, polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) oraz powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (SI ATRP). W ostatnich latach nastąpił postęp w każdej z tych metod, umożliwiających syntezę polimerów o dużych i małych ciężarach cząsteczkowych, funkcjonalizację ich różnymi grupami końcowymi i wytwarzanie produktów o nietypowej dotychczas topologii (nanorurki, cząstki *core-shell*) oraz kopolimerów blokowych i gwiazdzistych. W szczególności technika CRP pozwala na projektowanie materiałów biomedycznych — powłok antybakteryjnych o regulowanej grubości bądź powierzchni, odpornych na białko.

Słowa kluczowe: kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z wykorzystaniem *inifertera*, polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, kopolimery poliuretanowe.

CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION (CRP) METHODS IN THE SYNTHESIS OF POLYURETHANE COPOLYMERS

Summary — This paper is a review covering the methods most often applied in the synthesis of polyurethane copolymers of various structures (*e.g.* block or star-shaped). New Controlled Radical Polymerization (CRP) methods such as Controlled Radical Polymerization using the *iniferter* technique, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and the Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI ATRP) have been discussed in detail. There has been progress made in recent years in each of these methods allowing for the synthesis of small or large molecular weight polymers, functionalization with various types of terminal groups and the formation of novel products with unique topology (nanotubes, core-shell particles) as well as block or star-shaped copolymers. Specifically, CRP allows for the development of biomedical materials — antimicrobial coatings of controlled thickness or protein-resistant surface layers.

Keywords: controlled radical polymerization using the *iniferter* technique, atom transfer radical polymerization, surface initiated atom transfer radical polymerization, polyurethane copolymers.

Wykaz niektórych stosowanych skrótów

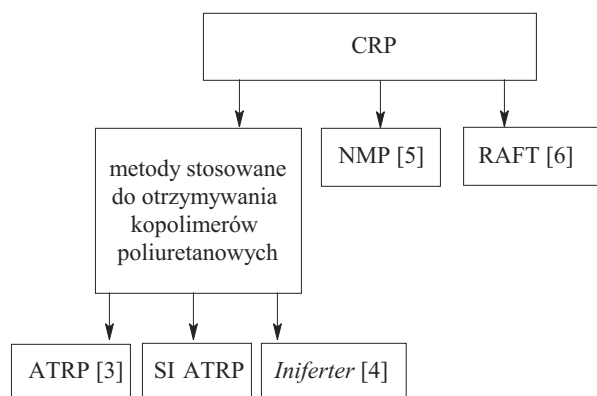
- ATRP (*atom transfer radical polymerization*) — polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu
- BIBB (*2-bromoisobutyrate bromide*) — bromek kwasu 2-bromoizomasłowego
- DBTDL (*dibutyltin dilaurate*) — dilaurynian dibutylocyny
- DI (*dispersity*) — stopień dyspersji
- *Iniferter* (*controlled radical iniferter polymerization*) — kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z wykorzystaniem *inifertera*
- MDI (*4,4'-diphenylmethane diisocyanate*) — 4,4'-diizocyanian difenylometanu
- MEK (*methyl ethyl ketone*) — keton etylowo-metylowy
- MMA (*methyl methacrylate*) — metakrylan metylu
- NI ATRP (*normal ATRP*) — normalna ATRP
- NMP (*nitroxide-mediated radical polymerization*) — polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi
- OEGMA [*oligo(oxyethylene) glycol monomethacrylate*] — monometakrylan glikolu oligo(oksyetylenowego)

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

- PMDETA (*N,N,N,N',N''*-pentametyldietylenetriamina) — *N,N,N,N',N''*-pentametyldietylenotriamina
- PPh₃ (*triphenylphosphine*) — trifenylfosfina
- PTMO [*poly(oxytetramethylene)*] — poli(tlenek tetrametyleny)
- PUR (*polyurethane*) — poliuretan
- RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) — polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha
- RP (*radical polymerization*) — polimeryzacja rodnikowa
- SI ATRP (*surface-initiated atom transfer radical polymerization*) — powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu
- SR ATRP (*reverse ATRP*) — odwracalna ATRP
- SR&NI (*reverse and normal initiation*) — jednoczesne odwracalne i normalne inicjowanie
- TDI (*tolylene diisocyanate*) — diizocyjanian toluilenu
- TPED (*1,1,2,2-tetraphenylethane-1,2-diol*) — 1,1,2,2-tetrafenyloetano-1,2-diol

W naszym poprzednim dwuczęściowym opracowaniu [1] przedstawiliśmy najnowsze osiągnięcia w zakresie zastosowania różnych metod CRP umożliwiających syntezę polimerów o dużym i zarazem kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym, funkcjonalizację polimerów liniowych różnymi grupami końcowymi oraz wytwarzanie polimerów o nietypowej do niedawna topologii (nanorurki, cząsteczki *core-shell*) i niemożliwych do otrzymywania tradycyjnymi metodami kopolimerów blokowych.

Wykorzystując te podane już informacje, w obecnej publikacji skoncentrowaliśmy się z kolei na opisie wybranych metod CRP służących do syntezy kopolimerów poli(uretanowo-akrylowych) oraz do modyfikacji poliuretanów (PUR) polimerami winylowymi w celu zmiany ich hydrofobowości. Okazało się bowiem, że wręcz doskonała pod tym względem jest właśnie metoda kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej.



Schemat A. Najistotniejsze warianty procesu CRP
Scheme A. The most significant variants of CRP polymerization

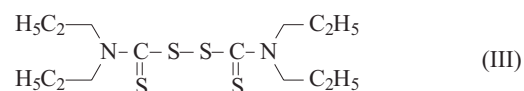
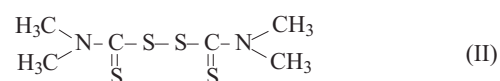
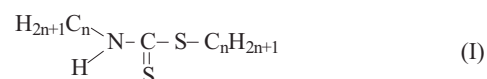
Na schemacie A przedstawiono najważniejsze warianty procesu CRP [2] z uwzględnieniem technik umożliwiających otrzymanie amfifilowych kopolimerów poliuretanowych.

KONTROLOWANA POLIMERYZACJA RODNIKOWA (CRP) Z ZASTOSOWANIEM INIFETERÓW URETANOWYCH

Wykorzystanie *iniferterów* typu ditiokarbaminianu

Termin *iniferter* (*initiator/transfer agent/terminator*), wprowadzony pierwotnie w pracach Otsu i Yoshida, odnosi się do grupy cząsteczek, które ulegając dysocjacji termicznej lub fotochemicznej, powodują reakcję inicjowania oraz propagacji procesu insercji monomerów i dalej podlegają odwracalnej rodnikowej terminacji i/lub reakcji przeniesienia łańcucha [7].

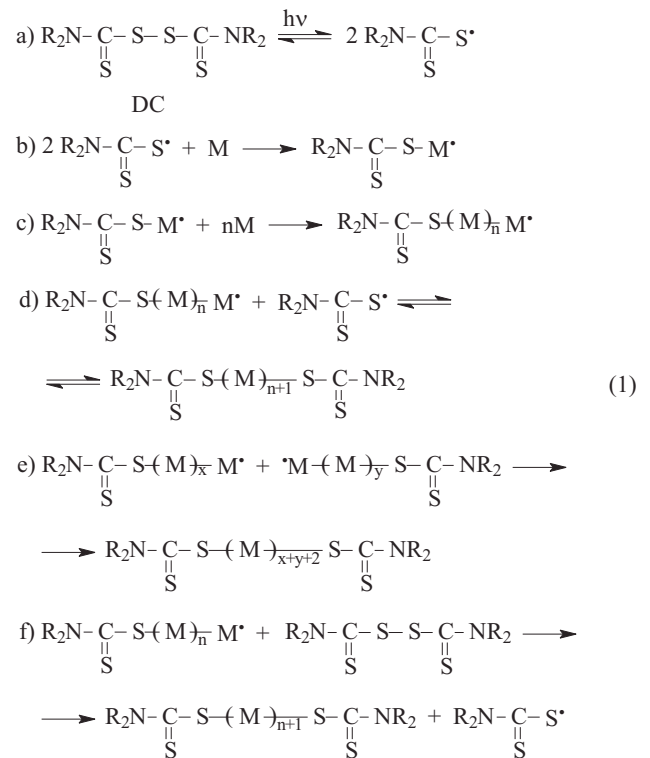
Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z wykorzystaniem inicjatora w postaci *inifetera* jest wariantem metody CRP wykorzystującym koncepcję odwracalnej terminacji. Cząsteczki makroinicjatora, jaki stanowi *iniferter*, dysocjują termicznie lub fotochemicznie na nietrwałe rodniki o znacznej reaktywności w stosunku do monomerów i na trwałe rodniki bardzo reaktywne w stosunku do innych obecnych w układzie wolnych rodników, np. rosnących makrorodników. Trwałe rodniki inicjują zasadniczą polimeryzację, włączając kolejne monomery do łańcucha polimeru. Takie rosnące łańcuchy ulegają z kolei odwracalnej terminacji z udziałem trwałych rodników, które mogą ponownie zapoczątkowywać w budowanie monomerów do polimeru. Kontrolowane powtarzanie sekwencji inicjowania, przyłączania kolejnych cząsteczek monomeru i odwracalnej terminacji stwarza możliwości otrzymania polimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym i niskim stopniu dyspersji (*DI*) w porównaniu z tradycyjną metodą RP. Ciężar cząsteczkowy polimeru i konwersja monomeru w takim układzie rosną liniowo z przedłużaniem czasu reakcji, analogicznie jak w polimeryzacji żyjącej [8].



