

P O L I M E R Y

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Synteza kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) z zastosowaniem makroinicjatora tetrafenyloetanouretanowego metodą polimeryzacji kontrolowanej ARGET ATRP

Piotr Król^{1),*}, Paweł Chmielarz¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.279](https://doi.org/10.14314/polimery.2014.279)

Streszczenie: Syntezowano kopolimery trójblokowe – poli(metakrylan metylu)-*b*-poliuretan-*b*-poli(metakrylan metylu), po raz pierwszy metodą ARGET ATRP, z wykorzystaniem, specjalnie w tym celu syntezowanego, makroinicjatora tetrafenyloetanouretanowego (TPE-PUR-TPE), jako produktu przejściowego reagującego z metakrylanem metylu (MMA) w obecności katalizatora – CuBr₂ lub CuCl₂, oraz *N,N,N',N'',N'''*-pentametylodietenotriaminy (PMDETA) lub 2,2'-bipirydyny (Bpy), pełniącej rolę czynnika kompleksującego. Stwierdzono, że zarówno ciężar cząsteczkowy powstającego kopolimeru w funkcji konwersji MMA, jak i wartość wyrażenia $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji, liniowo rosną. Duże współczynniki korelacji liniowej badanych zależności potwierdzają przebieg procesu powstawania kopolimerów trójblokowych zgodny z mechanizmem polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Wyniki badań spektroskopowych (FT-IR, ¹H i ¹³C NMR) i analiz termicznych (DSC i TGA) potwierdzają oczekiwaną strukturę chemiczną syntezowanego makroinicjatora i wytworzonych z jego udziałem kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych). Ponadto, badania właściwości powierzchniowych (chropowatości, kąta zwilżania, *SEP*) błon polimerowych wytworzonych z omawianych kopolimerów wskazują, poprzez zarejestrowany wzrost hydrofobowości, na obecność blokowych segmentów pochodzących od PMMA.

Słowa kluczowe: kopolimery poli(uretanowo-metakrylowe), mechanizm polimeryzacji ARGET ATRP, struktura chemiczna, swobodna energia powierzchniowa, morfologia powierzchni, właściwości termiczne.

Synthesis of poly(urethane-methacrylate) copolymers using tetraphenylethane-urethane macroinitiator by ARGET ATRP controlled polymerization method

Abstract: Poly(methyl methacrylate)-*b*-polyurethane-*b*-poly(methyl methacrylate) tri-block copolymers were synthesized for the first time using ARGET ATRP method. A specially prepared for this purpose tetraphenylethane-urethane macroinitiator (TPE-PUR-TPE) was used as a transitional product reacting with methyl methacrylate (MMA) in the presence of CuBr₂ or CuCl₂ catalyst and *N,N,N',N'',N'''*-penta-

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

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

methyldiethylenetriamine (PMDETA) or 2,2'-bipyridine (Bpy) as a complexing agent. It was found that both the molecular weight of the resulting copolymer versus MMA conversion and the value of $\ln([M]_0/[M])$ as a function of polymerization time increase linearly. High coefficients of linear correlation for the studied relationships indicate that the formation of tri-block copolymers takes place according to the mechanism of atom transfer radical polymerization. The results of FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR spectral analyses as well as DSC and TGA thermal studies confirm the expected chemical structure of the synthesized macroinitiator and poly(urethane-methacrylate) copolymers produced with its involvement. Additionally, the studies of surface properties (roughness, contact angle and *SFE*) of polymer films prepared from these copolymers indicate, based on the observed increase of hydrophobicity, the presence of block segments derived from PMMA.

Keywords: poly(urethane-methacrylate) copolymers, ARGET ATRP polymerization mechanism, chemical structure, free surface energy, surface morphology, thermal properties.

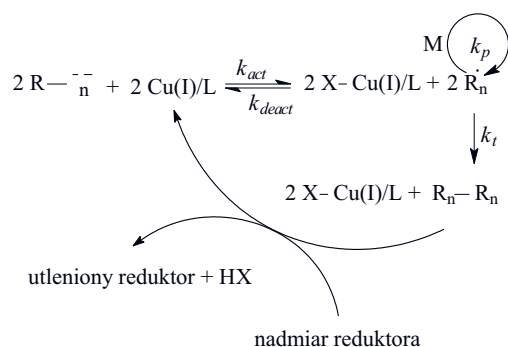
Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) jest jedną z najszybciej rozwijających się metod polimeryzacji wolnorodnikowej, umożliwiającą otrzymywanie polimerów i kopolimerów o zróżnicowanej topologii, funkcyjności, wąskim i kontrolowanym rozkładzie ciężarów cząsteczkowych (*MWD*) oraz o przewidywalnym składzie chemicznym [1]. Metoda ATRP ma jednak znaczne ograniczenie, wynikające z konieczności stosowania katalizatora wrażliwego na powietrze i inne utleniacze. W celu przezwyciężenia tej trudności Matyjaszewski zaproponował technikę ATRP, w której użyte aktywatory są regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET) [2].

Metoda ARGET ATRP umożliwia kontrolę nad polimeryzacją, pomimo znacznego zmniejszenia stężenia katalitycznego kompleksu miedzi (< 50 ppm), dzięki ciągłej regeneracji kompleksu aktywatora Cu(I)L za pomocą odpowiedniego czynnika redukującego, rekompensującego straty Cu(I) w reakcji terminacji [3]. Rolę reduktora może spełnić 2-etyloheksanian cyny(II) [4], glukoza [5], kwas askorbinowy [6], hydrazyna [7], tiofenol [5], trietyloamina [5] lub Cu(0) [8]. Reakcja redoks zachodzi cyklicznie do chwili, aż wszystkie cząsteczki tlenu obecne w mieszaninie reakcyjnej i w wolnej przestrzeni nad nią zostaną „skonsumowane” — wówczas zainicjowany zostaje proces ATRP [9]. Tlen obecny w układzie reakcyjnym prawdopodobnie będzie reagował zarówno ze związkiem Cu(I) , jak i rodnikami propagującymi (R_n^\bullet), jednak powstanie nieczynny wobec postaci nieaktywnych ($\text{R}_n\text{-X}$, R_n — rosnący łańcuch polimeru, a X — atom fluo-

rowca) [10]. Mechanizm tego procesu można przedstawić schematem A.

Metodę ARGET ATRP z powodzeniem zastosowano do polimeryzacji monomerów niepolarnych, takich jak: styren, akrylan butylu i metakrylan metylu [11], do wytwarzania materiałów polimerowych o różnej strukturze i architekturze, zarówno homopolimerów, jak i kopolimerów blokowych, oraz syntezy, tzw. szczotek molekularnych osadzonych na płaskiej powierzchni [12]. Większe zainteresowanie wywołują jednak kopolimery trójblokowe, stosowane m.in. jako błony, elastomery biomedyczne odporne na biodegradację, a także polimery biodegradowalne. Kopolimery blokowe stanowią interesującą grupę materiałów, których właściwości zależą m.in. od długości bloków poszczególnych homopolimerów. Dlatego kluczowe znaczenie ma tu efektywna kontrola ich długości, możliwej do osiągnięcia właśnie za pomocą metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP) [13].

