

# Synteza kopolimerów polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren metodą polimeryzacji ARGET ATRP

## Cz. I. Synteza makroinicjatora i mechanizm polimeryzacji

Piotr Król<sup>1)</sup>, Paweł Chmielarz<sup>1),\*</sup>

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.316

**Streszczenie:** Po raz pierwszy metodą ARGET ATRP syntetyzowano kopolimery trójblokowe — polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren (PS-*b*-PUR-*b*-PS), z wykorzystaniem specjalnie do tego celu wytworzonego makroinicjatora bromouretanowego (MBP-PUR-MBP) jako produktu przejściowego reagującego ze styrenem w obecności katalizatora — CuBr<sub>2</sub> oraz *N,N,N',N'',N'''*-pentametyldietylenotriaminy (PMDETA) — pełniącej rolę czynnika kompleksującego. Stwierdzono liniowy wzrost zarówno ciężaru cząsteczkowego powstającego kopolimeru w funkcji konwersji styrenu, jak i wartości wyrażenia  $\ln([M]_0/[M])$  w funkcji czasu polimeryzacji. Duże wartości współczynników korelacji liniowej badanych zależności potwierdzają przebieg procesu powstawania kopolimerów trójblokowych zgodnie z mechanizmem polimeryzacji ATRP.

**Słowa kluczowe:** kopolimery uretanowo-styrenowe, mechanizm polimeryzacji ARGET ATRP, GPC, NMR.

### Synthesis of polystyrene-*b*-polyurethane-*b*-polystyrene tri-block copolymers through ARGET ATRP polymerization method. Part I. Synthesis of macroinitiator and polymerization mechanism

**Abstract:** The polystyrene-*b*-polyurethane-*b*-polystyrene (PS-*b*-PUR-*b*-PS) tri-block copolymers were synthesized for the first time using ARGET ATRP method. A specially prepared for this purpose bromourethane macroinitiator (MBP-PUR-MBP) was used as an intermediate product reacting with styrene in the presence of CuBr<sub>2</sub> catalyst and *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) as a complexing agent. It was found that both the molecular weight of the resulting copolymer versus styrene conversion as well as the value of  $\ln([M]_0/[M])$  as a function of polymerization time increase linearly. High values of the linear correlation coefficients for the studied relationships indicate that the formation of tri-block copolymers takes place according to ATRP mechanism.

**Keywords:** urethane-styrene copolymers, ARGET ATRP polymerization mechanism, GPC, NMR.

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP), w której aktywatory są regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET) jest jedną z najszybciej rozwijających się metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP), umożliwiającą otrzymywanie kopolimerów o zróżnicowanej topologii i funkcyjności oraz wąskiej i kontrolowanej dyspersyjności [1–4].

Istota metody ATRP polega na spowolnieniu wzrostu łańcucha makrorodnika i wydłużeniu czasu jego życia — z ok. 1 s do kilku godzin — dzięki zastosowaniu katalizatora, zapewniającego osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy zdolnym do propagacji polimerem aktywnym

a jego formą nieaktywną (w stanie „uśpioną”) [5]. Odmiana klasycznej metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), w której użyte aktywatory są regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET) pozwala dodatkowo na kontrolę nad polimeryzacją, pomimo znacznego zmniejszenia stężenia kompleksu katalitycznego miedzi (<50 ppm). Kontrola reakcji jest możliwa dzięki ciągłej regeneracji kompleksu aktywatora Cu(I)L odpowiednim czynnikiem redukującym {np. Cu(0) [6] lub 2-etyloheksanianem cyny(II) [7]}, rekompensującym straty Cu(I) w reakcji terminacji [8]. Reakcja redoks zachodzi cyklicznie do chwili, gdy wszystkie cząsteczki tlenu obecne w mieszaninie reakcyjnej i w wolnej przestrzeni naczynia reakcyjnego zostaną „skonsumowane” — wtedy dopiero zostaje zainicjowany proces ATRP [9]. Tlen obecny w układzie reakcyjnym będzie prawdopodobnie reagował zarówno ze związkami aktywatora Cu(I) jak i z rodnikami propagu-

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

\* Autor do korespondencji; e-mail: p\_chmiel@prz.edu.pl

jącymi, jednak nie jest on czynny w reakcji z cząstkami nieaktywnymi [10–14].

