

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PRZEMYSŁAW KUBISA

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

e-mail: pkubisa@bilbo.cbmm.lodz.pl

Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów^{*)}

RADICAL FOLYMERIZATION WITH REVERSIBLE DEACTIVATION OF ACTIVE SPECIES

Summary — The living polymerization discovered by M. Szwarc (in ionic polymerization) opened new vistas and systems leading to living polymers are now prepared in growing numbers. Certain systems, especially ones undergoing radical polymerization, were found to produce, in spite of the termination reaction, living polymers endowed with predetermined molecular weights and narrow *MWD*. Such systems include those in which active species remain at equilibrium with dormant species produced by a fast and totally reversible reaction which process is on the top of a slow irreversible reaction of termination (eqns. 2, 3). First trials to produce such processes in radical polymerization date back to the 1980 s, but only recently systems were developed which fully meet all the requirements. The nitroxide mediated radical polymerization (e.g., TEMPO) (Figs. 2, 3; eqns. 5 and 7) and the atom transfer radical polymerization (ATRP, eqns. 8—10) are the processes most extensively studied. Fundamental features of these processes are reviewed, their limitations are discussed, and MALDI TOF applications are described to study the ATRP polymerization of acrylates (Fig. 4).

Key words: radical polymerization, reversible deactivation of active species, nitroxide mediated radical polymerization (TEMPO), atom transfer radical polymerization (ATRP).

Wprowadzenie do chemii polimerów pojęcia żyjącej polimeryzacji jonowej (M. Szwarc, 1956 [1, 2]) doprowadziło do istotnego postępu w badaniach kinetyki i mechanizmu polimeryzacji, jak również do opracowania

nowych metod syntetycznych. W polimeryzacji żyjącej nie występują reakcje zakończenia i przeniesienia łańcucha. Jeśli dodatkowo zostaje spełniony warunek szybkiego inicjowania, uzyskuje się polimery o stopniu polimeryzacji DP_n określonym równaniem (1):

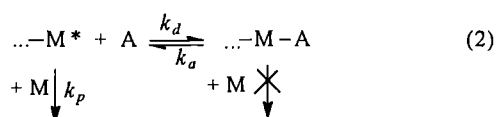
$$DP_n = ([M]_0 - [M]_t) / [I]_0 \quad (1)$$

gdzie: $[M]_0$, $[M]_t$ — odpowiednio początkowe i aktualne stężenie monomeru, $[I]_0$ — początkowe stężenie inicjatora.

*) Tekst stanowi skróconą wersję wykładu wygłoszonego przez autora podczas XV Ogólnopolskiego Seminarium "Postępy w chemii i fizyce polimerów" zorganizowanego przez Sekcję Polimerów PTChem oraz Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi w dniu 23 kwietnia 1999 r.

Polimery te charakteryzują się wąskim rozkładem ciężarów cząsteczkowych (równym rozkładowi Poissona) i zachowują zdolność do dalszego wzrostu łańcucha nawet po wyczerpaniu pierwotnego monomeru, co umożliwia otrzymywanie kopolimerów blokowych.

Układy żyjące uzyskano początkowo w procesach anionowej polimeryzacji styrenu [3], następnie w polimeryzacji innych monomerów przebiegającej wg mechanizmu anionowego, a w późniejszym okresie również wg mechanizmu kationowego [2]. Poznawanie nowych układów i badanie występujących w nich zależności kinetycznych doprowadziło do sformułowania poglądu, że cechy polimeryzacji żyjącej mogą wystąpić również w układach, w których przebiega zakończenie łańcucha, pod warunkiem, że jest to proces odwracalny [4]:



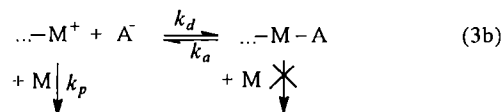
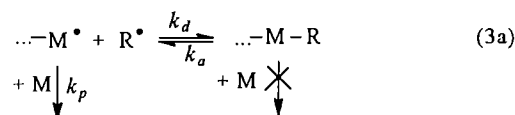
gdzie: k_d — stała szybkości dezaktywacji, k_a — stała szybkości re(aktywacji), k_p — stała szybkości propagacji.

Jeśli reakcje dezaktywacji i reaktywacji aktywnych centrów [opisane odpowiednio stałymi szybkości k_d i k_a w równaniu (2)] są wystarczająco szybkie w porównaniu z propagacją (opisaną stałą szybkości k_p), to wszystkie makrocząsteczki zachowują zdolność do uczestniczenia w propagacji, choć w danej chwili udział w tej reakcji biorą tylko te makrocząsteczki, które aktualnie istnieją w postaci aktywnej ($-M^*$, a nie $-M-A$). Jedynym skutkiem występowania odwracalnej dezaktywacji aktywnych centrów jest więc mniejsza szybkość polimeryzacji w takim układzie.

Poznanie i zrozumienie procesów polimeryzacji jonowej przebiegających z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów [5—9] w połączeniu z dostępną wiedzą dotyczącą procesów polimeryzacji rodnikowej doprowadziło w ostatnich latach do odkrycia sposobów zrealizowania również polimeryzacji rodnikowej w taki sposób, aby jej przebieg był zbliżony do przebiegu jonowej polimeryzacji żyjącej, czyli do powstawania polimerów o wąskich rozkładach ciężarów cząsteczkowych i o liczbowo średnim stopniu polimeryzacji wyznaczonym przez stosunek stężeń monomeru i inicjatora, zgodnie z równaniem (1).

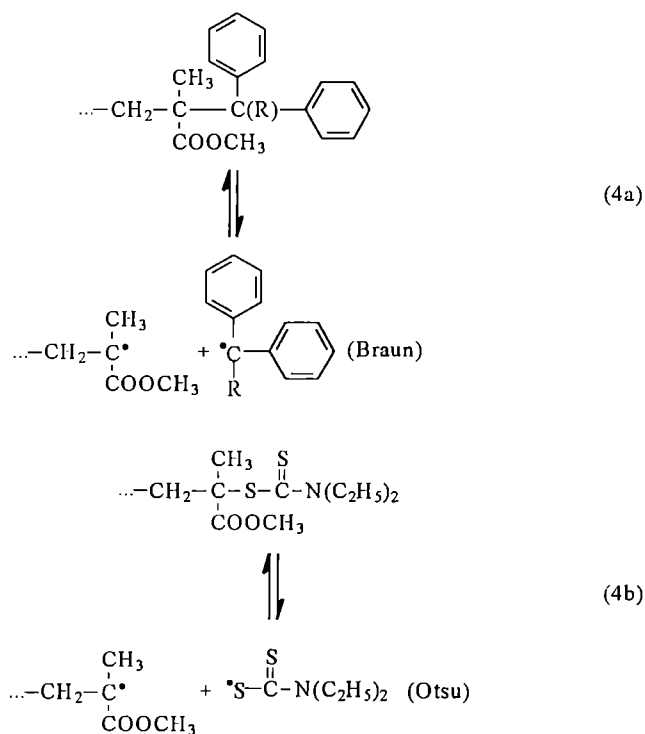
POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z ODWRACALNĄ DEZAKTYWACJĄ AKTYWNYCH CENTRÓW — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Pomiędzy procesami polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów i analogicznymi procesami polimeryzacji jonowej istnieje formalne podobieństwo:



Jest rzeczą interesującą, że zjawisko odwracalnej dezaktywacji rosnących makrorodników jest od dawna dobrze znane. Działają na tej zasadzie niektóre związki chemiczne znane jako spowalniacze (ang. *retarders*), stosowane już od dłuższego czasu w procesach polimeryzacji rodnikowej [10]. Dopiero jednak we wczesnych latach osiemdziesiątych uświadomiono sobie, że prowadzenie polimeryzacji rodnikowej wobec tego typu dodatków powoduje nie tylko zmniejszenie szybkości polimeryzacji, ale wówczas, gdy reakcja dezaktywacji jest odwracalna, wywiera również wpływ na ciężary cząsteczkowe otrzymywanych polimerów i rozkłady ciężarów cząsteczkowych.