Biorąc pod uwagę notowany w ostatnich latach duży postęp w wykorzystaniu metod ATRP, obiecujące wydaje się zastosowanie techniki ARGET ATRP do uzyskiwania kopolimerów trójblokowych, syntezowanych dotychczas w ograniczonym stopniu za pomocą klasycznej metody ATRP [14–16]. Realizując taką koncepcję syntezowaliśmy nowy rodzaj kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych), używając do tego celu specjalnie wytworzonego makroinicjatora tetrafenylouretanowego (TPE-PUR-TPE), zdolnego do reagowania z monomerami metakrylowymi, a uzyskanego w reakcji 1,1,2,2-tetrafenylouetano-1,2-diolu (TPED) z prepolimerem uretanowo-izocyjanianowym. TPED jest dobrze znanym inicjatorem rodnikowym polimeryzacji monomerów winylowych [17–19]. Pomimo tego, że zawiera grupę inicjującą, pochodzącą z 1,1,2,2-tetrafenylouretanu, to nie spełnia roli skutecznego inicjatora w polimeryzacji CRP, ponieważ w procesie inicjowania tworzy — oprócz rodnika pochodzącego z monomeru — trwały benzofenon. TPED może jednak pełnić funkcję efektywnego inicjatora, gdy jego grupy -OH zostaną wykorzystane w reakcji z grupami -NCO odpowiedniego prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego [16]. Stąd, w obecnych badaniach, grupy hydroksylowe TPED użyto w reakcji z prepolimerami uretanowymi zakończonymi ugrupowaniem -NCO.



Schemat A

W taki sposób otrzymano nowy makroinicjator przydatny w metodzie ARGET ATRP i zarazem zawierający duży objętościowo fragment pochodzący od poliuretanu (PUR). Struktura tego fragmentu może być ponadto w szerokim zakresie modyfikowana za pomocą różnych surowców stosowanych w technologii wytwarzania poliuretanów. Tym samym, zasadniczy fragment tego makroinicjatora można potraktować jako rdzeń zdolny do przyłączania bloków pochodzących od monomerów polimerizujących wolnorodnikowo.

Wykorzystując przedstawioną koncepcję, w ramach prezentowanej pracy podjęto próby uzyskania makroinicjatora PUR, zdolnego do przyłączania hydrofobowych segmentów poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Makroinicjator poliuretanowy syntezowano z udziałem MDI i glikolu poli(oksytetrametylenowego) (PTMG). Przyłączenie do makroinicjatora PUR segmentów pochodzących od PMMA miało na celu uzyskanie kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) jeszcze bardziej hydrofobowych niż klasyczne elastomery PUR, otrzymane z analogicznych surowców. Kierowano się więc przesłanką, że struktury PUR mogą wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych tego rodzaju kopolimerów, natomiast segmenty PMMA – powodować większą hydrofobilizację powierzchni kopolimeru.

Koncepcja syntezy kopolimerów trójblokowych: poli(metakrylan metylu)-*b*-poliuretan-*b*-poli(metakrylan metylu), z zastosowaniem metody ARGET ATRP, wykorzystująca makroinicjator TPE-PUR-TPE, a na kolejnym etapie MMA, nie była dotąd opisywana w literaturze. W ramach niniejszej pracy sprawdziliśmy tę koncepcję, prowadząc proces ARGET ATRP w obecności 2 rodzajów katalizatorów: CuBr_2 i, alternatywnie, CuCl_2 oraz 2 czynników kompleksujących: *N,N,N',N'',N''*-pentametylodietenotriaminy (PMDETA) lub 2,2'-bipirydyny (Bpy). Wykazaliśmy ponadto, że polimerizacja ARGET ATRP może być z powodzeniem przeprowadzona w obecności powietrza, bez konieczności odgazowywania układu reakcyjnego.

Kopolimery poli(uretanowo-metakrylowe) jako nowe materiały syntezowane metodą ARGET ATRP – pozwalającą na kontrolę wielkości i polidispersyjności ciężarów cząsteczkowych polimeru – stwarzają więc potencjalne możliwości zastosowania produktów jako biomateriałów o nieco zwiększonej hydrofobowości. Podobne kopolimery, otrzymywane innymi metodami, znalazły już zastosowanie jako biogodne endoprotezy w inżynierii tkankowej [20], hydrofobowe powłoki antybakteryjne [21] i nośniki leków w postaci odpowiednio ukształtowanych struktur micelarnych [14].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

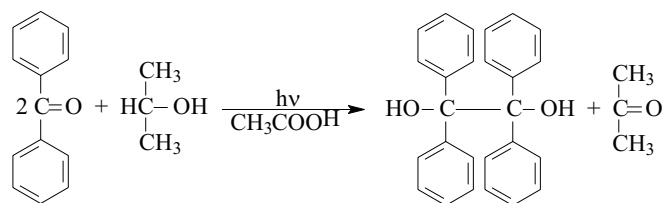
4,4'-Diizocyanian difenylometanu (MDI, Sigma-Aldrich), dilaurynian dibutylocyny (DBTDL, Sigma-Ald-

rich), metakrylan metylu (MMA, Sigma-Aldrich), bromek miedzi(II) (CuBr_2 , Sigma-Aldrich), chlorek miedzi(II) (CuCl_2 , Sigma-Aldrich), *N,N,N',N'',N''*-pentametylodietenotriaminy (PMDETA, Merck), 2,2'-bipirydyna (Bpy, Sigma-Aldrich), metaliczna miedź [$\text{Cu}(0)$, Sigma-Aldrich], benzofenon (ABCR GmbH & Co. KG), kwas octowy (Stanlab), acetonitryl (Sigma-Aldrich), metanol (Sigma-Aldrich) i aceton (Chempur) stosowano bez dodatkowego oczyszczania. 2-Propanol (Chempur) osuszono przy użyciu sit molekularnych typu 4 Å. Glikol poli(oksytetrametylenowy) ($\bar{M}_n = 1000$, PTMG, Merck) oczyszczono tuż przed użyciem, ogrzewając w temp. 105 °C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 3 h. *N,N*-Dimetyloformamid (DMF, Chempur) i keton etylowo-metylowy (MEK, Chempur) destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, frakcje środkowe destylatu stosowano po przechowywaniu nad sitami molekularnymi typu 4 Å. Odczynniki analityczne: dibutyloamina (Sigma-Aldrich), chlorobenzen destylowany i osuszony za pomocą sit typu 4 Å (Chempur), kwas solny 0,1 M (POCh), diiodometan, formamid (Sigma-Aldrich).

Synteza 1,1,2,2-tetrafenyloetano-1,2-diolu (TPED)

Przeprowadzoną reakcję syntezy TPED przedstawia schemat B.

Do kolby kulistej poj. 100 cm^3 wprowadzono benzofenon (10 g), 2-propanol (115 cm^3) i 2 krople lodowatego kwasu octowego. Reakcję prowadzono w temperaturze