Metodę ARGET ATRP wykorzystaliśmy do syntezy nowego rodzaju kopolimerów uretanowo-winyłowych, z zastosowaniem specjalnie do tego celu wytworzonego makroinicjatora bromouretanowego (MBP-PUR-MBP) zakończonego obustronnie III-rzędowymi grupami  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ . Makroinicjator, zdolny do reakcji z monomerami winyłowymi, uzyskano w reakcji bromopropionianu hydroksyetylu (HMB) z prepolimerem uretanowo-izocyjanianowym. We wcześniejszych badaniach stosowaliśmy makroinicjator poliuretanowy zakończony obustronnie I-rzędowymi grupami  $-\text{CH}_2\text{Br}$  [15], co powodowało, że wytworzone kopolimery charakteryzowały się szeroką i niekontrolowaną dyspersyjnością. Było to wynikiem małej wartości stałej szybkości aktywacji (i dużej wartości stałej szybkości dezaktywacji) I-rzędowych grup bromoetylowych w reakcji z monomerami winyłowymi w porównaniu z relatywnie dużą wartością stałej szybkości aktywacji (i małą wartością stałej szybkości dezaktywacji) końca łańcucha, pochodzącego od poszczególnego homopolimeru winyłowego zdolnego do propagacji [16]. Właściwszym rozwiązaniem wydaje się więc wybór makroinicjatora MBP-PUR-MBP, ponieważ generuje on stabilniejsze III-rzędowe rodniki, zdecydowanie bardziej przydatne w polimeryzacji ARGET ATRP [17]. Ponadto, jest możliwe potraktowanie zasadniczego fragmentu tego makroinicjatora jako rdzenia, zdolnego do przyłączania bloków pochodzących od monomerów polimeryzowalnych z zastosowaniem metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP).

Zgodnie z powyższą koncepcją, w ramach prezentowanej pracy podjęto próby uzyskania makroinicjatora PUR zdolnego do przyłączania hydrofobowych segmentów polistyrenowych (PS). Podobnie jak w poprzednich naszych pracach [18, 19] makroinicjator poliuretanowy syntetyzowano przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i glikolu poli(oksytetrametylenowego) (PTMG). Przyłączenie do makroinicjatora PUR segmentów pochodzących od PS miało na celu uzyskanie kopolimerów uretanowo-winyłowych bardziej hydrofobowych niż klasyczne elastomery PUR [20] oraz kopolimery uretanowo-metakrylowe otrzymane z analogicznych surowców [2, 18–20].

Koncepcja syntezy kopolimerów trójblokowych polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren metodą ARGET ATRP, wykorzystująca makroinicjator MBP-PUR-MBP, a na kolejnym etapie styren, nie była dotąd opisywana w literaturze. Celem tej pracy jest synteza blokowych kopolimerów uretanowo-styrenowych w warunkach polimeryzacji ARGET ATRP, w obecności  $\text{CuBr}_2$  jako katalizatora i *N,N,N',N'',N'''*-pentametylodietylenotriaminy (PMDETA) jako czynnika kompleksującego. Zarówno proponowany katalizator, jak i czynnik kompleksujący wykorzystaliśmy z dobrym efektem w naszej wcześniejszej pracy [19]. W obecnie prezentowanej pracy potwierdziliśmy, że polimeryzacja ARGET ATRP może być z powodzeniem

przeprowadzona w obecności powietrza, bez konieczności odgazowywania układu reakcyjnego. Zastosowaliśmy nowy makroinicjator bromouretanowy, umożliwiający łączenie segmentów uretanowych i styrenowych poprzez ugrupowania alifatyczne. W kolejnych syntezach kopolimery uretanowo-styrenowe można otrzymać z udziałem przetestowanego wcześniej 1,1,2,2-tetrafenyloetano-1,2-diolu (TPED) [19]. Istotną rolę odegrają właściwości wytworzonych materiałów, którym poświęcona będzie Cz. II publikacji.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