Pierwsze świadome próby zrealizowania polimeryzacji rodnikowej w taki sposób, aby jej przebieg przypominał przebieg żyjącej polimeryzacji jonowej zostały podjęte przez Borsiga [11], Brauna [12] i Otsu [13]. Otsu po raz pierwszy użył określenia "żyjąca polimeryzacja rodnikowa" do opisu charakterystycznych cech tego procesu. Równanie (4) przedstawia zastosowane we wczesnych pracach sposoby zrealizowania polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją rosnących makrorodników:

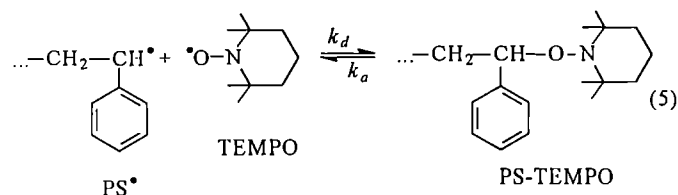


W wyidealizowanym schemacie polimeryzacji z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów, nieaktyw-

na postać (*dormant species*) nie powinna ulegać innym reakcjom, poza odtworzeniem makrorodnika. Dodatkowo, rodnik powstający obok rosnącego makrorodnika w procesie dysocjacji również nie powinien ulegać innym reakcjom niż odwracalnej rekombinacji z makrorodnikiem. Wczesne układy nie spełniały tych warunków w stopniu wystarczającym, aby metody te nabrały większego znaczenia.

W latach osiemdziesiątych grupa autorów australijskich opatentowała układ, który dobrze spełniał wymagane warunki i umożliwiał zrealizowanie polimeryzacji rodnikowej styrenu oraz jego pochodnych biegnącej w sposób zbliżony do żyjącej polimeryzacji jonowej, a więc w której stopień polimeryzacji rósł liniowo ze wzrostem stopnia przereagowania, powstające zaś polimery miały wąskie rozkłady ciężarów cząsteczkowych [14].

Odwracalną dezaktywację rosnących makrorodników osiągnięto prowadząc polimeryzację wobec trwałych rodników nitroksylowych, np. TEMPO:



Dopiero jednak w połowie lat dziewięćdziesiątych uświadomiono sobie w pełni potencjalne możliwości, jakie stwarza taki przebieg polimeryzacji rodnikowej [15], od tego czasu jest to chyba najbardziej intensywnie rozwijany dział chemii polimerów.

Dalsza część tego artykułu jest poświęcona omówieniu podstawowych cech procesu polimeryzacji rodnikowej przebiegającej z odwracalną dezaktywacją makrorodników. Jakkolwiek zaproponowano już wiele układów, w których proces ten można zrealizować [16], wszystkie one wykorzystują tę samą zasadę. Dlatego dalsza dyskusja zostanie ograniczona do dwu najbardziej intensywnie badanych grup układów: polimeryzacji wobec rodników nitroksylowych oraz polimeryzacji z przeniesieniem atomu. W literaturze anglojęzycznej stosuje się odpowiednio w odniesieniu do tych układów określenia: "Nitroxide (lub TEMPO) Mediated Radical Polymerization" i "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)" [16].

POLIMERYZACJA WOBEC RODNIKÓW NITROKSYLOWYCH

Równania (3a) i (3b) ilustrują formalne podobieństwo procesów odwracalnej dezaktywacji jonowych oraz rodnikowych aktywnych centrów, wskazując, że zrozumienie mechanizmu polimeryzacji jonowej miało niewątpliwie wpływ na badania polimeryzacji rodnikowej. Z kinetycznego punktu widzenia pomiędzy procesami polimeryzacji jonowej i polimeryzacji rodnikowej istnieje jednak zasadnicza różnica. W polimeryzacji jonowej re-

akcje zakończenia lub przeniesienia łańcucha są reakcjami pomiędzy aktywnym centrum a jakimkolwiek ze składników układu, stanowią więc, kinetycznie biorąc, reakcje pierwszego rzędu wobec stężenia aktywnych centrów, podobnie jak propagacja. Natomiast w polimeryzacji rodnikowej zakończenie przebiega jako reakcja pomiędzy dwoma makrorodnikami (rekombinacja lub dysproporcjonowanie), a więc jest to reakcja drugiego rzędu wobec stężenia aktywnych centrów, podczas gdy propagacja jest tu reakcją pierwszego rzędu wobec stężenia makrorodników. W przeciwieństwie więc do polimeryzacji jonowej, w której zmniejszenie stężenia aktywnych centrów nie wywiera wpływu na stosunek szybkości propagacji do szybkości zakończenia (R_p/R_t), w polimeryzacji rodnikowej stosunek ten rośnie w miarę spadku stężenia makrorodników [M^*]:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p [-M^*][M] \quad (6a)$$

$$R_t = -d[-M^*]/dt = k_t [-M^*][M^*] \quad (6b)$$

$$\frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{k_t[-M^*]} \quad (6c)$$

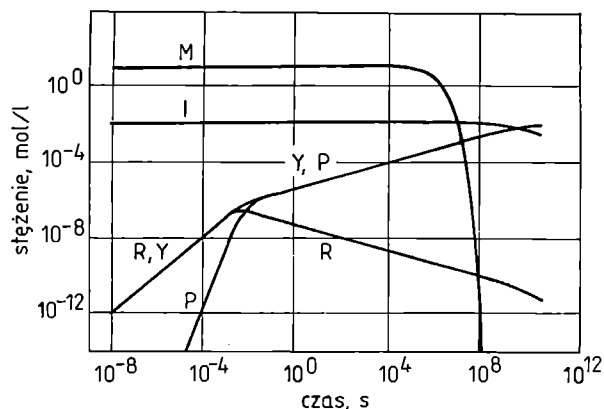
Zmniejszanie stężenia makrorodników w wyniku odwracalnej ich dezaktywacji powinno więc prowadzić do zmniejszania udziału reakcji zakończenia. To, w jakim stopniu ten czynnik decyduje o przydatności procesów polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją makrorodników, można prześledzić na przykładzie polimeryzacji styrenu wobec trwałych rodników TEMPO biegnącej wg równania (5).

Polimeryzację inicjuje się, podobnie jak w klasycznej polimeryzacji, w wyniku termicznego rozkładu inicjatora, którym może być nadtlenuk, AIBN lub odpowiednia alkoksylimina (analog postaci nieaktywnej). Proces z reguły prowadzi się w masie w temp. $\geq 100^\circ\text{C}$.

W tych warunkach termiczny rozkład inicjatora przebiega szybko, a powstające rodniki ulegają rekombinacji z TEMPO. Położenie stanu równowagi reakcji przedstawionej równaniem (5) jest bardzo silnie przesunięte w prawo ($K = k_a/k_t = 10^{11}$ mol/l w przypadku układu styren-TEMPO w temp. 120°C [17]), tak więc tylko znikoma część rodników wytworzonych w wyniku rozpadu inicjatora istnieje w postaci rodników, natomiast zdecydowana ich większość zostaje przekształcona w postać nieaktywną (odpowiednią alkoksyliminę).