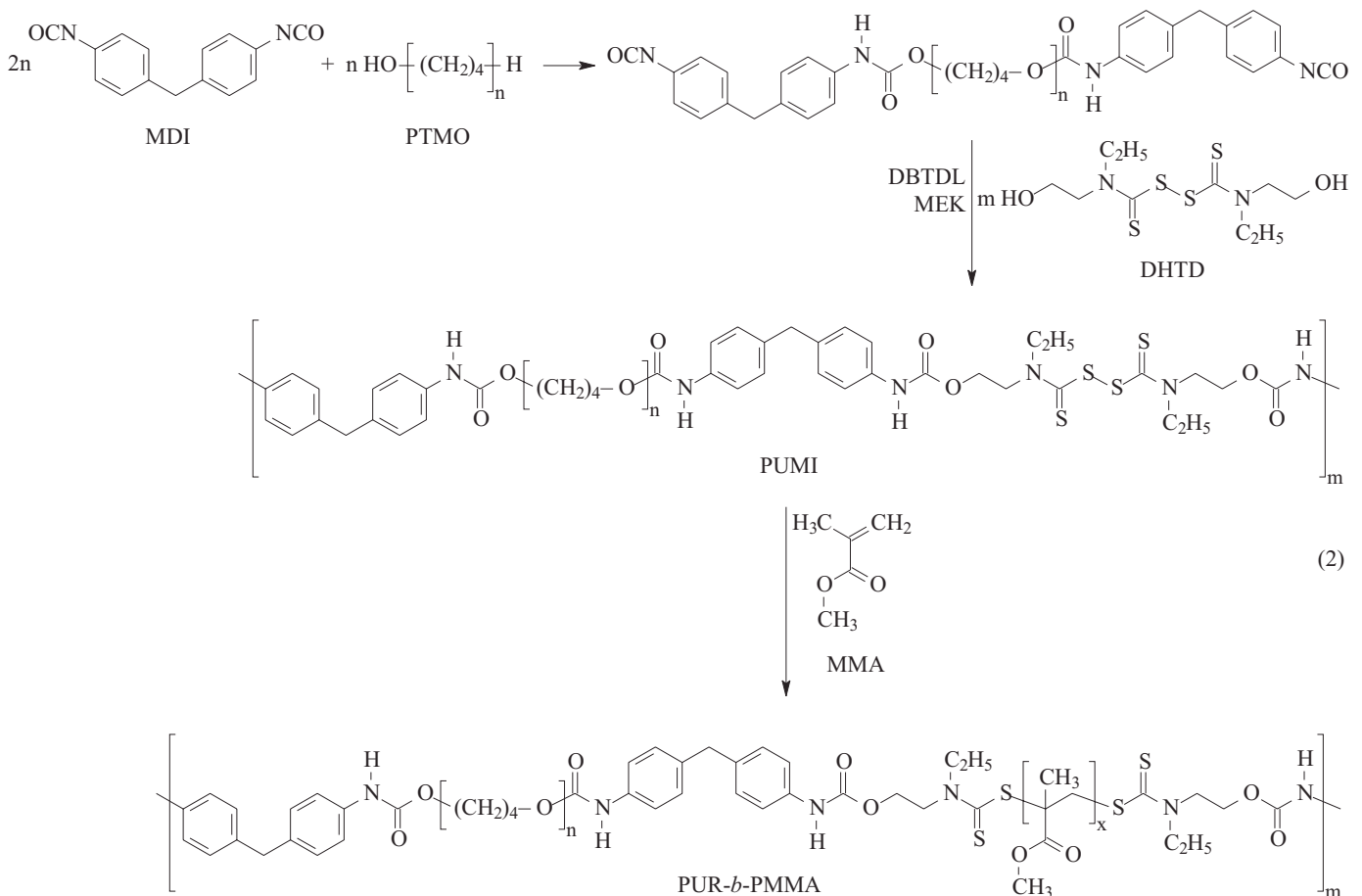
W kontrolowanej polimeryzacji monomerów winylowych stosuje się fotoinicjatory ditiokarbaminianowe (DC) (I) [8] oraz ich pochodne, takie jak disulfid bis-(*N,N*-dimetylotiobarbamyłu) (TMTD) (II) [9] i disulfid bis(*N,N*-dietylotiobarbamyłu) (TETD) (III) [10].

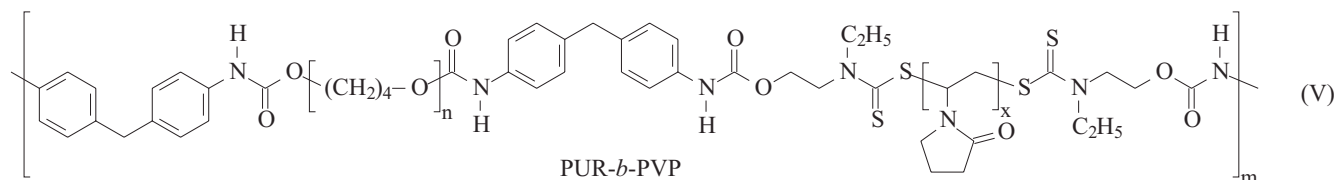
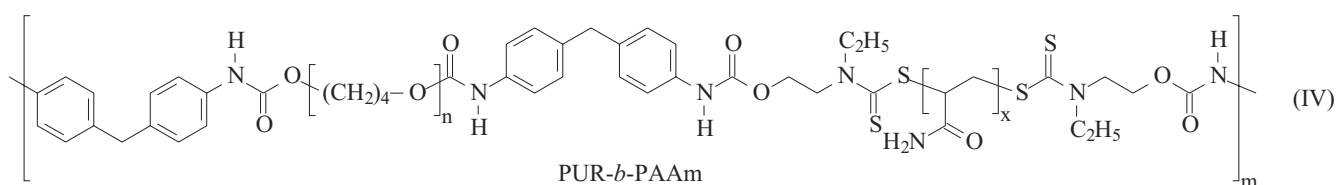
Układ równań (1) przedstawia mechanizm polimeryzacji z wykorzystaniem makroinicjatora DC, który może być odpowiednio dobranym związkiem, np. o strukturze oligourethanu. Równania (1a)–(1d) są typowe dla polimeryzacji rodnikowej z wykorzystaniem *inifertera*, podczas gdy równania (1e) i (1f) ilustrują nieodwracalną terminację – odpowiednio w wyniku rekombinacji bądź przeniesienia łańcucha [8].

Wiązanie S-S obecne w makroinicjatorze DC można łatwo rozerwać pod wpływem promieniowania UV o długości fali 320–380 nm [10]. W wyniku tej fotolizy powstają 2 trwałe rodniki ditiokarbamylowe (DTC) [równanie (1a)]. Wspomniane rodniki reagują z monomerem (M), np. akrylowym, i zapoczątkowują polimeryzację. Utworzony w reakcji (1b) rodnik typu DTC bierze już udział w akcie propagacji, przyłączając kolejne cząsteczki monomeru i może dalej propagować z kolejnymi jego cząsteczkami [równanie (1c)], ale może też ulegać rekombinacji z drugim podobnym rodnikiem (ciężar cząsteczkowy tego drugiego może być inny) [równanie (1d)] lub nieodwracalnej reakcji terminacji również w wyniku rekombinacji [równanie (1e)], co prowadzi do utworzenia makrocząsteczki o dużym już ciężarze cząsteczkowym. Wiązanie C-S ($\lambda = 1,8 \text{ \AA}$) w takiej makrocząsteczce może ulec rozerwaniu pod wpływem promieniowania UV i tego rodzaju reinicjacja jest źródłem kolejnych rodników [równanie (1f)] o krótkim czasie życia, które mogą uczestniczyć w kolejnej propagacji [wg równania (1c)].