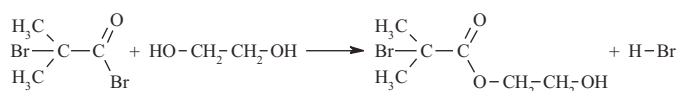
### Materiały

4,4'-Diizocyjanian difenylometanu (MDI; Sigma-Aldrich), dilaurynian dibutylocyny (DBTDL; Sigma-Aldrich), styren (Sigma-Aldrich), bromek miedzi(II) ( $\text{CuBr}_2$ ; Sigma-Aldrich), *N,N,N',N'',N'''*-pentametylodietylenotriaminy (PMDETA; Merck), metaliczna miedź [ $\text{Cu}(0)$ ; Sigma-Aldrich], cykloheksan (POCh), bromek 2-bromoizobutyrylu (BB; Sigma-Aldrich), glikol etylenowy (GE; Sigma-Aldrich), dichlorometan (Sigma-Aldrich), węgiel sodu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sigma-Aldrich), siarczan(VI) magnezu ( $\text{MgSO}_4$ , Sigma-Aldrich), metanol (Sigma-Aldrich) i aceton (Chempur) stosowano bez dodatkowego oczyszczania. Glikol poli(oksytetrametylenowy) ( $\bar{M}_n = 1000$ , PTMG; Merck) oczyszczano bezpośrednio przed użyciem poprzez ogrzewanie w  $105^\circ\text{C}$  pod zmniejszonym ciśnieniem przez 3 h. *N,N*-dimetyloformamid (DMF; Chempur) i keton etyloowo-metylowy (MEK; Chempur), destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, wykorzystano frakcje środkowe destylatu przechowywane nad sitami molekularnymi typu 4 Å. Odczynniki analityczne: dibutyloamina (Sigma-Aldrich), chlorobenzen destylowany i osuszony za pomocą sit molekularnych typu 4 Å (Chempur), kwas solny 0,1 M (POCh), diiodometan, formamid (Sigma-Aldrich).

### Synteza bromopropionianu hydroksyetylu (HMB)

Syntezę HMB przeprowadzono w trójzcyjnej kolbie okrągłodennej poj.  $100\text{ cm}^3$ , zaopatrzonej w mieszkadło, termometr i doprowadzenie gazu, umieszczonej w mieszaninie oziębiającej lód – chlorek sodu.

Reakcję bromku 2-bromoizobutyrylu ( $5,38\text{ cm}^3$ , 0,04 mol) oraz glikolu etylenowego ( $60,27\text{ cm}^3$ , 0,90 mol) zastosowanego w 22,5-krotnym nadmiarze w celu uniknięcia reakcji sprzęgania, prowadzono w atmosferze suchej

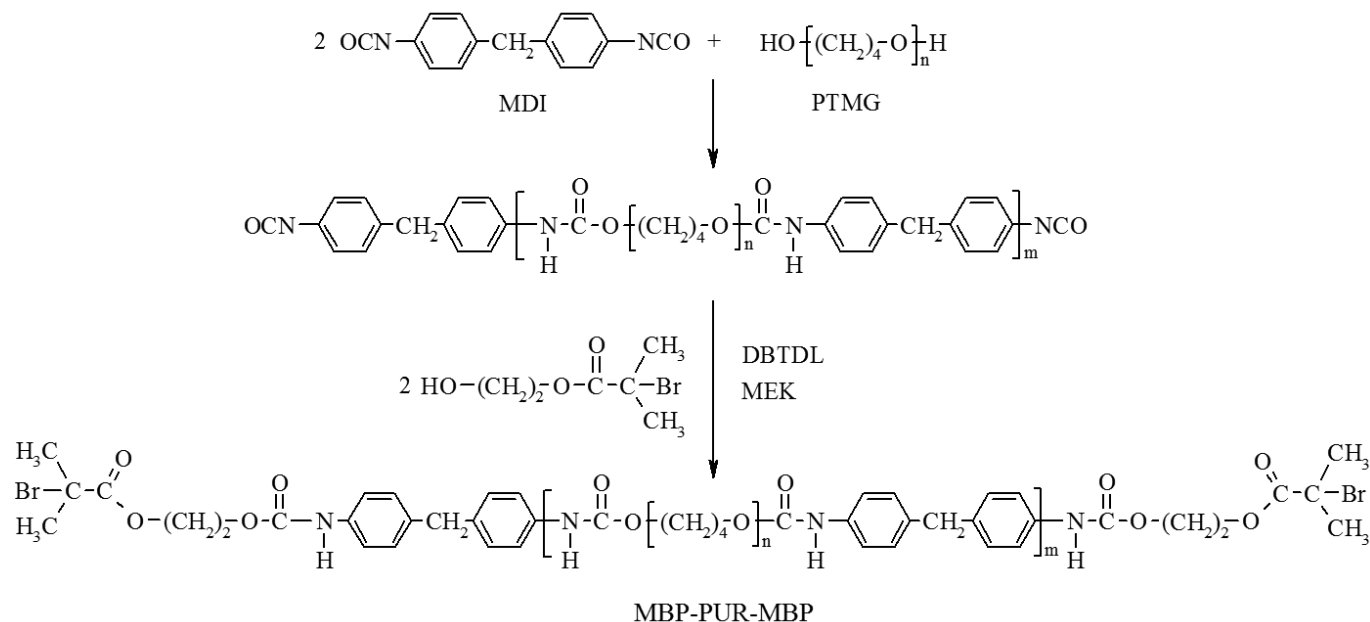


Schemat A

go azotu w temp. 0 °C, intensywnie mieszając reagenty. Po 4 h do mieszaniny reakcyjnej dodawano zdejonizowaną wodę i dichlorometan. Warstwę organiczną przemycano 5-proc. wodnym roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a następnie suszono nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub>(VI) [18, 21]. HMB uzyskano z wydajnością 84,4 % (schemat A).