Na podstawie podanej wartości stałej równowagi można obliczyć, że jeśli stężenie nieaktywnej alkoksyliminy wynosi 10^{-1} mol/l, to stężenie rodników powinno w pierwszej chwili być równe 10^{-6} mol/l i takie samo powinno być stężenie rodników TEMPO. Ponieważ propagujące rodniki mogą ulegać zakończeniu w wyniku rekombinacji, natomiast rodniki TEMPO nie ulegają nieodwracalnemu zakończeniu, to w układzie stężenie rodników TEMPO bardzo szybko staje się większe niż stężenie rodników propagujących. Zjawisko to jest określone jako efekt trwałego rodnika (*persistent radical effect*).

Z warunku zachowania położenia stanu równowagi wynika, że im większy staje się nadmiar rodników TEMPO w stosunku do propagujących rodników, tym mniejsze musi być stężenie tych ostatnich [18, 19]. Ilustruje to rys. 1 zaczerpnięty z pracy H. Fishera [18], a obrazujący symulowane zmiany stężeń propagujących rodników i rodników TEMPO podczas polimeryzacji inicjowanej przez odpowiednią alkoksyiminę.

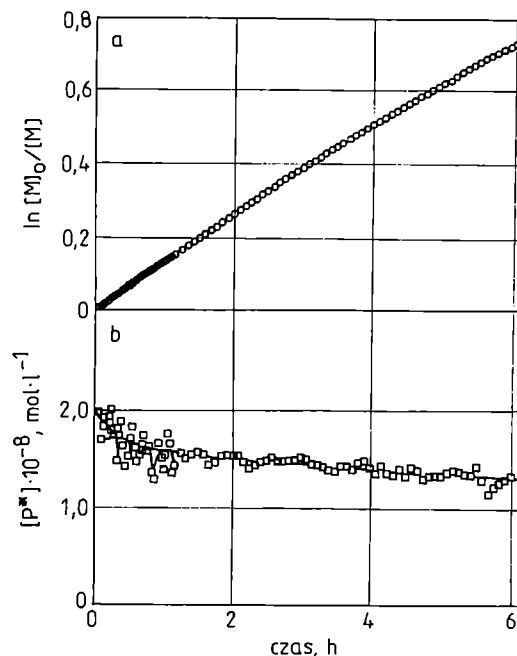


Rys. 1. Zmiany stężeń aktywnych rodników (R), nieaktywnych rodników (Y), makrocząsteczek (P), chwilowo nieaktywnych makrocząsteczek (I) oraz monomeru (M) w funkcji czasu polimeryzacji inicjowanej w wyniku rozpadu inicjatora R-Y [18]; objaśnienia w tekście

Fig. 1. Variations in concentration of transient (R) and persistent radicals (Y), dormant and the final (P) polymer chains, temporarily inactive macromolecules (I) and monomer (M) in relation to time of "living" polymerization initiated by homolysis of an R-Y initiator [18]; for explanations see main text

Aby możliwe było przedstawienie pełnej sytuacji, skala czasu na tym rysunku jest skalą logarytmiczną. W początkowym okresie (do ok. 10^{-3} s) stężenie propagujących rodników (R) powstających w wyniku dysocjacji alkoksyminy (R-Y) rośnie do ok. 10^{-6} mol/l. Po dłuższym czasie reakcji stężenie R zaczyna maleć w wyniku ich nieodwracalnego zakończenia i kumulowania się w układzie rodników TEMPO (Y), których stężenie systematycznie rośnie. W wyniku tych procesów, w tym stadium reakcji, w którym zaczyna się obserwować zużywanie monomeru (M), stężenie propagujących rodników wynosi już tylko ok. 10^{-9} mol/l, podczas gdy stężenie rodników TEMPO przekracza 10^{-4} mol/l. Należy zwrócić uwagę, że jakkolwiek w przedstawionej skali czasowej stężenie propagujących rodników maleje bardzo wyraźnie, to jednak w tym przedziale czasu, w którym obserwuje się polimeryzację (pomiędzy 10^4 i 10^8 s), spadek ten jest nieznaczny.

Fukuda wyznaczył stężenia propagujących rodników w polimeryzacji styrenu w masie w temp. 125°C wobec alkoksyminy (St-TEMPO) użytej w stężeniu $3,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l [17]; wyniki przedstawia rys. 2.



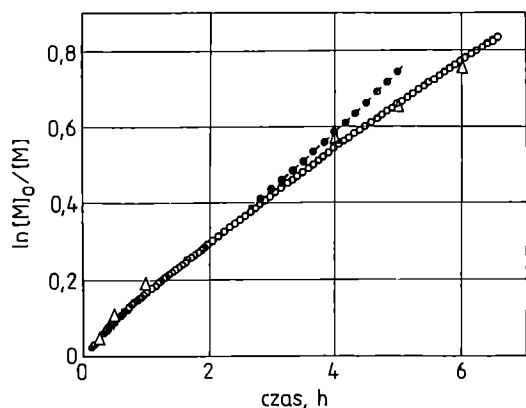
Rys. 2. Zależność (b) stężenia propagujących rodników polistyrenowych $[P^*]$ od czasu oznaczona na podstawie nachylenia wykresu kinetycznego pierwszego rzędu (a) z założeniem $k_p = 2300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$; polimeryzacja styrenu w masie w temp. 125°C wobec $0,036 \text{ mol/l}$ St-TEMPO jako inicjatora [17]

Fig. 2. Plots of polystyrene radical concentration $[P^*]$ in relation to time (b), as evaluated from the slope of the first-order kinetic plot (a) by assuming $k_p = 2300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. PS bulk-polymerized at 125°C over 0.036 mol/L St-TEMPO as initiator [17]

Stężenie propagujących makrorodników jest w tym układzie bliskie 10^{-8} mol/l i maleje w toku polimeryzacji od ok. $2 \cdot 10^{-8}$ mol/l do ok. $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Polimeryzacja nie biegnie więc ściśle w warunkach stanu ustalonego, choć odchylenie nie jest znaczne.

Przyjmując założenia stanu ustalonego, Fukuda analizował kinetykę polimeryzacji i doszedł do wniosku, że stężenie propagujących rodników nie zależy od stężenia inicjatora. Wyjaśnia to wcześniejszą obserwację, że szybkość polimeryzacji inicjowanej przez St-TEMPO nie tylko nie zależy od stężenia tego inicjatora, ale jest równa szybkości polimeryzacji inicjowanej termicznie w nieobecności inicjatora [20]. Porównanie szybkości polimeryzacji inicjowanej termicznie i polimeryzacji wobec różnych stężeń alkoksyminy St-TEMPO ilustruje rys. 3 zaczerpnięty z pracy Fukudy [17].