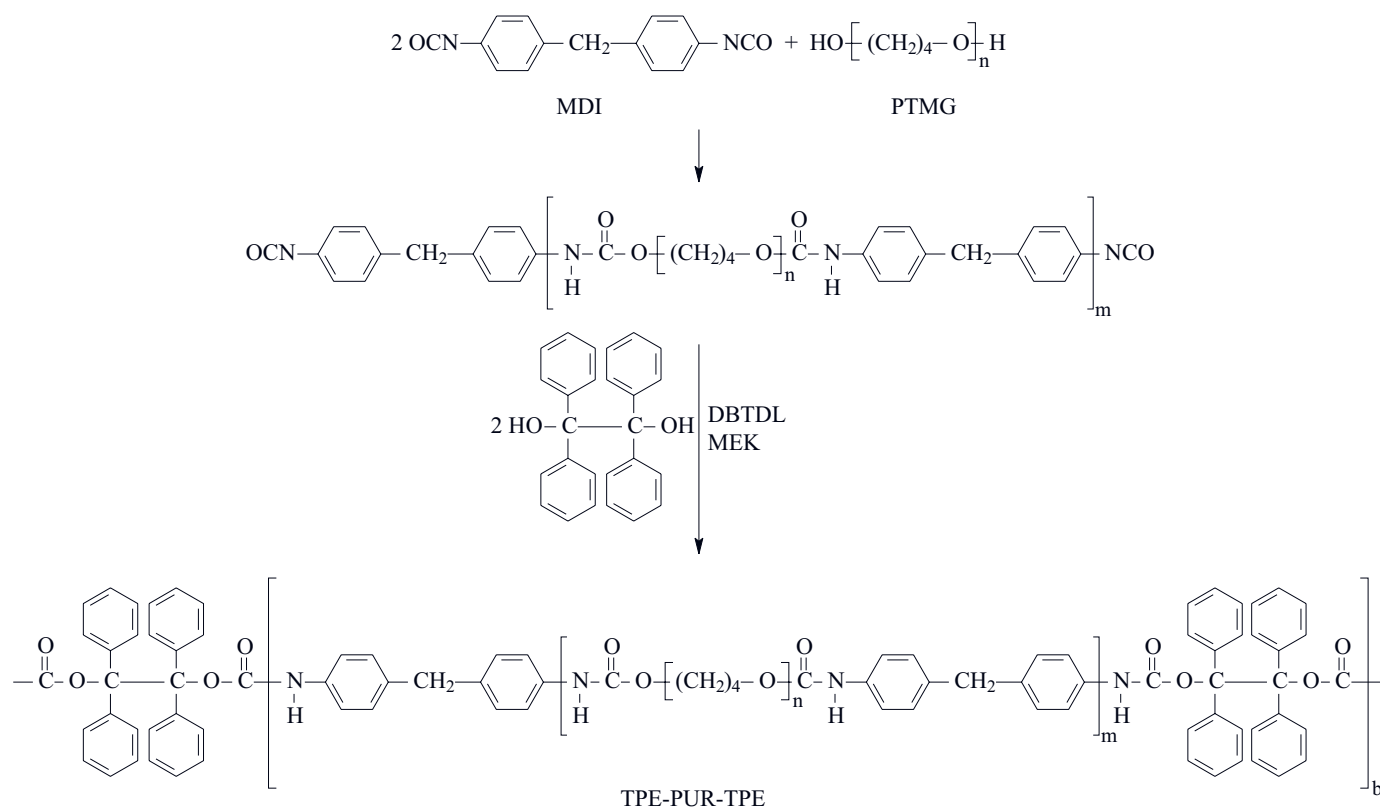
Schemat B

pokoju, przy ciągłym oświetleniu lampą UV o $\lambda = 200\text{--}1400$ nm w ciągu 150 h. Uzyskano produkt w postaci bezbarwnych igieł, z wydajnością 89 % [22].

Synteza makroinicjatora tetrafenyloetanouretanowego (TPE-PUR-TPE)

Makroinicjator TPE-PUR-TPE wytworzono w dwuetapowym procesie poliaddycji w atmosferze azotu, podczas którego reakcji poddano odpowiednie ilości: PTMG (1 mol), MDI (2 mole) i TPED (2 mole) (schemat C).

Na I etapie przeprowadzono syntezę prepolimeru uretanowo-izocyanianowego w reakcji MDI (7,5 g; 0,03 mol) i PTMG 1000 (15 g; 0,015 mol) w roztworze MEK (40 cm^3). Reakcję prowadzono w temp. 40 °C w ciągu 1 h, po czym przez 2 h w temp. do 65 °C, w celu doprowadzenia zawartości nieprzereagowanych grup



Schemat C

gdzie: $n = 13-14$, $m = 5-6$, $b = 2$

-NCO w mieszaninie reakcyjnej do poziomu połowy początkowej wartości. Na tym etapie nie stosowano katalizatora poliaddycji. Na schemacie C pominięto uboczną reakcję tworzenia się allofanianów, gdyż w takich warunkach zachodziła ona w bardzo małym stopniu.

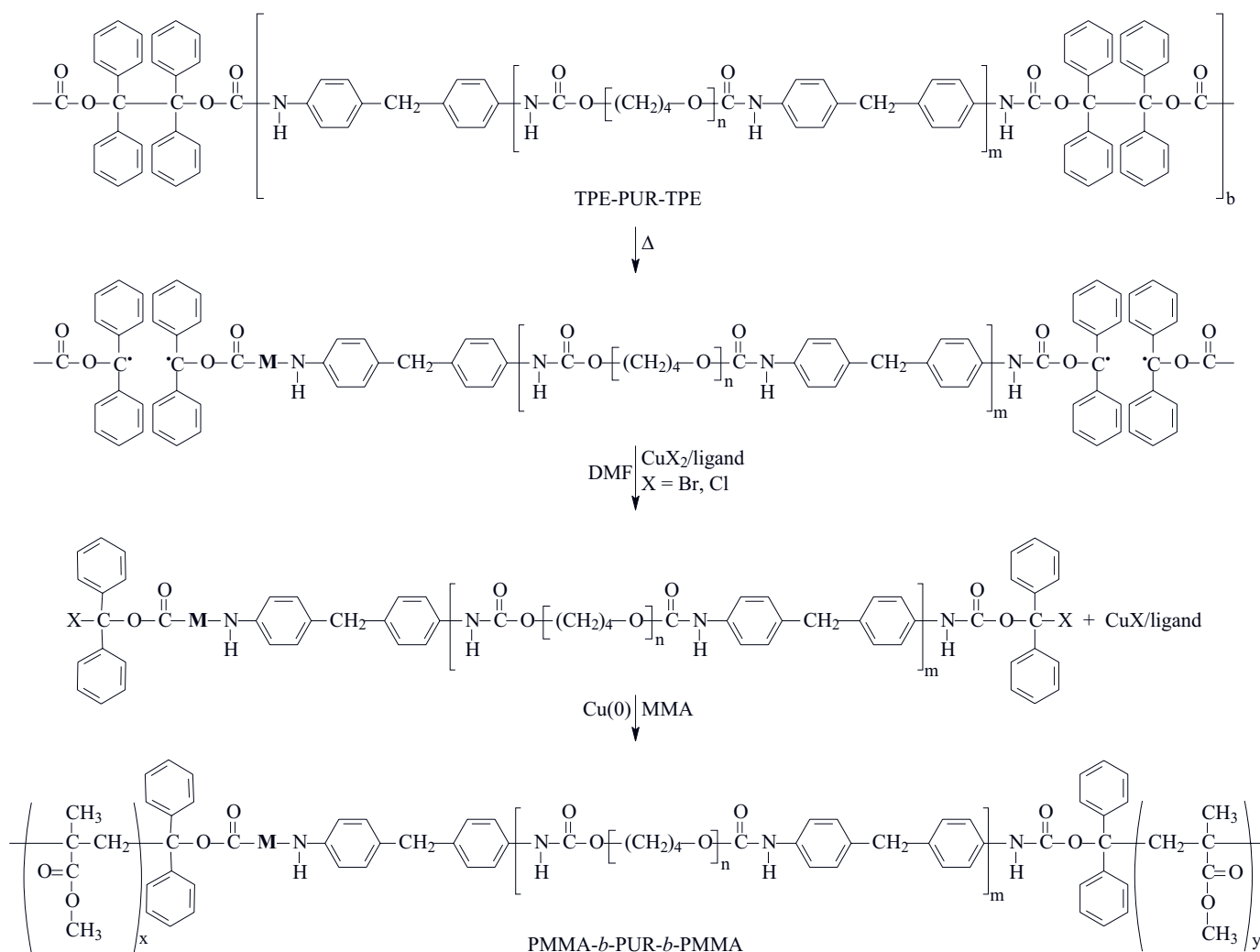
Drugi etap polegał na obustronnym zakończeniu łańcucha utworzonego prepolimeru za pomocą TPED (10,99 g; 0,03 mol) w roztworze MEK (80 cm³), przy stosunku molowym grup -NCO do -OH = 1:1. Jako katalizator poliaddycji zastosowano DBTDL w ilości 0,1 % mas. w stosunku do PTMG. Reakcję przedłużania prowadzono w temp. 25 °C do chwili całkowitego przereagowania wolnych grup -NCO, co nastąpiło po 24 h. Zakończenie reakcji pomiędzy -NCO i -OH potwierdzano metodą spektroskopii FT-IR (por. rys. 1a). Otrzymany roztwór procesowy TPE-PUR-TPE w MEK suszono w suszarce próżniowej w temp. 80 °C w ciągu 6 h, a następnie przechowywano w temp. 0–4 °C. Podobną metodą syntezowano wcześniej makroinicjator poliuretanowy z PTMG, mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6-diizocyanianu toluilenu (TDI) i TPED [16].