### Synteza makroinicjatora bromouretanowego (MBP-PUR-MBP)

Makroinicjator MBP-PUR-MBP wytworzono w dwuetapowym procesie poliaddycji, prowadzonym w atmosferze azotu. Do reakcji wzięto PTMG, MDI i HMB w ilościach odpowiadających stosunkowi molowemu 1:2:2 (schemat B).



gdzie:  $n = 13-14$ ,  $m = 5-6$ .

#### Schemat B

Na pierwszym etapie syntetyzowano prepolimer uretanowo-izocyjanianowy w reakcji MDI (7,5 g, 0,03 mol) z PTMG 1000 (15 g, 0,015 mol) w roztworze MEK (40 cm<sup>3</sup>). Reakcję prowadzono w temp. 40 °C w ciągu 1 h, następnie przez 2 h w temp. 65 °C, do chwili, gdy udział nieprzereagowanych grup –NCO w mieszaninie reakcyjnej osiągnął wartość równą połowie ich stężenia początkowego. Na tym etapie nie stosowano katalizatora poliaddycji.

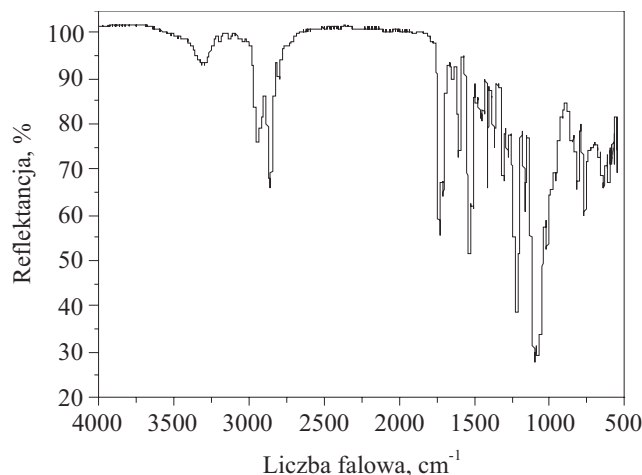
Na drugim etapie otrzymany prepolimer poddano reakcji z HMB (6,33 g, 0,03 mol) w temp. 70 °C, z zachowaniem równomolowego stosunku grup –NCO do –OH i zastosowaniem DBTDL jako katalizatora (0,03 g). Po upływie 2 h reakcji uzyskano makroinicjator MBP-PUR-MBP w roztworze MEK (20 cm<sup>3</sup>) niezawierający grup –NCO. Zakończenie reakcji pomiędzy grupami

–NCO i –OH potwierdzono metodą spektroskopii IR (rys. 1). Roztwór procesowy suszono w suszarce próżniowej w temp. 80 °C w ciągu 6 h. Uzyskany stały produkt MBP-PUR-MBP przechowywano w temp. 0–4 °C, zabezpieczony przed wilgocią i światłem słonecznym.

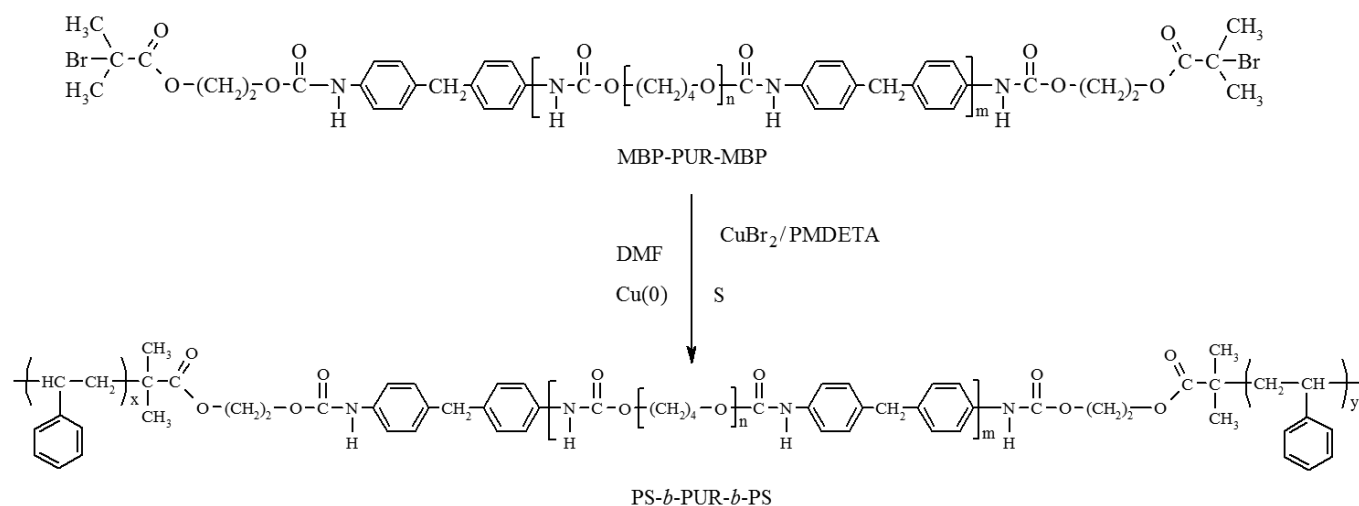
### Synteza kopolimerów uretanowo-winyłowych z wykorzystaniem metody ARGET ATRP