Ważne jest, że rodniki DTC powstałe na skutek reinicjacji są stabilniejsze i uczestniczą w znacznym stopniu w reakcji terminacji trwałych rodników opisywanej równaniem (1d) [8].





Dzięki metodzie z zastosowaniem *inifertera*, w której zostanie użyty makroinicjator typu uretanu można otrzymywać np. kopolimery poli(uretanowo-winyłowe) o różnej strukturze, w tym amfifilowe kopolimery blokowe, kopolimery szczepione, kopolimery w kształcie gwiazdy oraz fizycznie usieciowane hydrożele [7].

Wykorzystując ten właśnie sposób uzyskano kopolimer blokowy: poliuretan-*b*-poli(metakrylan metylu) (PUR-*b*-PMMA) (2), używając makroinicjatora poliuretanowo-ditiokarbaminianowego (PUMI) [8].

W tym celu oligomer poliuretanowy, pochodzący z procesu bezrozpuszczalnikowej poliaddycji MDI i PTMO, poddano reakcji z disiarczkiem bis(*N*-etylo-*N*-hydroksyetylotiokarbamylu) (DHTD) jako fotoinicjatorem, otrzymując pożądaną makroinicjator uretanowy. Reakcję tę przeprowadzono w temp. 22 °C, stosując MEK jako rozpuszczalnik i dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) jako katalizator [8].

Innym przykładem jest zastosowanie makroinicjatora PUMI do wytworzenia nowych fizycznie usieciowanych hydrożeli, będących kopolimerami blokowymi typu:

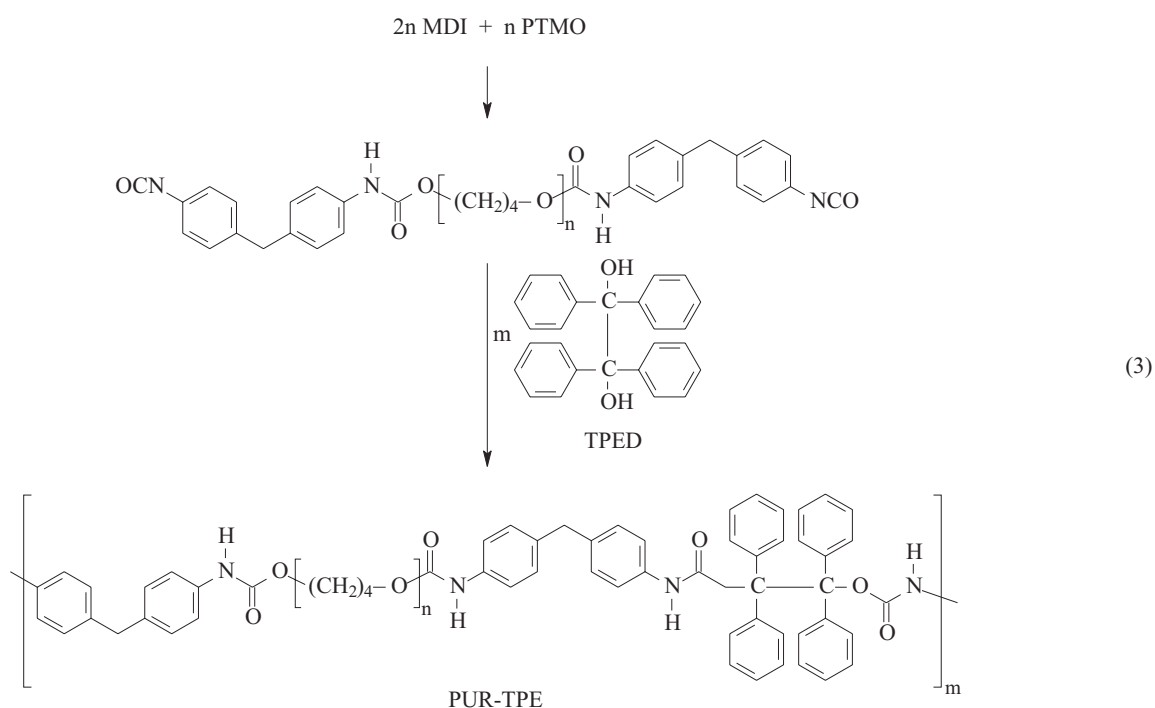
poliuretan-*b*-poli(akryloamid) (PUR-*b*-PAAm) (IV) i poliuretan-*b*-poli(*N*-winylopirolidon) (PUR-*b*-PVP) (V). Struktura PUMI umożliwia fotochemiczne inicjowanie insercji wspomnianych monomerów winyłowych.

Warto nadmienić, że analizując efekty dyfuzji wody do wnętrza cząstek tak wytworzonych hydrożeli stwierdzono, że równowagowy ich stopień spęcznienia odpowiada zawartości wody przekraczającej, odpowiednio, 40 i 60 % [7].

Wykorzystanie *iniferterów* typu tetrafenyloetanu

Innym rozwiązaniem jest zastosowanie rozbudowanego makroinicjatora poliuretanowo-tetrafenyloetanowego (PUR-TPE), który syntetyzowano w reakcji 1,1,2-tetrafenyloetano-1,2-diolu (TPED) z prepolimerem uretanowym wg równania (3) [11]. Prepolimer ten wytworzono także w procesie poliaddycji MDI i PTMO [12].

TPED jest dobrze znanym inicjatorem rodnikowym polimeryzacji monomerów winyłowych [12–26]. Pomi-



mo tego, że zawiera on grupę inicjującą pochodzącą z 1,1,2,2-tetrafenyloetanu, to nie spełnia roli skutecznego inicjatora w polimeryzacji CRP, ponieważ w reakcji inicjowania tworzy – oprócz rodnika pochodzącego z monomeru – trwałe benzofenon. TPED może jednak spełniać rolę skutecznego *inifertera*, gdy jego grupy -OH zostaną wykorzystane do reakcji z grupami -NCO odpowiedniego prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego [11].

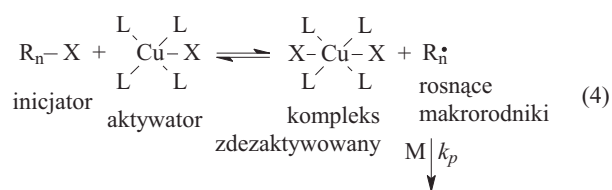
Wykorzystując metodę CRP z użyciem *inifertera* o charakterze makroinicjatora PUR-TPE uzyskano fizycznie usieciowane hydrożelowe kopolimery blokowe, mianowicie poliuretan-*b*-poli(kwas itakonowy) (PUR-*b*-PI) (VI) [27], poliuretan-*b*-poli(winylopirolidon) (VII) (PUR-*b*-PVP) [28] oraz poliuretan-*b*-poli(metakrylan gliceryny) (PUR-*b*-PGMA) (VIII) [29].

Tego typu hydrożele, ze względu na ich doskonałe właściwości mechaniczne i dobrą biogodność z komórkami krwi, są już powszechnie stosowane jako materiały biomedyczne [27]. Charakteryzują się one małą adhezją do płytek krwi i niewielką adsorpcją fibrynogenu a więk-