Przedstawione wyniki wskazują, że w rzeczywistości polimeryzacja inicjowana alkoksyminą St-TEMPO jest polimeryzacją inicjowaną termicznie, w której nieaktywna tworząca się polimeryczna alkoksymina PS-TEMPO jest jedynie rezerwuarem umożliwiającym ciągle odtwarzanie propagujących rodników. Wyjaśnia to, dlaczego układ ten funkcjonuje dobrze w polimeryzacji styrenu i jego pochodnych, a znacznie gorzej w po-

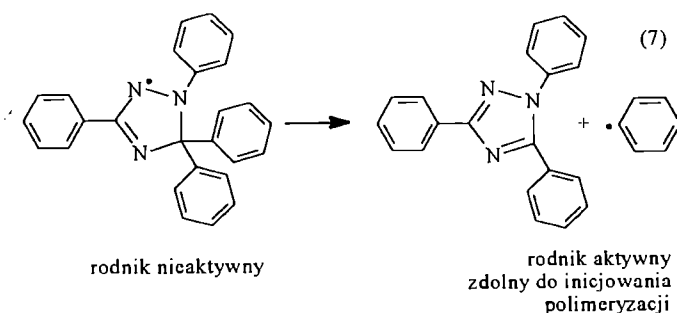


Rys. 3. Wykres kinetyczny pierwszego rzędu dotyczący polimeryzacji styrenu w masie w temp. 125°C: • — polimeryzacja termiczna, ○ — polimeryzacja wobec $3,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l St-TEMPO, △ — polimeryzacja wobec $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l BS-TEMPO (BS = rodnik 2-benzoiloksy-1-fenyletylowy) [17]

Fig. 3. First-order kinetic plot for bulk polymerization of PS at 125°C; • — thermal polymerization, ○ — polymerization over 0.036 mol/L St-TEMPO, △ — polymerization over 0.002 mol/L BS-TEMPO (BS = 2-benzoyloxy-1-phenylethyl radical) [17]

limeryzacji np. (met)akrylanów. W polimeryzacji styrenu bowiem, w wyniku termicznego inicjowania, uzupełniany jest w sposób ciągły ubytek rodników powodowany nieodwracalnym zakończeniem, natomiast w polimeryzacji innych grup monomerów, gdy inicjowanie termiczne nie ma większego znaczenia, w wyniku nieodwracalnego zakończenia i kumulowania się w układzie trwałych rodników (*persistent radical effect* zilustrowany na rys. 1), stężenie aktywnych makrorodników systematycznie maleje i polimeryzacja może się zatrzymać na etapie ograniczonego przereagowania monomeru.

Opracowano co prawda skuteczne metody prowadzenia kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (met)akrylanów wobec rodników nitroksylowych, ale wymaga to ciągłego uzupełniania stężenia rodników, np. w wyniku prowadzenia polimeryzacji wobec inicjatora, który wolno dysocjuje na rodniki [21, 22] lub, bardzo pomysłowo, na drodze zastosowania nieaktywnych rodników, które z odpowiednią szybkością dysocjują na rodniki aktywne [23], co pokazuje równanie (7):



Fakt, że obecność w układzie PS-TEMPO (w dowolnym stężeniu) nie wpływa na szybkość polimeryzacji styrenu i że szybkość ta jest taka sama jak w polimeryzacji inicjowanej termicznie w nieobecności TEMPO świadczy, że w obu układach są takie same stężenia propagujących rodników. Tym niemniej, w polimeryzacji w nieobecności PS-TEMPO (a więc w klasycznej polimeryzacji rodnikowej), ciężar cząsteczkowy polimeru nie zależy od konwersji i polimery mają typowe dla polimeryzacji rodnikowej rozkłady ciężarów cząsteczkowych, natomiast w polimeryzacji wobec PS-TEMPO liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe rosną liniowo ze wzrostem stopnia przereagowania $\{DP_n = ([St]_0 - [St]_t) / [St-TEMPO]_0\}$, a rozkłady ciężarów cząsteczkowych są stosunkowo wąskie.

Pomimo to, że stężenia propagujących rodników są takie same, oba układy zachowują się w różny sposób. Zatem, wcale nie zmniejszanie stężenia propagujących rodników w procesach z odwracalną dezaktywacją makrorodników (które to zmniejszenie w omawianym przypadku w ogóle nie występuje) jest decydującym czynnikiem sprawiającym, że wobec TEMPO polimeryzacja przypomina proces żyjący. Ten decydujący czynnik, podobnie jak w polimeryzacji jonowej z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów, stanowi przesunięcie zakresu ciężarów cząsteczkowych otrzymywanych polimerów do wartości, wobec których skutki nieodwracalnego zakończenia jeszcze się nie ujawniają.

W omawianym przypadku termicznej polimeryzacji styrenu stężenie propagujących makrorodników wynosiło ok. 10^8 mol/l; stężenie to jest równoważne stężeniu rosnących w danej chwili łańcuchów. W polimeryzacji styrenu wartość stałej szybkości zakończenia w temp. 120°C wynosi $k_t = 10^7$ mol⁻¹ · l · s⁻¹. Łatwo obliczyć, że wszystkie propagujące rodniki ulegają zakończeniu w ciągu ok. 10 s. W wyniku termicznego inicjowania powstają wciąż nowe rodniki, ale każdy z nich ulega zakończeniu w ciągu kolejnych 10 s. W ten sposób uzyskujemy typowy dla polimeryzacji obraz, w którym w krótkim czasie rosną i ulegają zakończeniu kolejne łańcuchy. W układzie znajduje się coraz więcej łańcuchów nieodwracalnie zakończonych i wciąż tylko ok. 10^8 mol/l łańcuchów zakończonych zdolnymi do propagacji rodnikami.

W polimeryzacji inicjowanej St-TEMPO (np. $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) stężenie propagujących rodników jest takie samo, a więc z taką samą szybkością przebiegają reakcje propagacji i nieodwracalnego zakończenia. Stężenie łańcuchów zdolnych do propagacji jest jednak w tym przypadku równe nie stężeniu makrorodników, ale stężeniu St-TEMPO (bądź też, w trakcie polimeryzacji, stężeniu odpowiedniej polimerycznej alkoksyminy PS-TEMPO). Reakcje rekombinacji i dysocjacji przebiegają bowiem na tyle szybko (stała szybkości aktywacji (dysocjacji) $k_a = 1,6 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ i stała szybkości dezaktywacji (rekombinacji) $k_t = 7,6 \cdot 10^7$ mol⁻¹ · l · s⁻¹ w temp.

125°C [17]), aby wszystkie łańcuchy — zarówno te chwilowo aktywne, jak i chwilowo nieaktywne — uczestniczyły w jednakowym stopniu w propagacji. Tak więc, jakkolwiek w każdej sekundzie nieodwracalnemu zakończeniu ulega 10^{-9} mol/l łańcuchów, to należy to odnieść do sumarycznego stężenia aktywnych (potencjalnie) łańcuchów wynoszącego $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Można więc w przybliżeniu oszacować, że w ciągu 10^5 sekund (ok. 30 h, co jest czasem wystarczającym, aby w omawianych warunkach uzyskać, praktycznie biorąc, całkowite przereagowanie monomeru) nieodwracalnemu zakończeniu ulegnie $10^5 \cdot 10^{-9} = 10^{-4}$ mol/l łańcuchów, co stanowi zaledwie 0,2% wszystkich potencjalnie aktywnych łańcuchów.

Ponieważ reakcja zakończenia przebiega z taką samą szybkością jak w polimeryzacji bez odwracalnej dezaktywacji, polimeryzacja, w której występuje odwracalna dezaktywacja, z punktu widzenia kinetyki nie jest "bardziej żyjąca" niż klasyczna (np. termiczna) polimeryzacja. Tym niemniej, wytworzenie w układzie znacznie większego stężenia zdolnych do propagacji łańcuchów sprawia, że skutki reakcji nieodwracalnego zakończenia stają się znikome w odniesieniu do dużego stężenia łańcuchów zachowujących aktywność.