Synteza kopolimerów uretanowo-winyłowych metodą ARGET ATRP obejmowała kontrolowaną reakcję radikalowego przyłączania segmentów styrenowych, prowadzoną przez 30 h w temp. 100 °C.

Substratami były: zsyntetyzowany uprzednio makroinicjator MBP-PUR-MBP oraz styren, a reakcję prowa-



Rys. 1. Widmo FT-IR makroinicjatora MBP-PUR-MBP  
Fig. 1. FT-IR spectrum of MBP-PUR-MBP macroinitiator



Schemat C

dzono w obecności metalu redukującego Cu(0) oraz kompleksu katalitycznego CuBr<sub>2</sub>/PMDETA, rozpuszczonego w DMF (schemat C).

Roztwory kompleksów katalitycznych otrzymano w wyniku rozpuszczenia katalizatora – CuBr<sub>2</sub> (3,57 mg, 0,016 mmol) i ligandu – PMDETA (11,09 mg, 0,064 mmol) w DMF (1,4 cm<sup>3</sup>). Następnie do szklanych fiolek zawierających roztwory kompleksów katalitycznych dodano makroinicjator (1,18 g, 0,160 mmol) rozpuszczony w DMF (2,0 cm<sup>3</sup>) i styren (3,33 g, 32 mmol). W celu zapoczątkowania polimeryzacji do mieszaniny wprowadzono reduktor w postaci płatków miedzi metalicznej Cu(0) (81,3 mg, 1,28 mmol). Układ reakcyjny częściowo odtlano za pomocą azotu nadmuchiwanego przez 2 min. Fiolki umieszczono w łaźni olejowej, termostatowanej w temp. 100 °C, i przetrzymywano je w tych warunkach w ciągu 30 h. Roztwory procesowe pobierane z kolejnych fiolek po upływie 3, 6, 12, 18, 24 i 30 h poddawano analizie chromatograficznej GPC oraz rejestrowano ich widma NMR. W taki sposób, z dobrym przybliżeniem, monitorowano postęp polimeryzacji ARGET ATRP, prowadzonej w reaktorze periodycznym z idealnym wymieszaniami.

Osady kopolimerów wytrącano z mieszanin poreakcyjnych metanolem, a następnie przemywano cykloheksanem, w celu wyeliminowania ewentualnej niewielkiej ilości zawartego w nich homopolimeru PS. Uzyskane kopolimery suszono w temp. 80 °C w suszarce próżniowej przez 6 h, a następnie przechowywano w temp. 0–4 °C, bez dostępu wilgoci.

## Metody badań

– Zawartość wolnych grup –NCO oznaczano metodą wykorzystującą ich ilościową reakcję z dibutyloaminą, której namiar odmiareczkowskiego roztworem HCl [22].

– Widma <sup>1</sup>H NMR rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR Bruker Avance 500<sup>II</sup>. Badane próbki makroinicjatora MBP-PUR-MBP i kopolimerów

PS-*b*-PUR-*b*-PS rozpuszczano w deuterowanym DMSO otrzymując roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>. Jako wzorzec wewnętrzny stosowano tetrametylosilan (TMS).

– Widmo IR próbki MBP-PUR-MBP wykonano za pomocą spektrofotometru Nicolet 6700 FT-IR, z wykorzystaniem metody osłabionego całkowitego odbicia (ATR), w zakresie liczb falowych 4000–500 cm<sup>-1</sup>.