Synteza kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) z wykorzystaniem metody ARGET ATRP

Synteza kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych), zrealizowana metodą ARGET ATRP, obejmowała

trwającą 30 h w temp. 80 °C, kontrolowaną reakcję rodnikową przyłączania segmentów akrylowych. Jako substraty zastosowano zsyntezowany uprzednio makroinicjator TPE-PUR-TPE i metakrylan metylu, w obecności metalu redukującego – Cu(0) oraz 4 rodzajów kompleksów katalitycznych: CuBr₂/PMDETA, CuCl₂/PMDETA, CuBr₂/Bpy i CuCl₂/Bpy, w środowisku DMF. Zrealizowane procesy polimeryzacji przedstawia schemat D.

Roztwory kompleksów katalitycznych przygotowano, rozpuszczając katalizatory – CuBr₂ (1,80 mg; 0,008 mmol) lub CuCl₂ (1,10 mg; 0,008 mmol) – i ligandy – PMDETA (5,55 mg; 0,032 mmol) lub Bpy (5,00 mg; 0,032 mmol) – w DMF (1,4 cm³). Szklane fiołki zawierające roztwory kompleksów katalitycznych uzupełniono następnie makroinicjatorem (1,27 g; 0,08 mmol) rozpuszczonym w DMF (2,1 cm³) i MMA (3,204 g; 32 mmol) i, w celu zapoczątkowania polimeryzacji, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono reduktor Cu(0) (40,7 mg; 0,64 mmol). Układ reakcyjny częściowo odtleniono, trwającym 2 min nadmuchem azotu. Fiołki umieszczono w łaźni olejowej termostawianej w temp. 80 °C i przetrzymywano w tych warunkach przez 30 h. Kolejne fiołki zawierające roztwory mieszanin reakcyjnych, poddawano analizie GPC oraz NMR w odstępach czasowych 3, 6, 12, 18, 24 i 30 h. W taki sposób, wykorzystując w danym procesie 7 fio-



Schemat D

gdzie: *M* – oznacza powtarzający się fragment strukturalny makroinicjatora TPE-PUR-TPE (b)

lek mieszaniny reakcyjnej, formalnie monitorowano postęp reakcji polimeryzacji ARGET ATRP, prowadzonej w warunkach reaktora periodycznego z idealnym wymieszaniem.

Otrzymane w każdej z fiolek osady kopolimerów, wytrącano z mieszaniny poreakcyjnej metanolem, a następnie przemywano acetonitrylem w celu wyeliminowania ewentualnej niewielkiej ilości zawartego w nich homopolimeru PMMA. Uzyskane kopolimery suszono w temp. 80 °C w suszarce próżniowej przez 6 h, następnie rozpuszczano w acetonie i, jako 50-proc. roztwory, rozprowadzano po powierzchni płytek teflonowych i ponownie suszono w suszarce próżniowej w temp. 80 °C w ciągu 6 h. Wytworzone błony polimerowe kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez 10 dni, po czym zdejmowano je bez zniekształcenia z teflonu, uzyskując błony kopolimerowe wykorzystywane w dalszych badaniach. W tabeli 1 podano oznaczenia otrzymanych kopolimerów oraz skład zastosowanych kompleksów katalitycznych.

Metody badań

– Zawartość wolnych grup -NCO oznaczano ogólnie znaną metodą wykorzystującą ich ilościową reakcję z dibutyloaminą, której nadmiar odmiareczkowano roztworem HCl [23].

– Widma ^1H i ^{13}C NMR rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR Bruker Avance 500^{II}. Badane próbki TPED i makroinicjatora TPE-PUR-TPE rozpuszczano w chloroformie, natomiast kopolimery PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA – w DMSO, otrzymując roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm³. Jako wzorzec zewnętrzny zastosowano tetrametylosilan (TMS).

– Widma IR próbek TPE-PUR-TPE i PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA rejestrowano spektrofotometrem Nicolet 6700 FT-IR, wykorzystując metodę osłabionego całkowitego odbicia (ATR). Otrzymane widma przedstawiono w postaci zależności reflektancji (%) w funkcji liczby falowej (cm⁻¹), w zakresie liczby falowej 4000–500 cm⁻¹.

Tabela 1. Wpływ czasu na postęp polimeryzacji MMA metodą ARGET ATRP w obecności 4 rodzajów kompleksów katalitycznych
T a b l e 1. Time dependence of the progress of MMA polymerization by ARGET ATRP in the presence of four types of catalytic complexes

Symbol próbki	Kompleks katalityczny	Czas polimeryzacji, h	α , %	β_{NMR} , %	β_{GPC} , %	$\bar{M}_{n,th}$	$\bar{M}_{n,GPC}$	$\bar{M}_{w,GPC}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
TPE-PUR-TPE	—	0	0	0	0	15 840	15 840	25 990	1,64
CMM3BP1	CuBr ₂ / PMDETA	3	1,6	4,1	4,5	16 490	16 560	26 900	1,62
CMM3BP2		6	3,8	9,6	10,5	17 350	17 500	27 010	1,54
CMM3BP3		12	7,7	19,4	21,5	18 910	19 240	27 230	1,42
CMM3BP4		18	11,6	29,3	31,4	20 480	20 820	27 410	1,32
CMM3BP5		24	15,7	39,6	42,7	22 110	22 610	29 210	1,29
CMM3BP6		30	19,2	48,5	53,5	23 530	24 310	31 320	1,29
CMM3CP1	CuCl ₂ / PMDETA	3	1,4	3,6	4,2	16 410	16 500	27 100	1,64
CMM3CP2		6	3,4	8,5	9,7	17 180	17 370	28 260	1,63
CMM3CP3		12	6,8	17,2	19,9	18 560	19 000	30 860	1,62
CMM3CP4		18	10,2	25,8	29,4	19 920	20 500	32 450	1,58
CMM3CP5		24	13,8	34,8	38,6	21 360	21 950	33 810	1,54
CMM3CP6		30	18,0	45,5	50,4	23 050	23 820	36 350	1,53
CMM3BB1	CuBr ₂ /Bpy	3	0,9	2,2	3,1	16 180	16 330	26 730	1,64
CMM3BB2		6	2,5	6,3	8,0	16 840	17 100	27 590	1,61
CMM3BB3		12	5,1	12,8	16,8	17 870	18 500	27 900	1,51
CMM3BB4		18	7,9	19,9	25,0	19 000	19 800	28 780	1,45
CMM3BB5		24	11,0	27,7	32,6	20 230	21 000	28 800	1,37
CMM3BB6		30	14,2	36,0	39,9	21 540	22 160	28 860	1,30
CMM3CB1	CuCl ₂ /Bpy	3	0,4	1,1	1,7	16 010	16 110	26 460	1,64
CMM3CB2		6	0,8	1,9	3,2	16 140	16 350	26 670	1,63
CMM3CB3		12	2,1	5,2	8,3	16 660	17 150	26 710	1,56
CMM3CB4		18	4,5	11,4	12,7	17 640	17 850	26 790	1,50
CMM3CB5		24	5,5	13,9	18,1	18 040	18 700	26 820	1,43
CMM3CB6		30	7,0	17,8	23,4	18 660	19 550	26 860	1,37