Polimeryzacja z odwracalną dezaktywacją makrorodników nie jest więc w rzeczywistości polimeryzacją żyjącą. Wielu autorów nazywa ten proces polimeryzacją kontrolowaną (ang. *controlled polymerization*) [16], ponieważ umożliwia on otrzymanie polimerów o założonych ciężarach cząsteczkowych, wąskich rozkładach ciężarów cząsteczkowych i założonej budowie grup końcowych. Określenie "polimeryzacja kontrolowana" nie jest jednak precyzyjnie zdefiniowane i jego stosowanie może budzić wątpliwości.

Skutki nieodwracalnego zakończenia są tym mniej widoczne, im większe jest stężenie łańcuchów potencjalnie zdolnych do propagacji (w omawianym przypadku równe stężeniu St-TEMPO) i odwrotnie, tym bardziej widoczne, im mniejsze jest to stężenie. Narzuca to pewne ograniczenia dotyczące możliwości stosowania procesów kontrolowanej polimeryzacji rodnicowej.

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy polimerów otrzymywanych w tych procesach jest wyznaczony stosunkiem stężeń monomeru i zdolnych do propagacji łańcuchów. W dyskutowanym przykładzie polimeryzacji styrenu w masie (stężenie ok. 10 mol/l) wobec St-TEMPO (stężenie $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) liczbowo średni stopień polimeryzacji powinien wynosić 200, co odpowiada M_n ok. 20 000.

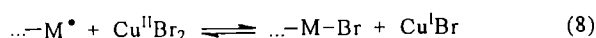
Aby uzyskać większe ciężary cząsteczkowe polistyrenu należy zmniejszyć stężenie St-TEMPO, ale wówczas coraz wyraźniej występować będą skutki wzrastającego udziału nieodwracalnie zakończonych łańcuchów. Należy zwrócić uwagę na to, że publikowane prostoliniowe wykresy $\ln([M]_0/[M]_t) = f(t)$ lub DP_n w funkcji konwersji, dane dotyczące rozkładów ciężarów cząsteczkowych bądź też dane wskazujące, że można ilościowo zrealizować procesy rodnicowej kopolimeryzacji se-

kwencyjnej otrzymując kopolimery blokowe wolne od domieszek homopolimerów, dotyczą zakresu ciężarów cząsteczkowych do kilkunastu tysięcy, a rzadziej do 20—30 tysięcy.

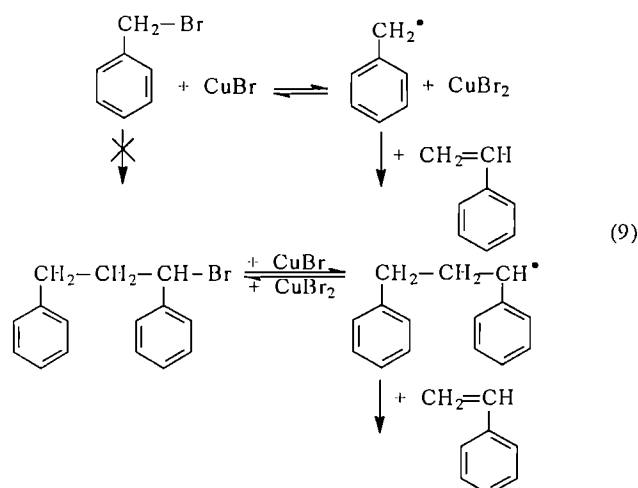
POLIMERYZACJA Z PRZENIESIENIEM ATOMU

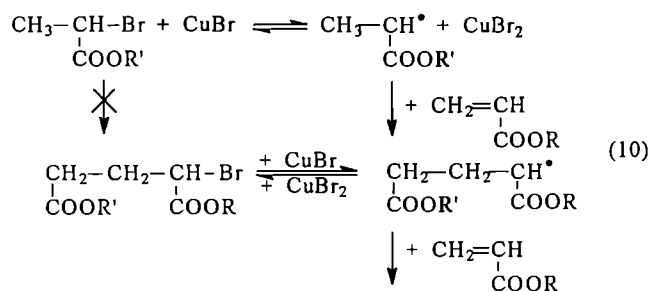
Jak już wspomniano wcześniej, polimeryzacja wobec rodników nitroksylowych nie jest jedynym układem, w którym z punktu widzenia budowy produktów polimeryzacja przebiega podobnie jak polimeryzacja żyjąca. Proces z udziałem rodników nitroksylowych został tu omówiony bardziej szczegółowo, ponieważ jest on dobrze zbadany i na jego przykładzie można przedstawić podstawowe cechy procesu polimeryzacji rodnicowej z odwracalną dezaktywacją rodników.

W pewnych zastosowaniach znacznie bardziej przydatny jest jednak inny, również intensywnie badany proces, wykorzystujący znaną od dawna w chemii organicznej rodników reakcję przeniesienia atomu [24]. W polimeryzacji rodnicowej z przeniesieniem atomu (czyli ATRP) odwracalna dezaktywacja makrorodników przebiega na skutek przeniesienia atomu chlorowca (bromu lub chloru) z halogenku metalu przejściowego (najczęściej miedzi) z równoczesną zmianą wartościowości atomu metalu [25, 26]:



Korzystną cechą polimeryzacji ATRP jest to, że w przeciwieństwie do wcześniej omawianej polimeryzacji wobec rodników nitroksylowych (kiedy to inicjowanie przebiega bądź poprzez termiczny rozkład typowych inicjatorów rodnicowych, bądź też jako inicjowanie termiczne), jako inicjatory stosuje się tu związki zawierające reaktywne wiązanie C-X (X — chlorowec), na ogół związki zawierające ugrupowania $-C_6H_4CH_2Br$ lub $CH_3CHBrCOO-$ (są to analogi nieaktywnych postaci końców rosnących łańcuchów w polimeryzacji, odpowiednio, styrenu i akrylanów). Schemat polimeryzacji przedstawiono poniżej na przykładzie polimeryzacji styrenu [równanie (9)] i akrylanów [równanie (10)]:





Inicjujące grupy można stosunkowo łatwo wprowadzić do cząsteczek zawierających już inne grupy funkcyjne, otrzymując w wyniku polimeryzacji polimery zakończone grupami funkcyjnymi [27—29]. Grupy inicjujące można również wprowadzić jako grupy końcowe do makrocząsteczek, uzyskując w wyniku polimeryzacji ATRP kopolimery blokowe [30—37].

Typowo, proces ATRP prowadzi się w masie lub w roztworze w rozpuszczalniku organicznym, choć opisane są również przykłady polimeryzacji emulsyjnej albo suspensyjnej [38—40], a ostatnio także w roztworze wodnym [41, 42]. Jako inicjatory stosuje się np. bromek benzylu lub estry kwasu 2-bromopropionowego oraz ich pochodne. Katalizatorem jest najczęściej chlorek albo bromek miedzi(I), chociaż stosuje się również halogenki innych metali przejściowych, np. Fe(II) lub Ru(II) [44].

Istotny składnik układu katalitycznego stanowi amina pełniąca funkcję ligandu kompleksującego jony metali. Początkowo jako ligandy stosowano bipyrydył i jego pochodne, ostatnio częściej stosuje się wielozębne aminy alifatyczne [45] lub cykloalifatyczne [46].