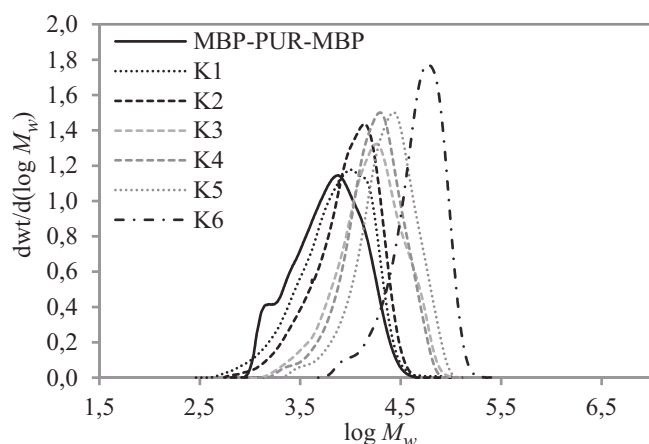
– Rozkład ciężarów cząsteczkowych próbek MBP-PUR-MBP i PS-*b*-PUR-*b*-PS określono przy użyciu chromatografu żelowego firmy Viscotec T60A, wyposażonego w układ trzech detektorów: załamania światła (RI), rozpraszania światła (LS) i lepkościowego (DV). Rozdziału dokonywano w temp. 25 °C za pomocą 4 kolumn typu SDV o średnicy porów 100–10 000 Å, firmy Polymer Standards Service. Warunki rozdziału były następujące: objętościowe natężenie przepływu eluentu (THF) – 1 cm<sup>3</sup>/min, pętla zaworu dozującego – 20 μl, stężenie roztworów badanych próbek 5–6 mg/cm<sup>3</sup>, czas analizy – 45 min. Sygnały detektorów (wyrażone w mV) w funkcji czasu retencji rejestrowano za pomocą programu komputerowego TRISEC Data Acquisition System. Wyniki interpretowano na podstawie standardowej kalibracji kolumn przy użyciu wzorców polistyrenowych.

– Konwersję styrenu ( $\alpha$ ), teoretyczny liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ( $\overline{M}_{n,th}$ ) syntetyzowanych kopolimerów oraz udziały molowe segmentów PS ( $\beta_{NMR}$ ) w uzyskanych kopolimerach wyznaczono na podstawie widm <sup>1</sup>H NMR, a także metodą chromatografii GPC ( $\beta_{GPC}$ ), z wykorzystaniem równań omówionych szczegółowo w naszych poprzednich pracach [18, 19].

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Mechanizm polimeryzacji

Reakcje metodą ARGET ATRP przeprowadzono z zastosowaniem 8-krotnego nadmiaru metalu redukującego [Cu(0)] w stosunku do makroinicjatora MBP-PUR-MBP, w celu zużycia tlenu obecnego w układzie reakcyjnym, a tym



Rys. 2. Krzywe rozkładu ciężarów cząsteczkowych makroinicjatora MBP-PUR-MBP i kopolimerów trójblokowych (K1, K2, K3, K4, K5 i K6)

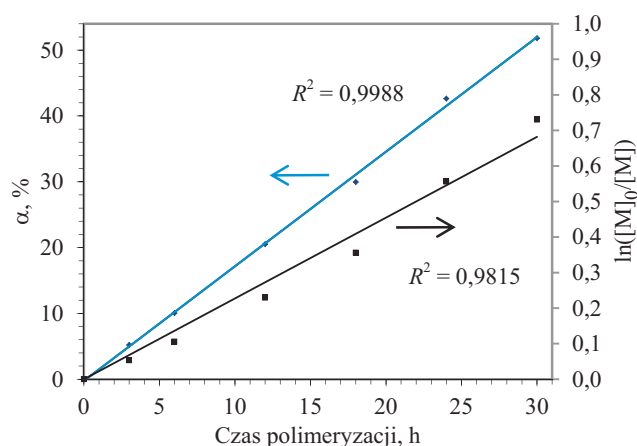
Fig. 2. Molecular weight distribution curves of MBP-PUR-MBP macroinitiator and tri-block copolymers K1, K2, K3, K4, K5 and K6

samym zapewnienia optymalnych warunków do kontrolowanej polimeryzacji ATRP. Sposób obliczania wymaganej ilości metalu redukującego szczegółowo podaliśmy w naszej wcześniejszej pracy [19].

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano kopolimery trójblokowe PS-*b*-PUR-*b*-PS, charakteryzujące się względnie wąskim rozkładem ciężarów cząsteczkowych ( $\mathcal{D} = 1,64 - 1,82$ , rys. 2).