– Rozkład ciężarów cząsteczkowych próbek TPE-PUR-TPE i PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA wyznaczono przy użyciu chromatografu żelowego firmy Viscotec T60A, wyposażonego w układ trzech detektorów: załamania światła (RI), rozpraszania światła (LS) i lepkościowego (DV). Rozdziału dokonano w temp. 25 °C, za pomocą kolumny GMHHR-L wypełnionej żelem TSK-gel, o wymiarach porów 5 μm. Kalibrację kolumny prowadzono stosując wzorce polistyrenowe. Szybkość przepływu eluentu – THF – wynosiła 1 cm³/min.

– Konwersję MMA (α), teoretyczny, liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ($\bar{M}_{n,th}$) syntezowanych kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) oraz zawartość molową segmentów PMMA (β_{NMR}) w uzyskanych kopolimerach, wyznaczoną metodą NMR (β_{NMR}), a także za pomocą analizy GPC (β_{GPC}), obliczano korzystając z następujących równań:

$$\alpha = 100 \% - \left[\frac{\left(\frac{I_{q,n} + I_{q',n}}{I_{l,n} + I_{k,n}} \right)}{\left(\frac{I_{q,0} + I_{q',0}}{I_{l,0} + I_{k,0}} \right)} \right] \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: $I_{q,0}$ i $I_{q',0}$ – integracja sygnałów protonów grup metylenowych MMA po czasie $t = 0$ h, $I_{q,n}$ i $I_{q',n}$ – integracja sygnałów protonów grup metylenowych MMA po, odpowiednio, czasie $t = 3, 6, 12, 18, 24, 30$ h, $I_{l,0}$ i $I_{k,0}$ – integracja sygnałów protonów pierścienia aromatycznego TPE-PUR-TPE po czasie $t = 0$ h, $I_{l,n}$ i $I_{k,n}$ – integracja sygnałów protonów pierścienia aromatycznego TPE-PUR-TPE po czasie, odpowiednio, $t = 3, 6, 12, 18, 24, 30$ h.

$$\bar{M}_{n,th} = \left[\left(\frac{[M]_0}{[I]_0} \right) \cdot \alpha \cdot \bar{M}_M \right] + \bar{M}_I \quad (2)$$

gdzie: $[M]_0$ – stężenie początkowe MMA, $[I]_0$ – stężenie początkowe TPE-PUR-TPE, \bar{M}_M i \bar{M}_I – ciężary cząsteczkowe, odpowiednio, MMA i TPE-PUR-TPE, wyznaczone za pomocą GPC, α – konwersja MMA (1).

$$\beta_{NMR} = \left(\frac{\bar{M}_{n,th,n} - \bar{M}_I}{\bar{M}_I} \right) \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie: $\bar{M}_{n,th,n}$ – $\bar{M}_{n,th}$ kopolimerów PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA po czasie $t = 3, 6, 12, 18, 24, 30$ h, obliczone z równania (2), \bar{M}_I – $\bar{M}_{n,th}$ makroinicjatora TPE-PUR-TPE, wyznaczony metodą ¹H NMR.

$$\beta_{GPC} = \left(\frac{\overline{M}_{n,GPC,n} - \overline{M}_I}{\overline{M}_I} \right) \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdzie: $\overline{M}_{n,GPC,n} - \overline{M}_n$ kopolimerów PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA po czasie $t = 3, 6, 12, 18, 24, 30$ h, wyznaczone metodą GPC, $\overline{M}_I - \overline{M}_n$ makroinicjatora TPE-PUR-TPE, wyznaczony za pomocą GPC.

Przedstawione równania omówiono w publikacji [24].

– Wartości temperatury zeszklenia makroinicjatora TPE-PUR-TPE i kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) wyznaczano za pomocą kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typu 822^e. Do badań pobierano próbki o masie 10–40 mg. Każdą próbkę ogrzewano i chłodzono w temperaturze z przedziału -90–150 °C, z szybkością ogrzewania 10 deg/min. W drugim cyklu ogrzewania wyznaczano temperaturę zeszklenia $T_{g1} < 0$ segmentów giętkich i temperaturę zeszklenia $T_{g2} > 0$ segmentów sztywnych.

– Analizę termogravimetryczną próbek TPE-PUR-TPE i otrzymanych kopolimerów przeprowadzono za pomocą termowagi TGA/DSC 1 firmy Mettler Toledo, w atmosferze azotu. Pomiaru wykonano w temperaturze z zakresu 25–600 °C z szybkością ogrzewania 10 deg/min. Zarejestrowano termogramy TG jako wykresy zależności $\Delta m/m_0 = f(T)$ oraz ich pochodne DTG jako $dm/dT = f(T)$.

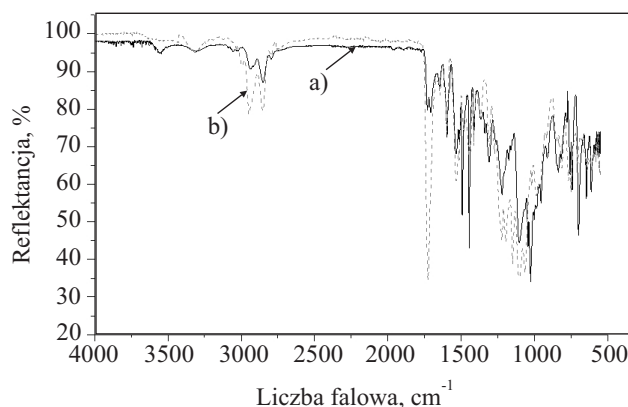
– Strukturę powierzchni otrzymanych kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) oceniano stosując mikroskop konfokalny NanoFocus. Wyznaczano parametry charakteryzujące profile chropowatości: średnią arytmetyczną odchylenia profilu chropowatości (R_a) i wysokość chropowatości na podstawie 10 punktów zarejestrowanego profilu chropowatości danej próbki (R_z) [25].

– Błony polimerowe wykorzystano także do oznaczenia kątów zwilżania za pomocą goniometru optycznego (firmy Cobrabid-Optica Warszawa), wyposażonego w aparat cyfrowy. Wyznaczano wartości kątów zwilżania wodą podwójnie destylowaną, formamidem i diiodometanem. Na powierzchni próbek osadzano krople o obj. ok. 0,01 cm³. Pomiaru wykonywano w temp. 21 ± 1 °C. Wartości kątów zwilżania obliczano za pomocą oryginalnego programu komputerowego KROPLA. Na podstawie wartości kątów zwilżania, stosując oryginalny program ENERGIA, metodą van Ossa-Gooda obliczano swobodną energię powierzchniową [SEP, γ_s (mJ/m²)] i wartości jej składowych (polarną i dyspersyjną) [26].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Struktury chemiczne inicjatora ATRP, makroinicjatora tetrafenyloetanouretanowego i kopolimerów trójblokowych

Struktury chemiczne syntezowanego makroinicjatora tetrafenyloetanouretanowego TPE-PUR-TPE i kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (rys. 1) potwierdzono za pomocą spektroskopii FT-IR.