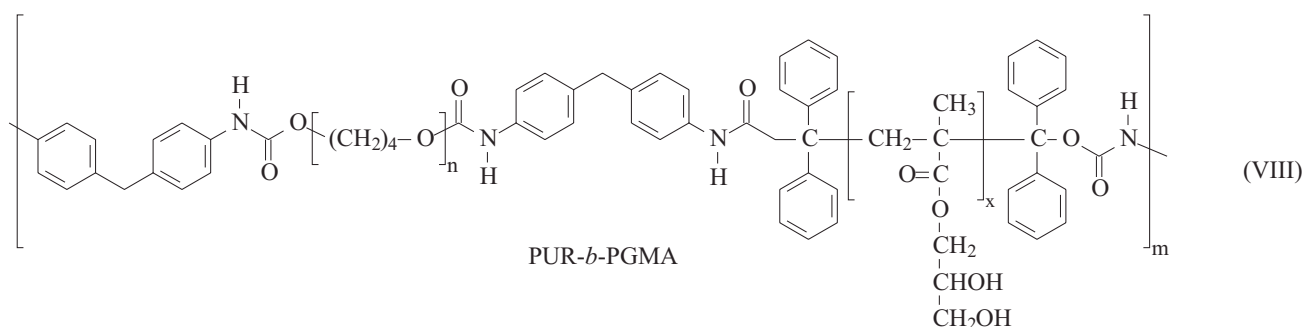
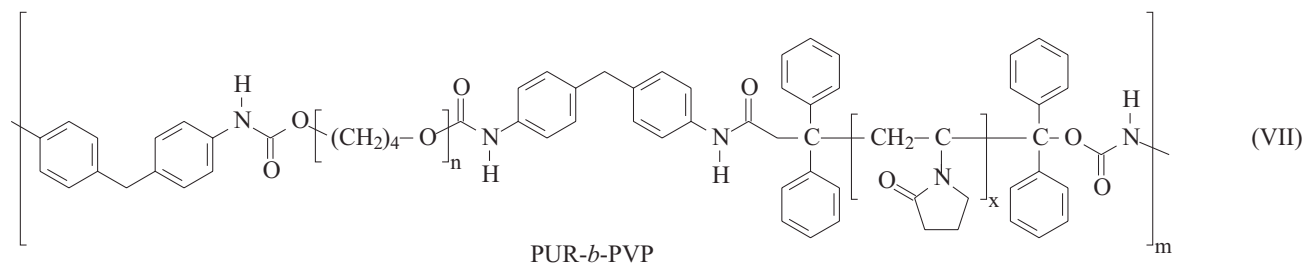
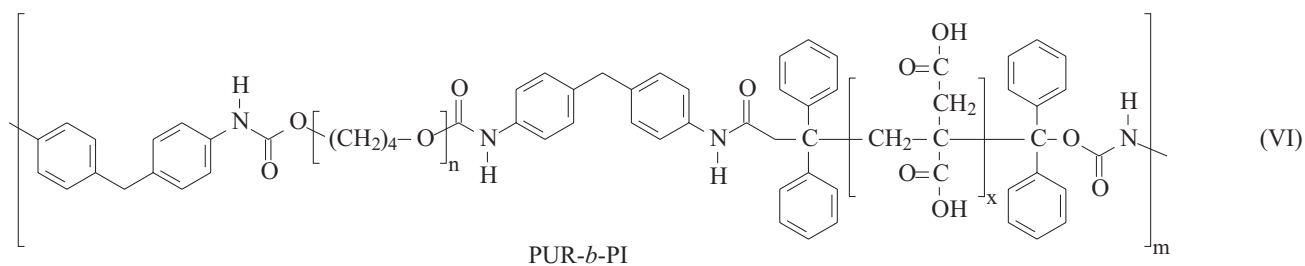
POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z PRZENIESIENIEM ATOMU (ATRP) JAKO METODA SYNTEZY KOPOLIMERÓW POLIURETANOWYCH

Jak to zaznaczyliśmy w dwuczęściowej publikacji [1], polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu jest jedną z najważniejszych metod CRP, wykorzystywanych do syntezy różnych typów polimerów, a to z powodu względnie prostych warunków polimeryzacji.

W układzie polimeryzacyjnym ATRP występują cztery zasadnicze reagenty: inicjator, aktywator, kompleks zdezaktywowany i rosnące makrorodniki R_n , co obrazuje równanie (4):



gdzie: X = Br lub Cl oraz L = ligand



szą albuminy, co czyni je idealnymi niemal materiałami na powłoki kontaktujące się z krwią, wykorzystywane m.in. jako cewniki do hemodializ, rusztowania w inżynierii tkankowej oraz w leczeniu farmakologicznym, gdzie pozwalają na kontrolowane dozowanie leków [27–29].

Stosując metodę ATRP można otrzymywać polimery o różnej budowie i architekturze, w tym nanocząstki, a także amfifilowe kopolimery blokowe, kopolimery szczepione, kopolimery w kształcie gwiazdy, polimery o budowie dendrytycznej oraz elektroaktywne nanocząstki [30]. Jednak większe zainteresowanie wywołują

kopolimery trójblokowe, stosowane m.in. jako termoplastyczne elastomerowe kleje, kleje termoplastyczne, kompatybilizatory mieszanin polimerowych, błony, polimery biomedyczne i polimery biodegradowalne [1].

Wykorzystując metodę normalnej ATRP (NI ATRP) otrzymano kopolimer trójblokowy polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren (PS-*b*-PUR-*b*-PS). W pierwszej kolejności syntetyzowano makroinicjator poliuretanowy zakończony reaktywnymi atomami bromu, który następnie użyto do wytworzenia ww. kopolimeru trójblokowego, stosując CuBr jako katalizator i pentametylodietylenotriaminę (PMDETA) jako związek kompleksujący [31].

W analogiczny sposób przeprowadzono syntezę innego kopolimeru trójblokowego – poli(metakrylan metylu)-*b*-poliuretan-*b*-poli(metakrylan metylu) (PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA). Najpierw otrzymano poliuretan z atomami Br, wykorzystując do tego celu PTMO, TDI i 2-bromoetanól, a następnie tak wytworzony Br-PUR-Br użyto jako makroinicjator polimeryzacji MMA w obecności kompleksu katalitycznego CuBr/PMDETA [30]. Przebieg tej syntezy ilustruje układ równań (5).

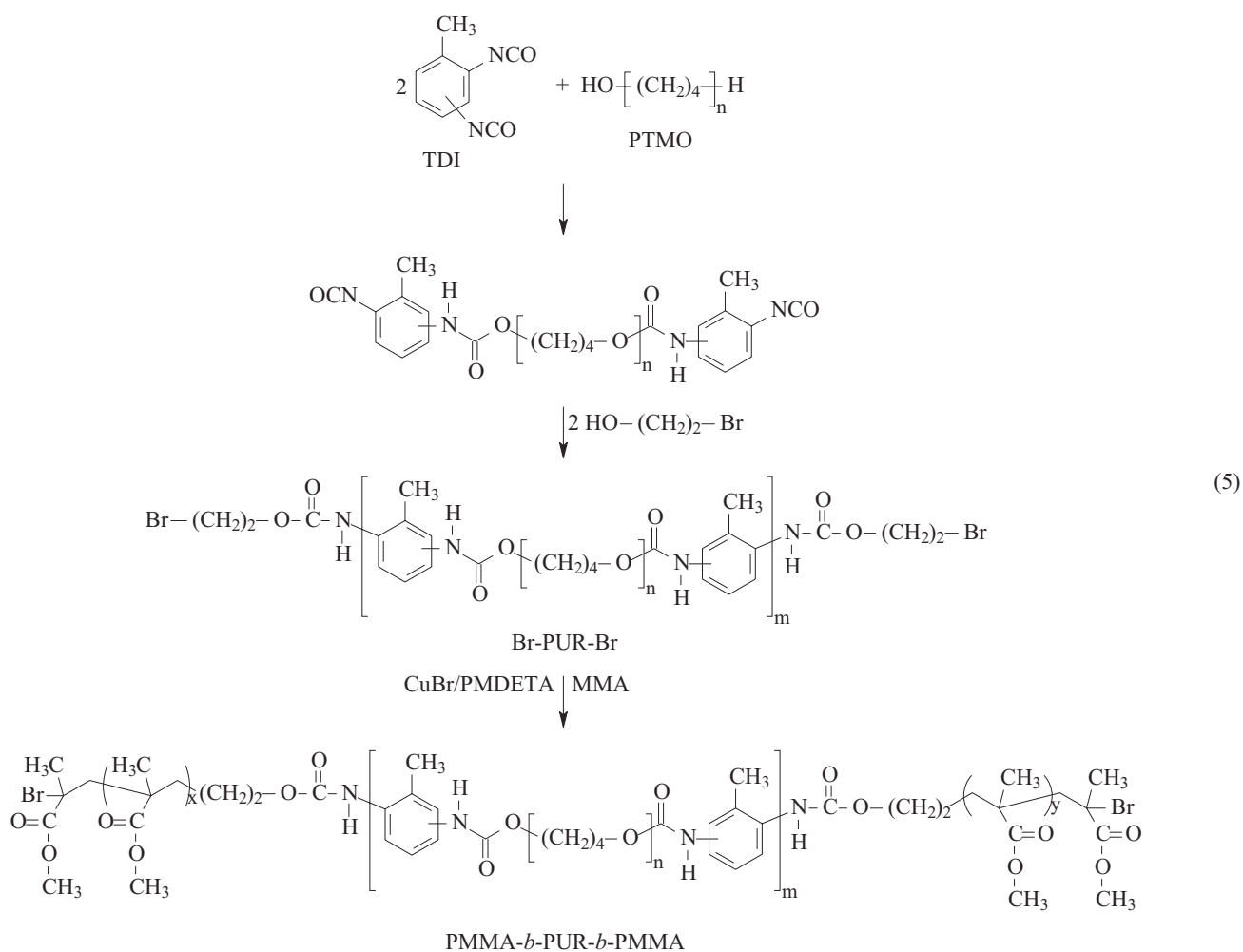
Liniowy wzrost ciężaru cząsteczkowego kopolimeru ze wzrostem konwersji MMA był dowodem na przebieg polimeryzacji wg mechanizmu CRP [30].