Z punktu widzenia zakresu stosowania, metoda ATRP jest bardziej uniwersalna niż metoda polimeryzacji wobec rodników nitroksylowych. Jak to już podaliśmy poprzednio, ta ostatnia, ze względu na istotną rolę inicjowania termicznego, sprawdza się dobrze w przypadku polimeryzacji styrenu i jego pochodnych, lecz już znacznie gorzej — w odniesieniu do polimeryzacji (met)akrylanów. Natomiast metodę ATRP stosowano z powodzeniem do polimeryzacji różnych grup monomerów, np. styrenu i pochodnych, metakrylanów, akrylanów lub akrylonitrylu [47]. Dotychczas jednak nie udało się tą metodą zrealizować kontrolowanej polimeryzacji chlorku winylu, octanu winylu i etylenu.

Dogodną cechą polimeryzacji ATRP jest to, że jako inicjatory i składniki układu katalitycznego stosuje się łatwo dostępne i tanie odczynniki, a niedogodność stanowi konieczność usuwania pozostałości katalizatora (soli miedzi) z produktu.

Ponieważ schemat kinetyczny polimeryzacji ATRP jest w zasadzie identyczny jak schemat kinetyczny polimeryzacji wobec rodników nitroksylowych, wszystkie prawidłowości i ograniczenia przedyskutowane wcześniej obowiązują również w odniesieniu do polimeryzacji ATRP. W tym przypadku jednak istnieją znacznie większe możliwości optymalizowania układu katalitycznego, można bowiem dobrać rodzaj katalizatora

(zarówno metalu, jak i chlorowca), rodzaj aminy oraz ich stężenia w taki sposób, aby uzyskać najlepsze wyniki w polimeryzacji określonego monomeru [48]. Tym niemniej, również i tu występują graniczne wartości ciężarów cząsteczkowych, po których przekroczeniu udział nieodwracalnego zakończenia staje się znaczny. Tak więc na przykład w polimeryzacji ATRP styrenu prowadzonej w temp. 110°C w warunkach stosunku monomeru do inicjatora odpowiadającego $M_n = 40\,000$ (w przypadku całkowitego przereagowania monomeru) ciężar cząsteczkowy rośnie liniowo ze wzrostem stopnia przereagowania w całym zakresie i końcowy polimer ma wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych $M_w/M_n = 1,18$. Jeśli jednak dwukrotnie zmniejszy się stężenie inicjatora, tak aby docelowa wartość M_n wynosiła 80 000, to otrzymuje się polimer o $M_n = 70\,000$ i $M_w/M_n = 1,5$, co świadczy o tym, że w tych warunkach istotna część łańcuchów ulega już nieodwracalnemu zakończeniu [49].

Niezależnie od tych ograniczeń, możliwość zrealizowania polimeryzacji rodnikowej w taki sposób, że inicjowanie przebiega szybko i ilościowo, a po zakończeniu polimeryzacji niemal wszystkie łańcuchy zachowują aktywność, stwarza duże możliwości syntetyczne, zwłaszcza w odniesieniu do polimerów zawierających grupy funkcyjne, kopolimerów blokowych oraz polimerów o bardziej złożonej topologii, np. wysoce rozgałęzionych.

Wykorzystując proces ATRP otrzymano kopolimery blokowe nie tylko w układach, w których oba etapy polimeryzacji sekwencyjnej przebiegają wg mechanizmu ATRP, ale również kopolimery blokowe o jednym z bloków uzyskanym w polimeryzacji przebiegającej wg innego mechanizmu. Osiąga się to wprowadzając na końcu łańcucha (bezpośrednio w procesie polimeryzacji lub w wyniku dalszej reakcji z udziałem grup końcowych) grupę inicjującą przebiegającą na drugim etapie polimeryzacji wg mechanizmu ATRP. Makroinicjatory polimeryzacji ATRP otrzymano w polimeryzacji kationowej monomerów winylowych, np. styrenu [30] lub izobutylenu [31], polimeryzacji kationowej monomerów heterocyklicznych, np. tetrahydrofuranu [34], polimeryzacji anionowej monomerów winylowych, np. styrenu lub izoprenu [35], polimeryzacji anionowej monomerów heterocyklicznych, np. tlenku etylenu [36, 37], polimeryzacji wg mechanizmu metatezy, np. norbornenu [32], lub polikondensacji [33].

Otrzymano również kopolimery szczepione, np. zawierające boczne łańcuchy poli(metakrylanu metylu) przyłączone do łańcucha głównego poli(ϵ -kapolaktanu) [50] lub łańcuchy poli(tlenku etylenu) przyłączone do łańcucha poli(metakrylanu metylu) [51].

Metodę ATRP zastosowano także do syntezy bardziej złożonych układów, np. gwiazdzistych polimerów styrenu o kontrolowanej liczbie i długości ramion [52—56], fragmentów dendrymerów przyłączonych do łańcucha polistyrenu [57] bądź też polimerów wysoce rozgałęzionych [58].

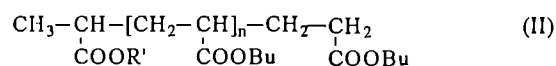
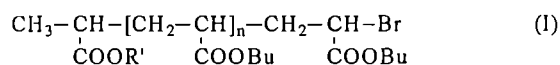
Z myślą o ewentualnych zastosowaniach przemysłowych bada się ostatnio procesy polimeryzacji z przeniesieniem atomu wobec katalizatora osadzonego na stałym nośniku [59] oraz możliwość wykorzystania jako rozpuszczalnika nadkrytycznego CO₂ [60].

ZASTOSOWANIE SPEKTROGRAFII MASOWEJ MALDI-TOF W BADANIACH POLIMERYZACJI Z PRZENIESIENIEM ATOMU

W badaniach procesów kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej istotne jest ustalenie, w jakim stopniu rosnące łańcuchy zachowują aktywność w trakcie polimeryzacji. Do niedawna oceniano to niemal wyłącznie na podstawie obserwacji pośrednich, mianowicie na podstawie przebiegu zależności $\ln([M]_0/[M]_t) = f(t)$ lub DP_n w funkcji konwersji albo analizy rozkładów ciężarów cząsteczkowych.