Rys. 1. Widmo FT-IR (a) makroinicjatora TPE-PUR-TPE i (b) kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (próbka CMM3BP6)

Fig. 1. FT-IR spectra of (a) TPE-PUR-TPE macroinitiator and (b) PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA tri-block copolymer (CMM3BP6 sample)

W widmie badanego makroinicjatora TPE-PUR-TPE (krzywa a – rys. 1) zaobserwowano charakterystyczne dla PUR pasma absorpcji, odpowiadające drganiom elementów strukturalnych tworzących ugrupowanie uretanowe: pasma drgań walencyjnych drugorzędowej grupy aminowej N-H przy ok. 3300 cm⁻¹; pasma drgań walencyjnych C=O grupy karbonylowej (tzw. I pasmo amidowe) przy 1729 cm⁻¹; pasma drgań deformacyjnych grupy N-H (tzw. II pasmo amidowe) w przedziale 1511–1533 cm⁻¹, pasma przy 1103 cm⁻¹, odpowiadające drganiom walencyjnym ugrupowania eterowego C-O-C; pasma drgań walencyjnych przy C-N (tzw. III pasmo amidowe) przy 1220 cm⁻¹; pasma drgań deformacyjnych N-H przy 912 cm⁻¹. Dodatkowa obecność pasma 1706 cm⁻¹ świadczy o występowaniu licznych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych z udziałem grupy C=O. Widoczne są również pasma drgań walencyjnych, asymetryczne i symetryczne (2851–3056 cm⁻¹) i deformacyjnych (1308–1444 cm⁻¹) C-H grupy metylenowej i pierścienia fenylowego oraz pasma drgań walencyjnych (1595 cm⁻¹) i deformacyjnych (753–955 cm⁻¹) C=C-H w pierścieniach aromatycznych. Ważne jest, że w widmie FT-IR makroinicjatora (rys. 1a) nie obserwuje się pasma 2272 cm⁻¹, pochodzącego od asymetrycznych drgań walencyjnych grup -NCO, co świadczy o całkowitym prze-reagowaniu diizocyjanianów na etapie syntezy tego związku [27].

W widmie FT-IR kopolimeru trójblokowego (CMM3BP6) (rys. 1a) występują wyżej wymienione pasma absorpcji charakterystyczne dla PUR. W wyniku wbudowania do łańcucha makroinicjatora segmentów pochodzących od PMMA, jest widoczny wzrost intensywności pasma drgań walencyjnych C=O oraz pasm drgań walencyjnych i deformacyjnych C-H grup metylenowych i, obecnych w PMMA, grup metylowych.

Struktury chemiczne syntezowanego TPED, TPE-PUR-TPE i przykładowego kopolimeru trójbloko-

wego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (próbka CMM3BP6), potwierdzono dodatkowo za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR. W tabelach 2 i 3 przedstawiono szczegółową interpretację tych widm. Rysunek 2 przedstawia natomiast najbardziej prawdopodobną i zarazem oczekiwaną strukturę fragmentów tworzących łańcuchy, odpowiednio, (a) diolu TPED, (b–d) makroinicjatora TPE-PUR-TPE i (c–e) kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (próbka CMM3BP6).

T a b e l a 2. Interpretacja widm ^1H NMR TPED, TPE-PUR-TPE i kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (próbka CMM3BP6)

T a b l e 2. Interpretation of ^1H NMR spectra of TPED, TPE-PUR-TPE and PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA tri-block copolymer (CMM3BP6 sample)

Oznaczenie protonów (por. rys. 2)	TPED	TPE-PUR-TPE	PMMA- <i>b</i> -PUR- <i>b</i> -PMMA, CMM3BP6
	Położenie grupy sygnałów δ , ppm		
z	3,02	—	—
l	7,18	7,31–7,33	7,34
k	7,16	7,05–7,08	6,99–7,08
x	—	9,40–9,48	9,35–9,49
x'	—	7,55–8,50	7,58–8,50
d	—	3,78	3,78
b	—	3,24–3,35	3,32
w	—	1,43–1,49	1,44–1,49
b'	—	3,63	3,57
f	—	1,56–1,63	1,56–1,72
e	—	4,04–4,06	4,00–4,05
t	—	—	3,71
s	—	—	2,05–2,15
u	—	—	0,75–1,26

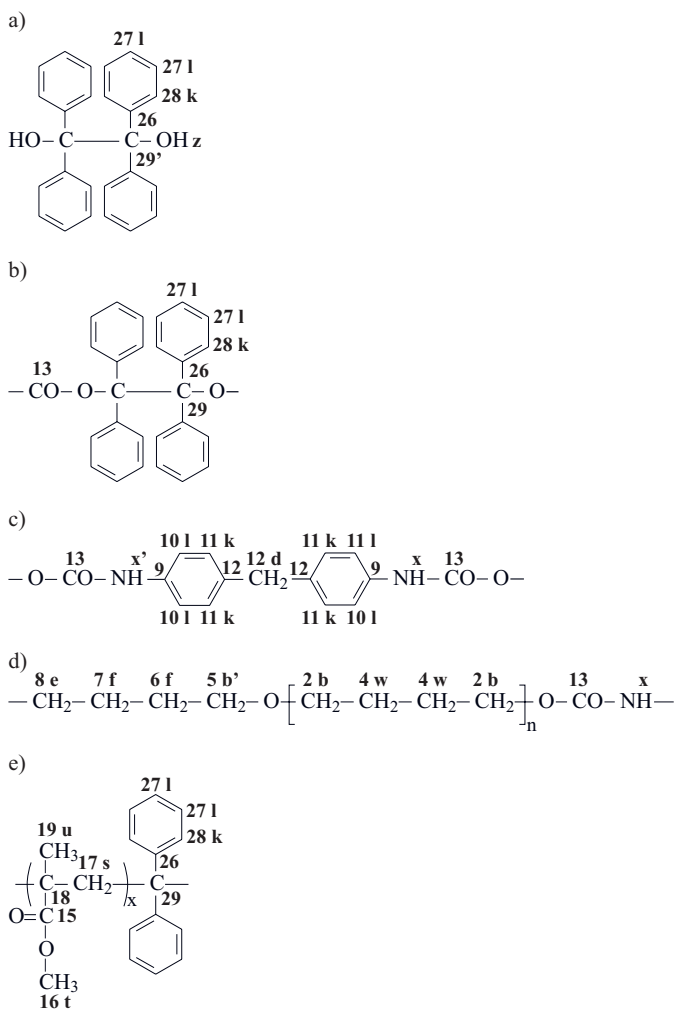
T a b e l a 3. Interpretacja widm ^{13}C NMR TPED, TPE-PUR-TPE i kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (próbka CMM3BP6)

T a b l e 3. Interpretation of ^{13}C NMR spectra of TPED, TPE-PUR-TPE and PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA tri-block copolymer (CMM3BP6 sample)

Oznaczenie atomów węgla (por. rys. 2)	TPED	TPE-PUR-TPE	PMMA- <i>b</i> -PUR- <i>b</i> -PMMA, CMM3BP6
	Położenie grupy sygnałów δ , ppm		
29'	83,01	—	—
29	—	82,95	82,97
28	128,59	129,49	129,51
27	127,28	126,00–126,65	126,12
26	144,15	145,33	145,35
21	—	38,94–39,94	38,94–39,94
13	—	162,08	162,10
9	—	133,01	133,03
10	—	117,98–118,17	117,98–118,17