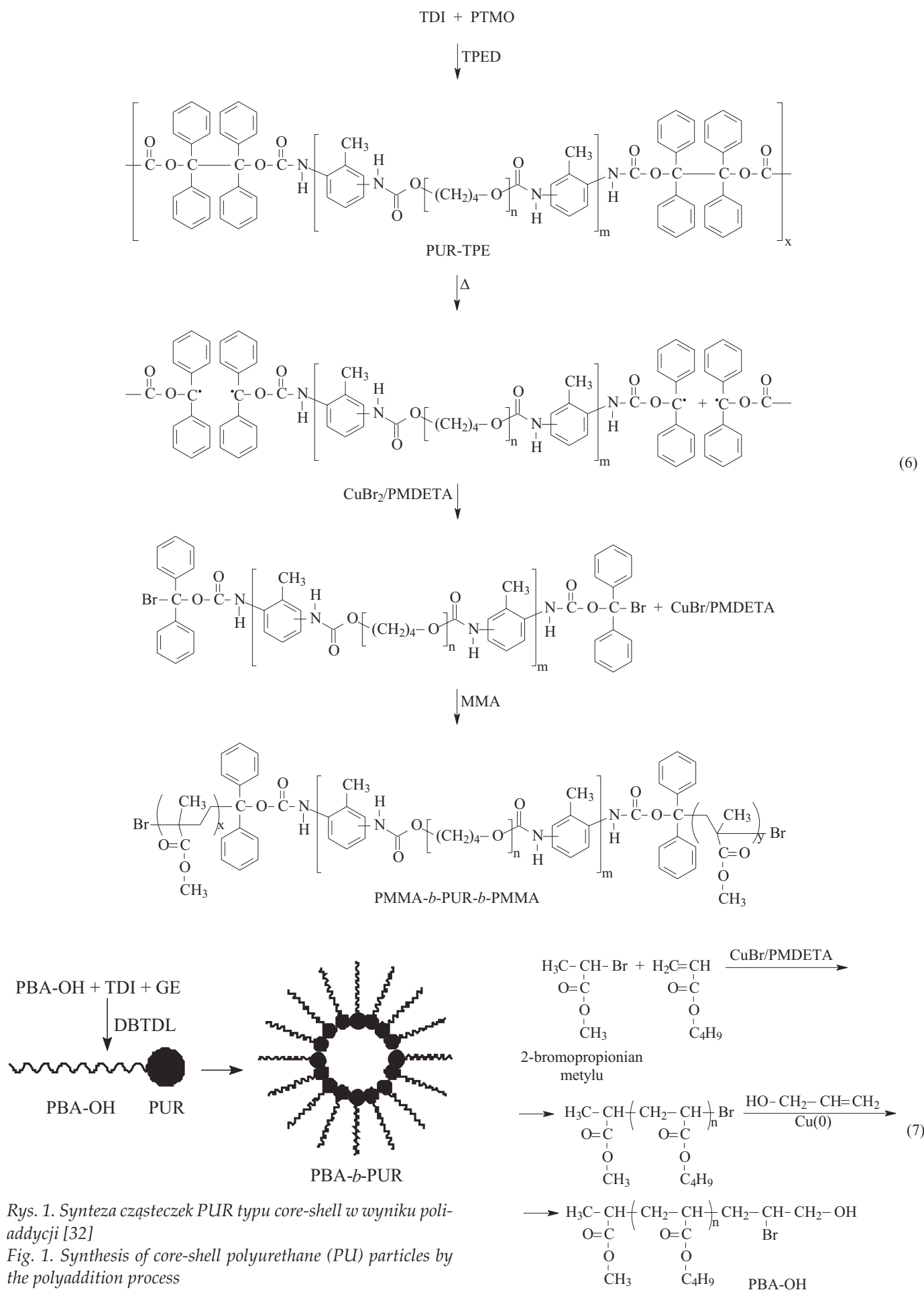
Znany jest również sposób otrzymywania kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA oparty na

metodzie odwracalnej ATRP (SR ATRP). W tym przypadku do polimeryzacji MMA zastosowano omawiany już makroinicjator poliuretanowo-tetrafenyloetanowy (PUR-TPE), oraz układ halogenek miedzi(II) (CuBr₂ lub CuCl₂) + PMDETA jako katalizator [11] (równ. 6).

Metodę SR ATRP wykorzystującą różne *inifertery* z powodzeniem zastosowano do polimeryzacji monomerów winylowych i akrylowych, używając układy inicjujące: TPED/FeCl₃/PPh₃, dietylo-2,3-dicyano-2,3-bursztynian difenylo/FeCl₃/PPh₃ oraz disulfid tetraetylotiuramu/CuBr/2,2'-bipirydylo (bpy). W warunkach takiej polimeryzacji następuje korzystne zmniejszenie stężenia pierwotnych rodników na etapie inicjowania, identycznie jak w przypadku metody NI ATRP [11].

Metodą ATRP otrzymano także poli(akrylan *n*-butylu) (PBA-OH) funkcjonalizowany końcowymi grupami -OH, który posłużył z kolei jako reaktywny stabilizator, tzw. *surfomer*, do przygotowania poliuretanowych cząstek typu *core-shell*. Proces opiera się na reakcji PBA-OH, TDI i glikolu etylenowego (GE), w obecności DBTDL (rys. 1) [32]. Substrat hydroksylowy PBA-OH otrzymano w wyniku zakańczania rosnących łańcuchów poli(akrylanu *n*-butylu) alkoholem allylowym w obecności Cu(0) [równanie (7)]. Jako układ inicjujący skuteczny już w temp. 40 °C użyto 2-bromopropionianu metylu i CuBr/PMDETA [32].





Rys. 1. Synteza cząsteczek PUR typu core-shell w wyniku poliaddycji [32]

Fig. 1. Synthesis of core-shell polyurethane (PU) particles by the polyaddition process

Średnice cząstek *core-shell* uzyskanych z tak otrzymanych kopolimerów blokowych PBA-*b*-PUR wynosiły 0,5–3 μm, w warunkach zawartości *surfomera* PBA-OH w przedziale 2–20 % mas. [32].

POWIERZCHNIOWO INICJOWANA ATRP – CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA I WYKORZYSTANIE W MODYFIKACJI POLIURETANÓW

Powierzchniowo inicjowana ATRP (SI ATRP) jest jedną z kilku metod, które pozwalają na utworzenie w warunkach *in situ* związanych powierzchniowo cienkich błon polimerowych na różnych materiałach. Mechanizm procesu CRP, umożliwiając kontrolę długości makrocząsteczek, stwarza tym samym warunki wytworzenia błon polimerowych o różnej grubości [33].

Szczepienie łańcuchów polimeru na zabezpieczonej w ten sposób powierzchni można prowadzić z wykorzystaniem obecnych na tej powierzchni grup funkcyjnych („grafting to”) lub szczepienia wewnątrz łańcucha („grafting from”) [34]. Zgodnie z pierwszą metodą, łańcuchy nowego polimeru zostają wprowadzone na powierzchnię materiału modyfikowanego w wyniku reakcji końcowych grup funkcyjnych polimeru z grupami aktywnymi obecnymi na powierzchni materiału. Stosunkowo małe wartości gęstości szczepienia uzyskiwane w tym przypadku mogą być wynikiem obecności zawad przestrzennych, aktywnych zwłaszcza w przypadku długich labilnych łańcuchów wszczepianych polimerów. Natomiast w metodzie „grafting from”, polimeryzacja jest inicjowana na powierzchni, zwykle z wykorzystaniem wytwarzanych różnymi metodami wolnych rodników.

Charakter konwencjonalnej polimeryzacji rodnikowej jest przyczyną uzyskiwania małej gęstości szczepienia, ponieważ już zaszczepione łańcuchy inhibują inicjowanie nowych łańcuchów. Ponadto, długość łańcucha polimeru nie może być kontrolowana ze względu na całkowicie przypadkową ich terminację [35]. Metoda SI ATRP daje korzystną możliwość szczepienia łańcuchów polimeru o jednakowej długości i uzyskiwania dużej gęstości szczepienia właśnie z powodu braku reakcji zakańczania i przenoszenia łańcucha oraz szybkiego inicjowania. Pojawiła się znaczna ilość publikacji dotyczących polimeryzacji SI ATRP, która umożliwia szczepienie polimerów na różnych materiałach, takich jak polimery krzemooorganiczne (silikony) [36–45], mikrokrystaliczna celuloza [46–48], złoto [49–51], stal nierdzewna [52] i szkło [53], jak również szczepienia hydrofilowych polimerów na biomateriałach polimerowych wytwarzanych z udziałem takich polimerów jak PUR i PDMS [35].