Zastosowana metoda kalibracji kolumn GPC, oparta na wzorcach polistyrenowych, nie jest wystarczająco wiarygodna do oceny bezwzględnych wartości ciężarów cząsteczkowych badanych kopolimerów uretanowo-styrenowych, ponieważ fragmenty ich łańcuchów, różniące się polarnością, są prawdopodobnie w różnym stopniu rozpuszczalne w średnio polarnym eluencie jakim jest THF. Z tego względu uzyskane wartości  $\bar{M}_n$  i  $\bar{M}_w$  mogą być zaniżone. Tym niemniej wyniki oznaczeń  $\mathcal{D}$  wskazują, że polidispersyjność powstających kopolimerów w analizowanym układzie reakcyjnym zmniejsza się wraz z postępem polimeryzacji (tabela 1).

W celu potwierdzenia mechanizmu ARGET ATRP prowadzonej reakcji, analizowano postęp polimeryzacji



Rys. 3. Zależność stopnia konwersji ( $\alpha$ ) i  $\ln([M]_0/[M])$  od czasu polimeryzacji styrenu przy użyciu kompleksu katalitycznego  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ :  $[M]_0$  i  $[M]$  oznaczają, kolejno, początkowe stężenie monomeru i stężenie monomeru po czasie  $t$

Fig. 3. Degree of conversion  $\alpha$  and  $\ln([M]_0/[M])$  versus time of styrene polymerization using  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$  catalytic complex:  $[M]_0$  and  $[M]$  represent the initial monomer concentration and the monomer concentration at time  $t$ , respectively

rodnikowej, czyli przyłączania się styrenu do makroinicjatora MBP-PUR-MBP. Oznaczono  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  i  $\mathcal{D}$  powstających kopolimerów oraz konwersję ( $\alpha$ ) styrenu (rys. 3) (tabela 1). W przypadku zastosowanego kompleksu katalitycznego I-rzędowość omawianej reakcji względem monomeru potwierdza zależność semilogarytmiczna krzywej kinetycznej konwersji styrenu w funkcji czasu polimeryzacji. Kontrolowanego charakteru polimeryzacji ARGET ATRP dowodzi liniowy wzrost  $\bar{M}_{n,\text{th}}$  kopolimeru w funkcji czasu polimeryzacji oraz liniowy wzrost ciężarów cząsteczkowych  $\bar{M}_{n,\text{th}}$  i  $\bar{M}_{n,\text{GPC}}$  syntetyzowanego kopolimeru w funkcji konwersji styrenu (rys. 3).

Przedstawiona na wykresie półlogarytmicznym zależność liniowa wskazuje, że stężenie propagujących rodników serii próbek analizowanych kopolimerów jest stałe w analizowanym przedziale 30 h trwania procesu, co potwierdza wartość współczynnika korelacji liniowej  $R^2 = 0,9815$ .

Warto dodać, że gdy zastosowaliśmy we wcześniejszych badaniach makroinicjator tetrafenyloetanoureta-

T a b e l a 1. Wpływ czasu reakcji na postęp polimeryzacji styrenu w obecności kompleksu katalitycznego  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$

T a b l e 1. Effect of reaction time on the progress of styrene polymerization in the presence of  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$  catalytic complex

Symbol próbki	Czas polimeryzacji, h	Kompleks katalityczny	$\alpha$ , %	$\beta_{\text{NMR}}$ , %	$\beta_{\text{GPC}}$ , %	$\bar{M}_{n,\text{th}}$	$\bar{M}_{n,\text{GPC}}$	$\bar{M}_{w,\text{GPC}}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
MBP-PUR-MBP	-	-	-	-	-	7380	7380	11800	1,60
K1	3	$\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$	5,2	12,4	13,8	8430	8570	14520	1,69
K2	6		10,0	21,4	22,3	9390	9500	15950	1,68
K3	12		20,5	35,8	37,5	11490	11810	19820	1,68
K4	18		30,0	44,8	46,0	13380	13670	22910	1,68
K5	24		42,6	53,6	54,6	15920	16270	27150	1,67
K6	30		51,8	58,4	59,3	17760	18160	30050	1,65

nowy [19], wartości  $\overline{M}_{n,GPC}$  i  $\overline{M}_{n,th}$  również były zbliżone, co wskazuje, że obydwą użyte przez nas makroinicjatory generują stabilne III-rzędowe rodniki. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że kontrolowana polimeryzacja z udziałem systemu inicjującego MBP-PUR-MBP/CuBr<sub>2</sub>/PMDETA w pełni zachodzi w podanych warunkach, co potwierdzają liniowe zależności  $\ln([M]_0/[M])$  – czas polimeryzacji oraz  $\overline{M}_n$  – konwersja styrenu. Natomiast o powstaniu kopolimerów trójblokowych o oczekiwanej strukturze świadczą zgodność wartości  $\overline{M}_{n,th}$  z  $\overline{M}_{n,GPC}$  oraz wyniki wykonanych analiz spektroskopowych.