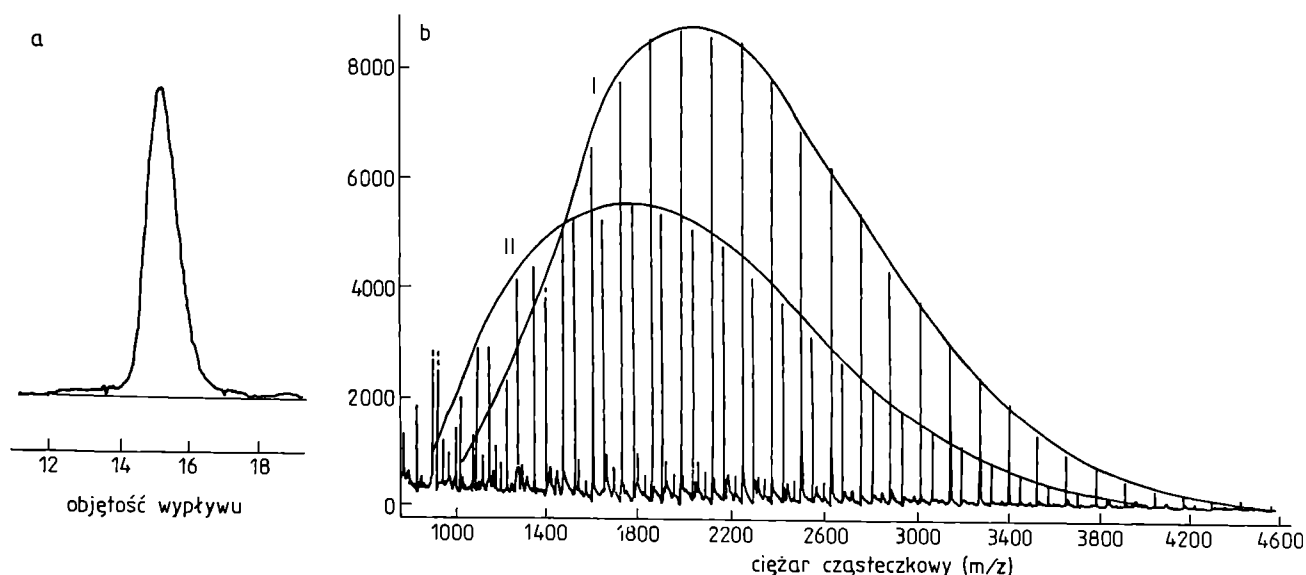
Rozwinięta w ostatnich latach technika spektrografii masowej MALDI-TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation — Time of Flight*) pozwala na określenie mas molowych indywidualnych makrocząsteczek z dokładnością co najmniej do 0,01%, co oznacza, że można oznaczyć z dużą dokładnością masy molowe indywidualnych makrocząsteczek w próbce polimeru o średnim ciężarze cząsteczkowym wynoszącym kilka tysięcy [61]. Stwarza to szansę bezpośredniego pomiaru udziałów aktywnych i nieodwracalnie zakończonych makrocząsteczek w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej.

Metodę tę zastosowaliśmy m.in. w naszym zespole do badania procesu polimeryzacji ATRP akrylanów [62]. Jako inicjator polimeryzacji posłużył 2-bromopropionian etylu, tak więc aktywne (potencjalnie) makrocząsteczki np. poli(akrylanu butylu) powinny mieć budowę przedstawioną wzorem (I).



Rysunek 4 przedstawia — obok chromatogramu GPC — widmo masowe MALDI-TOF tego polimeru. Występują tu dwie homologiczne serie sygnałów; w obrębie każdej z serii różnica pomiędzy wartościami mas molowych wynosi 128 jednostek, co odpowiada masie molowej jednostki powtarzalnej.

Charakterystyczną cechą widm masowych MALDI-TOF jest to, że w wyniku nakładania się efektów związanych z występowaniem poszczególnych izotopów sygnał indywidualnej makrocząsteczki zawierającej kilkadziesiąt atomów węgla, wodoru i tlenu występuje nie w postaci jednej linii, ale jako seria linii. Jest to zwłaszcza przydatne w analizie polimerów otrzymywanych w polimeryzacji ATRP, ponieważ obecność atomu bromu w makrocząsteczce przejawia się charakterystycznym rozkładem linii wynikającym z tego, że brom występuje w niemal równych proporcjach w postaci izotopów ⁷⁹Br i ⁸¹Br.



Rys. 4. Chromatogram GPC (a) oraz widmo MALDI-TOF (b) poli(akrylanu butylu); warunki polimeryzacji: polimeryzacja w masie, $[\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{pentametyldietylenotriamina} = \text{PMDETA}]_0 = [\text{CuBr}]_0 = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$, temp. 25°C [62]; GPC: $M_n = 2150$, $M_w/M_n = 1,17$; MALDI-TOF: seria o wzorze (I): $M_n = 2180$, $M_w/M_n = 1,08$; seria o wzorze (II): $M_n = 1970$, $M_w/M_n = 1,10$; wartość średnia (I + II): $M_n = 2100$; $M_w/M_n = 1,15$

Fig. 4. (a) GPC chromatogram and (b) MALDI TOF spectrum of poly(butyl acrylate); polymerization conditions: bulk polymerization, $[\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5]_0 = \text{pentamethyldiethylenetriamine} = [\text{CuBr}]_0 = 0.4 \text{ mol/L}$, temp. 25°C [62]; GPC: $M_n = 2150$; $M_w/M_n = 1.17$; MALDI TOF: series I: $M_n = 2180$, $M_w/M_n = 1.08$; series II: $M_n = 1970$; $M_w/M_n = 1.10$; average value (I + II): $M_n = 2100$; $M_w/M_n = 1.15$

Porównując symulowane i obserwowane rozkłady izotopowe wykazaliśmy, że jedna z obserwowanych serii odpowiada homologicznej serii polimerów o wzorze (I) zawierającej atom bromu w grupie końcowej, natomiast druga odpowiada podobnej serii polimerów o wzorze (II) nie zawierających jednak końcowego atomu bromu, a więc nieaktywnych w dalszej polimeryzacji [62].

Polimeryzację prowadziliśmy stosując alifatyczną aminę (pentametylodietylenotriaminę — PMDETA) jako ligand układu katalitycznego, wobec stosunkowo dużych stężeń katalizatora. Uzyskane wyniki świadczą, że w tych warunkach alifatyczna amina nie jest obojętnym składnikiem układu katalitycznego, lecz może działać jako donor rodnika wodorowego, zakończając nieodwracalnie wzrost makrocząsteczki, podobnie jak to obserwowano wcześniej w klasycznej rodnikowej polimeryzacji akryloamidu inicjowanej układem redoksy [63].

Badany przez nas układ jest interesujący dlatego, że w warunkach obserwowanego stosunku szybkości propagacji i zakończenia (poprzez degradacyjne przeniesienie łańcucha) występowanie reakcji zakończenia nie wpływa w wyraźnym stopniu na liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe i rozkłady ciężarów cząsteczkowych. Chromatogramy GPC świadczą o stosunkowo wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych i gdyby o przebiegu procesu sądzić wyłącznie na tej podstawie oraz na zgodności obliczonych i zaobserwowanych doświadczalnie ciężarów cząsteczkowych, to wkład reakcji zakończenia byłby niezauważalny. Jedynie analiza widm masowych MALDI-TOF pozwala wykryć, że ten wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych jest mylący, bowiem w rzeczywistości stanowi wynik nakładania się dwu rozkładów, których maksima nie różnią się znacznie.

PODSUMOWANIE

W stosunkowo krótkim okresie, jaki upłynął od opublikowania pierwszych prac poświęconych polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją makrorodników, zainteresowanie tymi procesami systematycznie rośnie. Obecnie ogłasza się kilkadziesiąt prac rocznie oraz organizuje konferencje i seminaria poświęcone tej dziedzinie chemii polimerów.

Czy oznacza to, że odkrycie układów, w których można przeprowadzić polimeryzację rodnikową w sposób kontrolowany oznacza przełom w chemii i technologii polimerów?

Procesy te budzą duże zainteresowanie przemysłu, czego dowodem jest m.in. fakt, że podczas zorganizowanej we wrześniu 1999 r. w San Francisco konferencji "Controlled Polymer Synthesis" o potencjalnych przemysłowych zastosowaniach procesu kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej mówili przedstawiciele takich

firm, jak Rohm&Haas, DuPont, Xerox, Elf Atochem, Dow Chemical Company, Ciba oraz IBM.