Jak już wspomniano, PUR charakteryzują się dobrymi właściwościami fizyko-mechanicznymi i z tego względu są powszechnie stosowane jako biomateriały. Jednakże ich użycie w kontakcie z krwią jest ograniczone ze względu na stosunkowo niewielką biokompatybilność na skutek tendencji do adsorbowania białek na bardziej hydro-

fobowej powierzchni PUR [54]. Jeżeli powierzchnia biomateriału wchodzi w kontakt z krwią, to bardzo szybko zachodzi koagulacja oraz adhezja płytek krwi, co prowadzi do jej krzepnięcia. Zapobieganie adsorpcji białka w wyniku wprowadzania polimerów hydrofilowych jest skutecznym sposobem udoskonalania biokompatybilności omawianych materiałów [35].

Okazało się, że efektywne czynniki zapobiegające adsorpcji białka stanowią poli(tlenek etylenu) (PEOX) oraz polimery zawierające glikol oligo(oksyetylenowy) (OEG) lub, w szczególności, jeszcze bardziej hydrofilową jego pochodną monometakrylanową (OEGMA) ze względu na stosunkowo małe wartości swobodnej energii powierzchniowej tego polimeru i obecność bardzo elastycznych segmentów OEGMA [35].

Jest wiele możliwości modyfikowania powierzchni za pomocą PEOX, np. na drodze wykorzystania szczepienia „grafting to” lub „grafting from” [54]. W porównaniu z uprzednio omawianymi metodami SI ATRP ma szereg zalet, np. stwarza możliwość polimeryzowania różnorodnych monomerów, nie wymaga rygorystycznego usuwania zanieczyszczeń oraz stosowania ostrych warunków reakcji, a także pozwala na uzyskiwanie jednolitej długości szczepionego łańcucha oraz stosunkowo dużej gęstości szczepienia [54].

Powszechnie używanym sposobem kowalencyjnego przyłączania inicjatorów ATRP do modyfikowanych powierzchni jest reakcja alkoksylanów z nieorganicznymi powierzchniami. Tego typu silanowanie może być jednak zastosowane przede wszystkim w odniesieniu do powierzchni nieorganicznych i przyczynia się do tworzenia na nich koloidalnych postaci kondensatów alkoksylanowych, które są trudne lub wręcz niemożliwe do usunięcia [33].

Inną powszechnie wykorzystywaną techniką jest kompleksacja polielektrolitowa [55], zgodnie z którą warstwa zawierająca inicjator powstaje wskutek adsorpcji polielektrolitu (polikationu) na (zazwyczaj) anionowej powierzchni. Przykładem takiej powierzchni jest powłoka polistyrenowa (TCPS) otrzymywana na płycie Petriego w wyniku polimeryzacji plazmowej. Jednakże ilość grup hydrofilowych na tej powłoce jest stosunkowo niewielka, dlatego też gęstość grup anionowych na powierzchni może być niewystarczająca do efektywnego pokrycia modyfikowanej tą metodą powierzchni makroinicjatorem polielektrolitycznym i utworzenia dzięki temu pożądanego gęsto upakowanego „polimeru szczotkowego” [33].

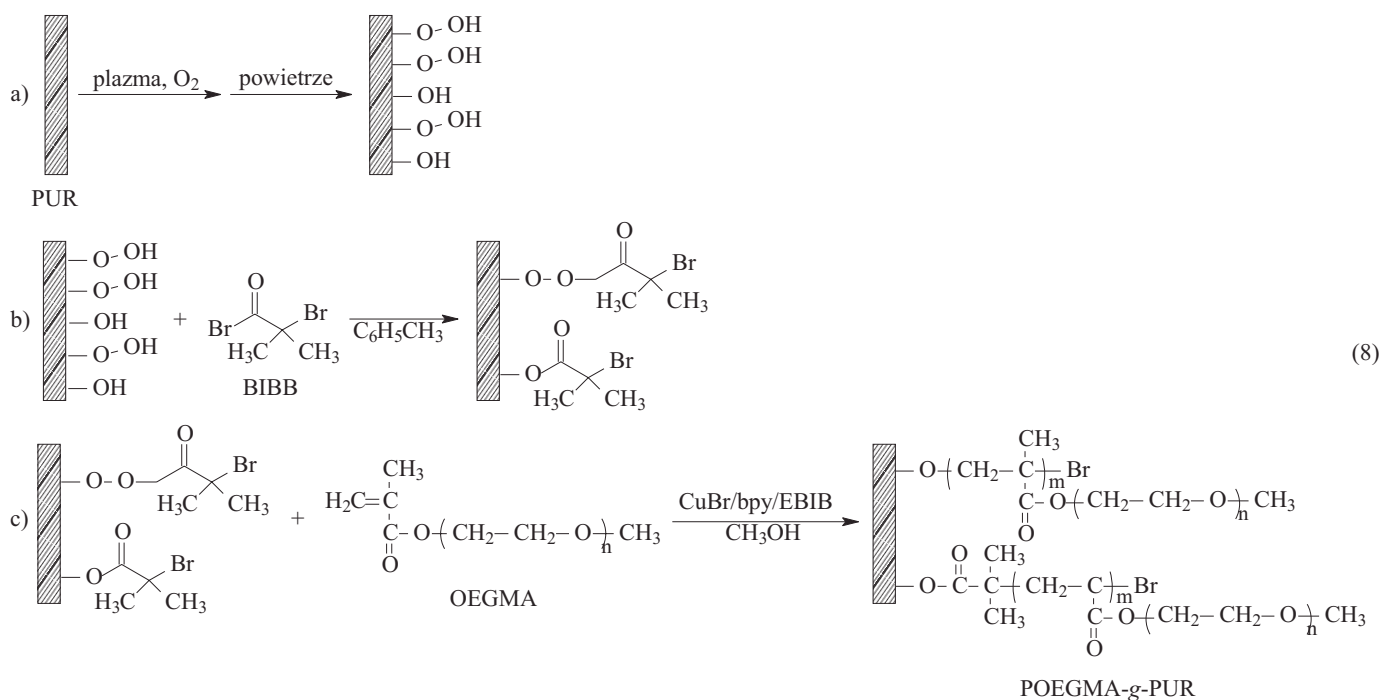
Skutecznym sposobem zwiększania stężenia wolnych rodników na modyfikowanej powierzchni może być polimeryzacja inicjowana plazmą [35]. Powstające w plazmie aktywne cząsteczki monomeru przenoszą się wtedy na powierzchnię polimeru stałego, gdzie reakcja wzrostu łańcucha przebiega już w klasyczny sposób, bez udziału plazmy [56]. Duża energia plazmy i długi czas jej oddziaływania mogą powodować jednak miejscowe wytrawianie powierzchni i zwiększać w tych miejscach jej chropo-

watość, dlatego czas naświetlania i energia plazmy muszą być optymalnie dobrane i kontrolowane, aby zapewnić zarówno efektywność inicjowania, jak i często wymaganą w różnych zastosowaniach gładkość powierzchni [54].

Przykładem takiego rozwiązania jest szczepienie powierzchni PUR w procesie trój etapowej modyfikacji, która obejmuje plazmową insercję atomów tlenu, immobilizowanie inicjatora i polimeryzację SI ATRP, co zobrazowano układem równań (8a)–(8c) [35, 54].

Na pierwszym etapie tej modyfikacji [równanie (8a)] przeprowadzono aktywowanie powierzchni PUR plazmą w obecności tlenu, w celu wprowadzenia bardzo aktywnych chemicznie hydrofilowych grup funkcyjnych – wodoronadtlenkowych, nadtlenkowych i hydroksylowych, po czym powierzchnię PUR poddano działaniu powietrza. Utworzone w ten sposób aktywne centra rodnikowe reagowały z tlenem i wilgocią z powietrza tworząc nowe grupy -OH i -OOH [35].