11	—	128,47	128,49
12	—	139,90–137,11	136,93–137,56
2	—	69,59	69,65
4	—	25,97	25,99
5	—	69,34	69,37
6	—	25,46	25,48
7	—	25,63	25,65
8	—	63,68	63,69
15	—	—	176,08
16	—	—	51,32
17	—	—	52,65
18	—	—	43,82
19	—	—	16,01–21,01

Metodami spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR potwierdzono obecność protonów aromatycznych (l, k) i grup -OH (z) oraz atomów węgla pierścieni benzenowych (26–28)



Rys. 2. Struktury chemiczne: a) TPED, b–d) TPE-PUR-TPE i c–e) kopolimeru trójblokowego PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA (próbka CMM3BP6)

Fig. 2. Chemical structure of: a) TPED, b–d) TPE-PUR-TPE and c–e) PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA tri-block copolymer (CMM3BP6 sample)

i węgla IV-rzędowych (29') w łańcuchu TPED. Widma ^1H i ^{13}C NMR makroinicjatora TPE-PUR-TPE potwierdzają występowanie zarówno protonów aromatycznych (l, k), uretanowych (x, x'), $-\text{CH}_2-$ (d, b, w, b', f, e), jak i atomów węgla pierścienia benzenowego (26–28, 9–12), grup $>\text{C}<$ (29), $-\text{CH}_2-$ (21, 2, 4–8) i grup karbonylowych $\text{C}=\text{O}$ (13). W widmie ^1H NMR makroinicjatora nie zaobserwowano ponadto, przy $\delta = 10,65$ ppm sygnału protonu grupy NH , charakterystycznego dla allofanianów. Także w widmie ^{13}C NMR makroinicjatora brak jest sygnałów przy $\delta = 151$ i 155 ppm, świadczących o obecności grup $\text{C}=\text{O}$ w allofanianach [28].

W toku dalszych badań potwierdzono obecność sygnałów pochodzących od segmentów PUR i PMMA, w widmach ^1H i ^{13}C NMR kopolimeru trójblokowego CMM3BP6. Stwierdzono występowanie charakterystycznych sygnałów protonów i atomów węgla, wchodzących w skład struktury makroinicjatora, a także nowych sygnałów protonów grup $-\text{OCH}_3$ (t), $-\text{CH}_2-$ (s), $-\text{CH}_3$ (u) oraz atomów węgla grup $-\text{OCH}_3$ (16), $-\text{CH}_2-$ (17), $>\text{C}<$ (18), $-\text{CH}_3$ (19), występujących w segmentach PMMA. Pojawienie się nowych sygnałów w widmach ^1H i ^{13}C NMR kopolimeru CMM3BP6 świadczy o trwałym (chemicznym) wbudowaniu segmentów pochodzących z PMMA, do łańcucha makroinicjatora (a dokładniej – o przedłużeniu tego makroinicjatora tymi segmentami).

Mechanizm polimeryzacji

Reakcje metodą ARGET ATRP przeprowadzono stosując 8-krotny nadmiar metalu redukującego – $\text{Cu}(0)$ – w stosunku do makroinicjatora TPE-PUR-TPE (5), w celu „skonsumowania” tlenu obecnego w układzie reakcyjnym, zapewniając tym samym optymalne warunki kontrolowanej polimeryzacji ATRP.

$$\omega_{\text{stos}} = \frac{[\text{Cu}(0)]}{[\text{I}]_0} \quad (5)$$

gdzie: $[\text{Cu}(0)]$ – stężenie $\text{Cu}(0)$, $[\text{I}]_0$ – stężenie początkowe TPE-PUR-TPE.

Wymagana ilość metalu redukującego wynika z zawartości zarówno kompleksu $\text{Cu}(\text{II})$ w układzie reakcyjnym, jak i tlenu w naczyniu reakcyjnym, a także z udziału procesów terminacji. W fiołce reakcyjnej poj. 13 cm^3 powstało wolne miejsce o objętości ok. 4 cm^3 , w której mogą się mieścić $0,0375 \text{ mmole O}_2$, a ponieważ 1 mol cząsteczek O_2 utlenia 2 mole atomów $\text{Cu}(0)$, odpowiada to stosunkowi molowemu równemu $2 \cdot 0,0375/0,08 = 0,94$ (6); stosunek taki zapewnia ilość reduktora wystarczającą do „skonsumowania” O_2 obecnego w wolnej przestrzeni naczynia reakcyjnego.

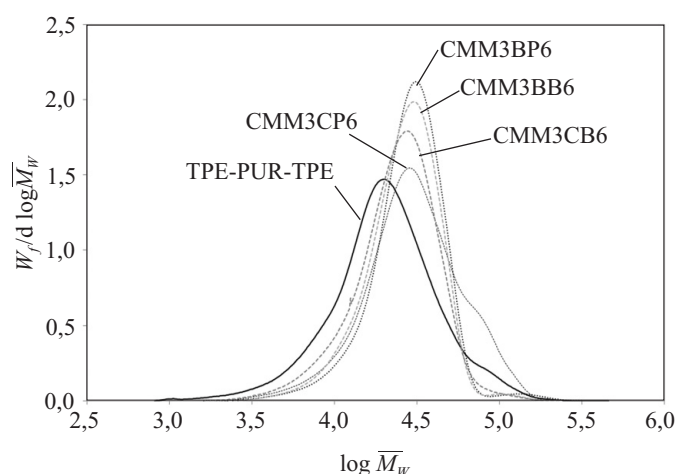
$$\omega_{\text{nef}} = \frac{[\text{Cu}(0)]_{\text{tlen}}}{[\text{I}]_0} \quad (6)$$

gdzie: $[\text{Cu}(0)]_{\text{tlen}}$ – stężenie $\text{Cu}(0)$ niezbędne do „skonsumowania” O_2 obecnego w wolnej przestrzeni naczynia reakcyjnego, $[\text{I}]_0$ – stężenie początkowe TPE-PUR-TPE.

Ilość efektywnego czynnika redukującego ω_{ef} w odniesieniu do makroinicjatora powinna zatem wynosić ok. 7,06 [13]:

$$\omega_{\text{ef}} = (\omega_{\text{stos}} - \omega_{\text{nef}}) \quad (7)$$

Otrzymano kopolimery trójblokowe PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA, charakteryzujące się względnie wąskim rozkładem ciężarów cząsteczkowych $MWD = 1,29 - 1,53$, potwierdzonym chromatogramami GPC (rys. 3). Oczywiście zastosowana metoda kalibracji kolumn GPC, oparta na wzorcach polistyrenowych, nie jest zbyt wiarygodna



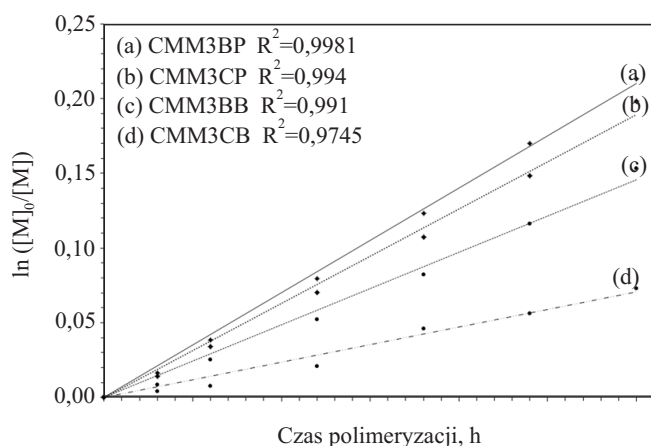
Rys. 3. Chromatogramy GPC makroinicjatora TPE-PUR-TPE i kopolimerów trójblokowych (próbki CMM3BP6, CMM3CB6, CMM3BB6 i CMM3CP6)