#### PODSUMOWANIE

Metodą ARGET ATRP z makroinicjatora MBP-PUR-MBP i styrenu syntetyzowano kopolimery trójblokowe: polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren. Polimeryzację prowadzono w obecności powietrza. Stwierdzono, że użyty nadmiar reduktora jest korzystny, ponieważ tylko w nieznacznym stopniu przyspiesza polimeryzację ATRP i nie zakłóca kontrolowanego wzrostu łańcucha polimeru. Zastosowane rozwiązanie pozwala na eliminację operacji odgazowania układu reakcyjnego, a zatem konieczności użycia złożonego próżniowego zestawu laboratoryjnego Schlenka, co upraszcza przygotowanie układu reakcyjnego.

Stwierdzony liniowy wzrost wartości  $\overline{M}_n$  kopolimeru w funkcji konwersji styrenu ( $\alpha$ ), a także wartości wyrażenia  $\ln([M]_0/[M])$  w funkcji czasu polimeryzacji, potwierdza kontrolowany charakter polimeryzacji. Uzyskane liniowe zależności semilogarytmiczne krzywych kinetycznych konwersji styrenu w funkcji czasu polimeryzacji potwierdzają I-rzędowość reakcji względem monomeru. Wykorzystany makroinicjator bromouretanowy zakończony III-rzędowymi grupami pochodzącymi od HMB przyczynia się do tworzenia kopolimerów, charakteryzujących się stosunkowo wąskim rozkładem ciężarów cząsteczkowych  $\overline{M}_n$ . Metodami <sup>1</sup>H NMR i GPC potwierdzono również obustronne wbudowanie segmentów PS w łańcuch makroinicjatora poliuretanowego.

Cz. II tego artykułu dotyczy wyników badań strukturalnych oraz właściwości termicznych i powierzchniowych powłok uzyskanych z kopolimerów uretano-styrenowych, których syntezę opisano w Cz. I.

#### LITERATURA

- [1] Mueller L., Jakubowski W., Tang W., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2007**, *40*, 6464. <http://dx.doi.org/10.1021/ma071130w>
- [2] Król P., Chmielarz P.: *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77*, 913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.027>
- [3] Hu L., Hu Y., Chang J., Zhang C.: *Materials Letters* **2014**, *120*, 79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.032>
- [4] Averick S.E., Bazewicz C.G., Woodman B.F. i in.: *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 2919. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.015>
- [5] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* **2011**, *56*, 429.
- [6] Nicolay R., Kwak Y., Matyjaszewski K.: *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 551. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905340>
- [7] Siegwart D.J., Leiendecker M., Langer R., Anderson D.G.: *Macromolecules* **2012**, *45*, 1254. <http://dx.doi.org/10.1021/ma3000219>
- [8] di Lena F., Matyjaszewski K.: *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 959. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.05.001>
- [9] Okelo G.O., He L.: *Biosensors & Bioelectronics* **2007**, *23*, 588. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2007.06.011>
- [10] Matyjaszewski K., Coca S., Gaynor S.G. i in.: *Macromolecules* **1998**, *31*, 5967. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9808528>
- [11] Dong H., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2008**, *41*, 6868. <http://dx.doi.org/10.1021/ma8017553>
- [12] Verma H., Kannan T.: *Polymer Journal* **2008**, *40*, 867. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2007236>
- [13] Castner D.G., Ratner B.D.: *Surface Science* **2002**, *500*, 28. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01587-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01587-4)
- [14] Tharanikkarasu K., Verma H., Jang W. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 1538. <http://dx.doi.org/10.1002/app.27642>
- [15] Król P., Chmielarz P.: "Modern Polymeric Materials for Environmental Applications" WNT TEZA Kraków 2010, str. 169–174.
- [16] Casolari R., Felluga F., Frenna V. i in.: *Tetrahedron* **2011**, *67*, 408. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2010.11.025>
- [17] Nayak S., Verma H., Tharanikkarasu K.: *Colloid and Polymer Science* **2010**, *288*, 181. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-009-2149-2>
- [18] Król P., Chmielarz P.: *Express Polymer Letters* **2013**, *7*, 249. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.23>
- [19] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* **2014**, *59*, 279. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.279>
- [20] Król P., Chmielarz P., Król B., Pielichowska K.: *Polish Journal of Chemical Technology* **2014**, *16*, 16. <http://dx.doi.org/10.2478/pjct-2014-0024>
- [21] Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry* **1996**, *33*, 417. <http://dx.doi.org/10.1080/10601329608010868>
- [22] Stagg F.E.: *Analyst* **1946**, *71*, 557. <http://dx.doi.org/10.1039/an9467100557>

Otrzymano 8 IV 2014 r.