Trzeba jednak pamiętać, że jakkolwiek procesy polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją makrorodników umożliwiają otrzymanie polimerów o zadanych ciężarach cząsteczkowych, wąskim rozkładzie tych ciężarów i określonej budowie grup końcowych oraz stwarzają możliwości budowania makrocząsteczek o bardziej złożonej topologii — poczynając od kopolimerów blokowych a kończąc na dendrymerach — to jednak jest to możliwe tylko w pewnym zakresie ciężarów cząsteczkowych. Dlatego należy oczekiwać, że jeśli procesy te znajdą zastosowanie w przemyśle, to dotyczyć będą raczej polimerów o umiarkowanych ciężarach cząsteczkowych (M_n , ok. 10 000) wytwarzanych bądź w postaci końcowych produktów stosowanych jako dodatki uszlachetniające, środki powierzchniowo czynne, kleje lub materiały powłokowe, bądź też jako półprodukty do syntezy np. kopolimerów blokowych w wyniku wykorzystania reaktywnych grup końcowych.

Niezależnie jednak od ewentualnych przyszłych zastosowań, odkrycie i badanie zjawiska polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją makrorodników odegrało już istotną rolę w lepszym zrozumieniu związków pomiędzy zależnościami kinetycznymi występującymi w procesach polimeryzacji łańcuchowej a budową polimerów otrzymywanych w tych procesach.

Praca wykonana w ramach grantu KBN 3T09A 009 13.

LITERATURA

- [1] Szwarc M.: *Nature* 1956, **176**, 1168. [2] Szwarc M.: "Ionic Polymerization Fundamentals", Hanser Publishers, Monachium 1996. [3] Bhattacharya D. N., Smid J., Szwarc M.: *J. Phys. Chem.* 1965, **69**, 924. [4] "Kinetics and Thermodynamics of Polymerization" — publikacja Komisji Nomenklatury Wydziału Polimerów IUPAC (red. Penczek S., Marechal E.), w przygotowaniu. [5] Penczek S., Matyjaszewski K.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1976, **56**, 255. [6] Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K.: "Cationic Ring-Opening Polymerization. Part I. Mechanisms", Springer Verlag, Berlin 1980. [7] Kennedy J. P., Ivan B.: "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering. Theory and Practice", Hanser Publishers, Monachium 1992. [8] Webster O. W., Hertler W. R., Sogah D. Y., Farnham W. B., Rajan Babu T. V.: *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 5706. [9] Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1993, **26**, 1787. [10] Eastmond G. C.: "Chain transfer, inhibition and retardation" w "Comprehensive Chemical Kinetics. Free-radical Polymerization" (red. Bamford C. H., Tipper C. F. H.), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1976, tom 14a, str. 125. [11] Borsig E., Lazar M., Capala M., Florian S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1969, **9**, 89. [12] Braun D.: *Macromol.*

- Symp.* 1996, **111**, 63. [13] Otsu T., Yoshida M.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982, **3**, 127. [14] *Pat. USA* 4 581 429 (1986). [15] Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K.: *Macromolecules* 1993, **26**, 2987. [16] "Controlled Radical Polymerization" (red. Matyjaszewski K.), ACS Symposium Series 685, American Chemical Society, Waszyngton 1998. [17] Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada S.: *Macromolecules* 1996, **29**, 6393. [18] Fischer H.: *Macromolecules* 1997, **30**, 5666. [19] Fisher H.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1999, **37**, 1885. [20] Catala J. M., Bubel F., Hammouch S. O.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8441.
- [21] Goto A., Fukuda T.: *Macromolecules* 1997, **30**, 4272. [22] Greszta D., Matyjaszewski K.: *J. Pol. Sci., Polym. Chem.* 1997, **35**, 1857. [23] Steenbock M., Klappner M., Üllen K. M., Bauer C., Hubrich M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5223. [24] Kharash M. S., Jensen E. U., Urry W. H.: *Science* 1945, **102**, 128. [25] Wang J. S., Matyjaszewski K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 5614. [26] Wang J. S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1995, **28**, 7901. [27] Matyjaszewski K., Coca S., Nakagawa Y., Xia J.: *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1997, **76**, 147. [28] Haddleton D. M., Waterson C., Derrick P. J., Jasieczek C. B., Shooter A. J.: *Chem. Commun.* 1997, 683. [29] Coessens V., Matyjaszewski K.: *Macromol. Rapid Commun.* 1999, **20**, 127. [30] Coca S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2808.
- [31] Coca S., Matyjaszewski K.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1997, **35**, 3595. [32] Coca S., Paik H.-J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 6513. [33] Gaynor S. G., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 4241. [34] Kajiwara A., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1988, **31**, 3489. [35] Acar M. H., Matyjaszewski K.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 1094. [36] Jankowa K., Chen X., Kops J., Batsberg W.: *Macromolecules* 1998, **31**, 538. [37] Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Macromol. Rapid Comm.* 1999, **20**, 59. [38] Granel P., Dubois P., Jerome R., Teyssie P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 8576. [39] Makino T., Tokunaga E., Hogen-Esch T.-E.: *ACS Polym. Prepr.* 1998, **39(1)**, 288. [40] Gaynor S. G., Qiu J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5951.
- [41] Wang X.-S., Lascelles S. F., Jackson R. A., Armes S. P.: *Chem. Commun.* 1999, 1817. [42] Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Polimery* 2000, **45**, nr 10. [43] Wolfe P. S., Nguen S. T.: *ACS Polym. Prepr.* 1998, **39(2)**, 552. [44] Collins J. E., Fraser C. L.: *ACS Polym. Prepr.* 1998, **39(2)**, 571. [45] Xia J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7697. [46] Xia J., Gaynor S. C., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5958. [47] Matyjaszewski K.: "Mechanistic Aspects of Atom Transfer Radical Polymerization" w "Controlled Radical Polymerization" (red. Matyjaszewski K.), ACS Symposium Series 685, American Chemical Society, Waszyngton 1998. [48] Gaynor S., Ballchandani P., Kulfan A., Podwika M., Matyjaszewski K.: *ACS Polym. Prepr.* 1997, **38(1)**, 496. [49] Patten T. E., Zia J., Abernathy T., Matyjaszewski K.: *Science* 1996, **272**, 866. [50] Meccerreyes D., Atthoff B., Boduch K. A., Trollsas M., Hedrick J. L.: *Macromolecules* 1999, **32**, 5175.
- [51] Wang X.-S., Lascelles S. F., Jackson R. A., Armes S. P.: *Chem. Commun.* 1999, 1817. [52] Matyjaszewski K., Miller P. J., Fossum E., Nakagawa Y.: *Appl. Organomet. Chem.* 1998, **12**, 667. [53] Augot S., Murthy K. S., Taton D., Gnanou Y.: *Macromolecules* 1998, **31**, 7218. [54] Ueda J., Matsuyama J., Kamigayto M., Sawamoto M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 557. [55] Ueda J., Kamigayto M., Sawamoto M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6762. [56] Xia J., Zhang X., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4482. [57] Leduc M. R., Hawker C. J., Dao J., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 11 111. [58] Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Kulfan A., Podwika M.: *Macromolecules* 1997, **30**, 5192. [59] Kickelbick G., Paik H.-J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1999, **32**, 2941. [60] Xia J., Johnson T., Gaynor S. C., Matyjaszewski K., DeSimone J.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4802.
- [61] Montaudo G.: *Trends in Polymer Sci.* 1996, **4**, 81. [62] Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 58. [63] Feng X. D., Guo X. Q., Qui K. Y.: *Makromol. Chem.* 1988, **189**, 77.

Otrzymano 28 XII 1999 r.