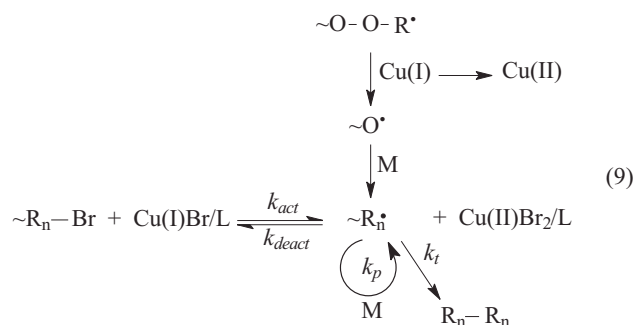
Na drugim etapie [równanie (8b)] cząsteczki inicjatora immobilizowano na reaktywnej i hydrofilowej powierzchni PUR poprzez reakcję powierzchniowych grup hydroksylowych i wodoronadtlenkowych z bromkiem kwasu 2-bromoizomasłowego (BIBB); powstawały wówczas inicjatory, odpowiednio, normalnej i odwracalnej polimeryzacji typu ATRP [54]. Wreszcie, na ostatnim eta-



pie [równanie (8c)], wykorzystując polimeryzację SI ATRP wobec kompleksu Cu(I)Br/2,2'-bipirydyl jako katalizatora otrzymywano na modyfikowanej powierzchni warstwę poli[metakrylanu glikolu oligo(oksyetylenowego)] (POEGMA). W celu kontrolowania długości tego polimeru wprowadzono znaną ilość 2-bromomaślanu etylu (EBIB) jako inicjatora. Proces polimeryzacji OEGMA

można prowadzić zarówno na powierzchni modyfikowanego PUR, jak i w rozpuszczalniku (metanolu) [35].

Właściwy dla tego procesu mechanizm polimeryzacji SI ATRP przedstawiono równaniem (9):



gdzie: \sim oznacza powierzchnię PUR, R_n – POEGMA, $\text{R}_n\text{-Br}$ – inicjator NI ATRP na powierzchni PUR, $\sim\text{O}-\text{O}-\text{R}$ – inicjator SR ATRP na powierzchni PUR, $\sim\text{R}_n^{\bullet}$ – utworzony w wyniku aktywacji rosnący makrorodnik, k_{act} – stała szybkości aktywacji, k_{deact} – stała szybkości dezaktywacji, Cu(I)Br/L – kompleks aktywujący, $\text{Cu(II)Br}_2/\text{L}$ – kompleks dezaktywujący, L – ligand [35, 1].

Metodzie NI ATRP przypisuje się inicjowanie przez atomy Br, podczas gdy technice SR ATRP – inicjowanie przez grupy nadtlenkowe OOR. Stosując proces jedno-

cznie odwracalnego (powierzchniowo inicjowanego) i normalnego inicjowania (SR&NI) w polimeryzacji ATRP prowadzonej w masie, rozpuszczalniku lub emulsji uzyskano możliwość kontrolowania jego przebiegu: ciężar cząsteczkowy polimeru wzrastał liniowo z konwersją monomeru, a wartość DI była względnie mała i wynosiła 1,1–1,3. Ponadto, ciężar cząsteczkowy szcze-

pionych łańcuchów polimeru można regulować dodaniem inicjatora w trakcie reakcji [35].

Wykorzystując tak otrzymany materiał zbadano adsorpcję na nim białka z osocza i wodnego roztworu soli fizjologicznej buforowanego tris(hydroksymetylo)aminoetanem [35, 54]. Stwierdzono, że po modyfikacji powierzchni PUR adsorpcja białka w obu tych przypadkach jest znacznie mniejsza, a dodatkowo odnotowano zmniejszenie się jej ze wzrostem długości łańcucha POEGMA. Powierzchnia PUR szczepionego POEGMA okazała się więc odporna na białko, zmniejszając adsorpcję fibrynogenu (Fg) i lizozomu (Lys) do poziomu, odpowiednio, 84–98 % i 67–91 %, w porównaniu z powierzchnią analogicznego niemodyfikowanego PUR, a istotne pod tym względem okazały się także wymiary cząsteczek adsorbowanego białka [35, 54].

Polimeryzację SI ATRP zastosowano także do nanorurek węglowych [57], błon poli(fluorku winylidenu) (PVDF) [33, 58, 59], micel typu *core-shell* [33, 60, 61], nanocząstek o właściwościach ferromagnetycznych [47, 62, 63], a także płytek krzemowych [37–40, 43, 45]. Omawiany sposób polimeryzacji okazał się zatem dogodną metodą projektowania nowej generacji materiałów elektronicznych i biomedycznych, takich jak powłoki o regulowanej grubości mocno połączone z substratem [33], powłoki antybakteryjne [52, 59, 64, 65] oraz tzw. powierzchnie białko-odporne [33, 35, 54, 66].

PODSUMOWANIE

W ostatnich latach pojawiły się nowe metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, które z powodzeniem zastosowano do otrzymywania kopolimerów poliuretanowych. Opierają się one na ogół na zasadzie odwracalnej terminacji i wykorzystuje się w nich odpowiednio syntetyzowany *iniferter* poliuretanowy oraz procesy ATRP i SI ATRP, w których najczęściej atom Br wprowadzany do makrocząsteczki PUR jest odwracalnie przenoszony na kompleks metalu przejściowego.

Jednym z ważniejszych kierunków sprzyjających rozwojowi opisywanych technik polimeryzacji jest nowoczesna inżynieria biomateriałowa związana z projektowaniem poliuretanowych powłok antybakteryjnych, biogodnych powłok przydatnych do kontaktu z krwią, w konstruowaniu rusztowań w inżynierii tkankowej i wytwarzaniu powierzchni odpornych na białko. PUR są chętnie stosowane jako biomateriały z powodu dobrych właściwości fizycznych i wytrzymałości mechanicznej, jednakże ich bezpośrednie użycie w kontakcie z krwią jest ograniczone ze względu na niewielką biokompatybilność hydrofobowej powierzchni poliuretanowej, czemu można przeciwdziałać dzięki ich hydrofilizacji opisanymi powyżej metodami.

Z punktu widzenia nowoczesnych metod inżynierii materiałowej stosowanych w elektronice cenna jest również możliwość szczepienia łańcuchów PUR na substratach takich jak nanorurki węglowe, błony PVDF, micelle

typu *core-shell*, nanocząstki magnetyczne a także mikroskopijne płytki krzemowe.

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, nr 5 i 6.
- [2] Zetterlund P. B., Kagawa Y., Okubo M.: *Chem. Rev.* 2008, **108**, 3749.
- [3] Tong L., Shen Z., Zhang S., Li Y. J., Lu G. L., Huang X. Y.: *Polymer* 2008, **49**, 4534.
- [4] Pouget E., Tonnar J., Lucas P., Lacroix-Desmazes P., Ganachaud F., Boutevin B.: *Chem. Rev.* 2010, **110**, 1233.
- [5] Sciannamea V., Jerome R., Detrembleur C.: *Chem. Rev.* 2008, **108**, 1104.
- [6] Tobita H.: *Macromol. Theor. Simul.* 2009, **18**, 108.
- [7] Patel A., Mequanint K.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 6272.
- [8] Patel A., Mequanint K.: *Polymer* 2009, **50**, 4464.
- [9] Lalevee J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J. P.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2007, **45**, 2436.
- [10] Nemoto Y., Nakayama Y.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 4505.
- [11] Verma H., Tharanikkarasu K.: *express Polym. Lett.* 2008, **8**, 579.
- [12] Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1554.
- [13] Kim B. K., Lee J. S., Lee M. Ch., Yoon K. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 1971.
- [14] Sundar S., Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **87**, 1109.
- [15] Kim B. K., Tharanikkarasu K., Lee J. S.: *Colloid Polym. Sci.* 1999, **277**, 286.
- [16] Lee J. S., Baek S. H., Tharanikkarasu K., Kim B. K.: *Applied Chemistry* 1998, **2**, 24.
- [17] *Pat. USA* 7 314 899 (2004).
- [18] *Zgłosz. Pat. USA* 20060167177 (2006).
- [19] Baek S. H., Kim B. S., Kim B. K.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **49**, 353.
- [20] Chen X. P., Qiu K. Y., Swift G., Westmoreland D. G., Wu S.: *Eur. Polym. J.* 2000, **35**, 1547.
- [21] Wang T.-L., Huang F.-J.: *Polymer* 2000, **41**, 5219.
- [22] Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *Polym. Bull.* 1996, **37**, 711.
- [23] Tharanikkarasu K., Kim B. K.: *Polym. Bull.* 1998, **40**, 675.
- [24] Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *J. Macromol. Sci. Part A* 1996, **33**, 417.
- [25] Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, **34**, 1723.
- [26] Mahesh G. N., Sivaraman A., Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, **35**, 1237.
- [27] Jiang G., Tuo X., Wang D., Liu J.: *React. Funct. Polym.* 2009, **70**, 175.
- [28] Patel A., Mequanint K.: *Macromol. Biosci.* 2007, **7**, 727.
- [29] Mequanint K., Patel A., Bezuidenhout D.: *Biomacromolecules* 2006, **7**, 883.
- [30] Tharanikkarasu K., Verma H., Jang W., Lee S. K., Seo J., Baek S., Han H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 1538.
- [31] Verma H., Tharanikkarasu K.: *Polym. Int.* 2008, **57**, 226.
- [32] Radhakrishnan B., Chambon P., Cloutet E., Cramail H.: *Colloid Polym. Sci.* 2003, **281**, 516.
- [33] Patrucco E.,

Ouasti S., Vo C. D., De Leonardis P., Pollicino A., Armes S. P., Scandola M., Tirelli N.: *Biomacromolecules* 2009, **10**, 3130. [34] Guo Y.-M., Wang T., Zhou Y.-F., Pan C.-Y.: *Polymer* 2001, **42**, 6385. [35] Jin Z., Feng W., Zhu S., Sheardown H., Brash J. L.: *J. Biomed. Mater. Res.* 2009, **91A**, 1189. [36] Czaun M., Rahman M. M., Takafuji M., Ihara H.: *Polymer* 2008, **49**, 5410. [37] Shen R., Mu B., Du P., Liu P.: *Nano. Res. Lett.* 2009, **4**, 1271. [38] Zhang H., Lei X., Su Z., Liu P.: *J. Polym. Res.* 2007, **14**, 253. [39] Huang Z., Chen Y., Zhou W., Guo Z.: *Polym. Bull.* 2009, **62**, 615. [40] Li L., Hu W., Chi L., Fuchs H.: *J. Phys. Chem. B* 2010, **114**, 5315.

[41] Edmondson S., Nguyen N. T., Lewis A. L., Armes S. P.: *Langmuir* 2010, **26**, 7216. [42] Orski S. V., Fries K. H., Sheppard G. R., Locklin J.: *Langmuir* 2010, **26**, 2139. [43] Huang Ch., Tassone T., Woodberry K., Sunday D., Green D. L.: *Langmuir* 2009, **25**, 13 351. [44] Riachi C., Schuwer N., Klok H.-A.: *Macromolecules* 2009, **42**, 8077. [45] Pasetto P., Blas H., Audouin F., Boissiere C., Sanchez C., Save M., Charleux B.: *Macromolecules* 2009, **42**, 5983. [46] Meng T., Gao X., Zhang J., Yuan J., Zhang Y., He J.: *Polymer* 2009, **50**, 447. [47] Yi J., Xu Q., Zhang X., Zhang H.: *Cellulose* 2009, **16**, 989. [48] Morandi G., Heath L., Thielemans W.: *Langmuir* 2009, **25**, 8280. [49] Wei Q., Zhou W., Ji J., Shen J.: *Nanoscale Res. Lett.* 2009, **4**, 84. [50] Ma H. W., Wells M., Beebe T. P. Jr., Chilkoti A.: *Adv. Funct. Mater.* 2006, **16**, 640.

[51] Stadermann J., Erber M., Komber H., Brandt J., Eichhorn K.-J., Bonsch M., Mertig M., Voit B.: *Macromole-*

cules 2010, **43**, 3136. [52] Yuan S. J., Pehkonen S. O., Ting Y. P., Neoh K. G., Kang E. T.: *Langmuir* 2010, **26**, 6728. [53] Tugulu S., Arnold A., Sielaff I., Johnsson K., Klok H.-A.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 1602. [54] Jin Z., Feng W., Beisser K., Zhu S., Sheardown H., Brash J. L.: *Coll. Surf. B: Biointerf.* 2009, **70**, 53. [55] Edmondson S., Vo C. D., Armes S. P., Unali G. F.: *Macromolecules* 2007, **40**, 5271. [56] Pieli-chowski J., Puszyński A.: „Chemia Polimerów”, WNT TEZA, Kraków 2004. [57] Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis K.: *Prog. Polym. Sci.* 2010, **35**, 365. [58] Singh N., Husson S. M., Zdyrko B., Luzinov I.: *J. Membrane Sci.* 2005, **262**, 81. [59] Barbey R., Lavanant L., Paripovic D., Schuwer N., Sugnaux C., Tugulu S., Klok H.-A.: *Chem. Rev.* 2009, **109**, 5437. [60] Wu W., Jiang C.: *Nanoscale Res. Lett.* 2008, **3**, 397.

[61] Rahman M. A., Karim M. R., Miah M. A. J., Ahmad H., Yamashita T.: *Macromol. Res.* 2010, **3**, 247. [62] Chang Y., Bai Y. P., Teng B., Li Z. L.: *Chin. Sci. Bull.* 2009, **7**, 1191. [63] Li G., Zeng D. L., Wang L., Zong B., Neoh K. G., Kang E. T.: *Macromolecules* 2009, **42**, 8561. [64] Murata H., Koepsel R. R., Matyjaszewski K., Russell A. J.: *Biomaterials* 2007, **28**, 4870. [65] Huang J. Y., Murata H., Koepsel R. R., Russell A. J., Matyjaszewski K.: *Biomacromolecules* 2007, **8**, 1396. [66] Tugulu S., Klok H. A.: *Biomacromolecules* 2008, **9**, 906.

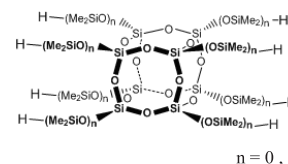
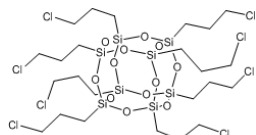
Otrzymano 8 VII 2010 r.



Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych

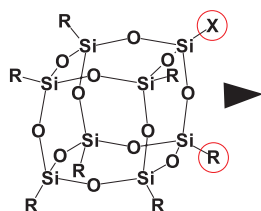
Projekt realizuje Konsorcjum *NanoSił* w którego skład wchodzi:

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu – jednostka koordynująca Projekt
 Koordynator projektu: Prof. dr hab. Bogdan Marciniak, Wydziału Chemii UAM
 Politechnika Poznańska, Politechnika Rzeszowska,
 Politechnika Krakowska, Politechnika Łódzka,
 Poznański Park Naukowo – Technologiczny Fundacji UAM



Celem projektu jest przeprowadzenie kompleksowych badań nad otrzymywaniem nanokompozytów polimerowych z wykorzystaniem silseskwioxanów jako nanonapełniaczy modyfikatorów zmierzających do opracowania technologii nanokompozytów jako wysokoprzetworzonych materiałów o różnorodnych możliwościach zastosowań.

- Nanokompozyty z osnową:
 - poliamidową,
 - polioksymetylenową,
 - epoksydową,
 - poli(met)akrylową i nienasyconych poliestrów,
 - poliuretanową,
 - silikonową,
- Nanokompozyty innych polimerów termoplastycznych (poliolefiny, politereftalan etyleny, polichlorek winylu),
- Nanokompozyty elastomerowe,



X - Grupa reaktywna oddziałująca z polimerami (jedna lub max 8)
 R - Grupy niereaktywne wpływają na rozpuszczalność i kompatybilność układu

Tematyka projektu dotyczy nanokompozytów, które w ostatnich latach wzbudzają ogromne zainteresowanie ze względu na różnorodne kierunki zastosowań. Zastosowanie nanonapełniaczy w ilości nawet 10-20 krotnie mniejszej w stosunku do tradycyjnych napełniaczy umożliwia znaczącą modyfikację szeregu właściwości polimeru. Jednymi z najbardziej intrygujących nanonapełniaczy są silseskwioxany, które ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową i obecność reaktywnych grup, mogą oddziaływać z matrycą polimerową i modyfikować właściwości warstwy polimeru na granicy faz. Tym samym można projektować właściwości kompozytu na poziomie molekularnym. Zakres badawczy projektu przewiduje usystematyzowane badania, począwszy od syntezy odpowiednich funkcjonalizowanych silseskwioxanów oraz polimerów lub oligomerów, wytworzenia określonych mieszanek kompozytowych i ich przetworstwa, następnie badania ich różnorodnych właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i barierowych a skończywszy na opracowaniu technologii wytwarzania najbardziej interesujących nanokompozytów.

Projekt współfinansowany jest z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Umowa o dofinansowanie nr UDA-POIG.01.03.01-30-173/09-01 została zawarta przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (koordynatora projektu) 17 września 2009 roku. Okres realizacji 1.01.2010 – 31.12.2013.