Fig. 3. GPC chromatograms of TPE-PUR-TPE macroinitiator and tri-block copolymers CMM3BP6, CMM3CB6, CMM3BB6 and CMM3CP6

do oceny bezwzględnych wartości ciężarów cząsteczkowych otrzymanych kopolimerów poli(uretanowo-meta-krylowych), których fragmenty łańcuchów różniące się polarnością, są prawdopodobnie w różnym stopniu rozpuszczalne w średnio polarnym eluencie, jakim jest THF. Wartości \bar{M}_n i \bar{M}_w mogą być więc zaniżone. Tym niemniej, wyniki oznaczeń stopni dyspersyjności ciężarów cząsteczkowych są raczej poprawne i wskazują, że wartości MWD badanych kopolimerów zmniejszają się wraz z postępowaniem polimeryzacji (tabela 1).

W celu właściwego przedstawienia mechanizmu polimeryzacji ARGET ATRP, analizowano postępowanie procesu przyłączania się MMA do makroinicjatora TPE-PUR-TPE. Oznaczono \bar{M}_n , \bar{M}_w i MWD powstających kopolimerów oraz konwersję α monomeru MMA. Wyniki tych oznaczeń podano w tabeli 1.

Zaobserwowano, że w przypadku wszystkich 4 rodzajów zastosowanych kompleksów katalitycznych, zależności semilogarytmiczne krzywych kinetycznych konwersji MMA w funkcji czasu polimeryzacji, potwierdzają I-rzędowość omawianych reakcji względem monomeru. Dowodem na kontrolowany charakter polimery-



Rys. 4. Zależność $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji MMA prowadzonej przy użyciu kompleksu katalitycznego: $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ (CMM3BP), $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ (CMM3CP), CuBr_2/Bpy (CMM3BB) i CuCl_2/Bpy (CMM3CB); R – współczynnik korelacji liniowej

Fig. 4. Comparison of $\ln([M]_0/[M])$ versus polymerization time plots for the polymerization of MMA using $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ (CMM3BP), $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ (CMM3CP), CuBr_2/Bpy (CMM3BB) and CuCl_2/Bpy (CMM3CB) catalytic complex; R – linear correlation coefficient

zacji ARGET ATRP jest liniowy wzrost $\bar{M}_{n,th}$ kopolimeru w funkcji czasu polimeryzacji oraz liniowy wzrost $\bar{M}_{n,th}$ i $\bar{M}_{n,GPC}$ kopolimeru w funkcji konwersji MMA.

Rys. 4 przedstawia zależności $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji MMA, prowadzonej przy użyciu różnych kompleksów katalitycznych, gdzie $[M]_0$ i $[M]$ oznaczają, kolejno, początkowe stężenie MMA i stężenie MMA po czasie t . Zależność liniowa przedstawiona na wykresie półlogarytmicznym wskazuje, że stężenie propagujących rodników jest stałe w analizowanym przedziale 30 h trwania procesu, w przypadku próbek kopolimerów CMM3BP, CMM3CP i CMM3BB, na co wskazują wartości współczynnika korelacji R równe, odpowiednio, 0,998, 0,994 i 0,991. Mniejsza wartość współczynnika R (0,974), zależności odnoszącej się do systemu inicjującego TPE-PUR-TPE/ CuCl_2/Bpy , wskazuje na pewne odstępstwo od liniowości wykresu $\ln([M]_0/[M])$ – czas polimeryzacji, obrazującego syntezę kopolimeru CMM3CB, co może być spowodowane dezaktywacją rosnącego łańcucha kopolimeru (R^*) przez kompleks katalityczny CuCl_2/Bpy , prowadzącego do nieodwracalnej terminacji wskutek dysproporcjonowania rodników.

W tym miejscu warto wspomnieć, że gdy w naszych wcześniejszych badaniach zastosowaliśmy makroinicjator poliuretanowy, zakończony obustronnie I-rzędowymi grupami $-\text{CH}_2\text{Br}$ [29], wówczas wartości $\bar{M}_{n,GPC}$ i $\bar{M}_{n,th}$ nie były w żadnym stopniu porównywalne względem siebie, w przeciwieństwie do uzyskanych obecnie. I-rzędowe grupy bromoetylowe charakteryzują się małą stałą szybkości aktywacji (i dużą stałą szybkości dezaktywacji) w porównaniu z relatywnie dużą stałą szybkości aktywacji (i małą wartością stałej szybkości dezaktywacji)

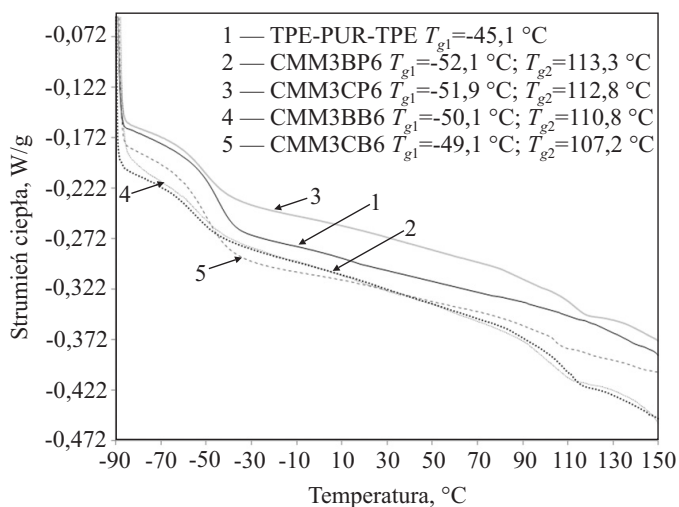
cji) końca łańcucha PMMA zdolnego do propagacji [13]. Wyniki te wskazują, że makroinicjator tetrafenyloetanouretanowy jest znacznie lepszym makroinicjatorem niż wspomniany makroinicjator dibromouretanowy, ponieważ generuje stabilniejsze III-rzędowe rodniki [30].

Ważnym zagadnieniem jest także trudność w zachowaniu kontroli polimeryzacji ATRP MMA. W świetle zaprezentowanych wyników można jednak stwierdzić, że kontrolowana polimeryzacja z udziałem 4 różnych systemów inicjujących (TPE-PUR-TPE/ $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$, TPE-PUR-TPE/ $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$, TPE-PUR-TPE/ CuBr_2/Bpy i TPE-PUR-TPE/ CuCl_2/Bpy) została potwierdzona w wyniku wykazania liniowej zależności: $\ln([M]_0/[M])$ – czas polimeryzacji oraz \bar{M}_n – konwersja MMA. Powstania kopolimerów trójblokowych dowodzi natomiast zgodność wartości $\bar{M}_{n,th}$ z $\bar{M}_{n,GPC}$ oraz wykonana analiza spektroskopowa. Tym niemniej, największe odstępstwa od liniowego przebiegu wyżej wymienionych zależności, uzyskano w przypadku procesu syntezy próbki CMM3CB, co wskazuje na prawdopodobnie przedwczesną dezaktywację rosnącego łańcucha kopolimeru przez kompleks katalityczny CuCl_2/Bpy .

Właściwości termiczne

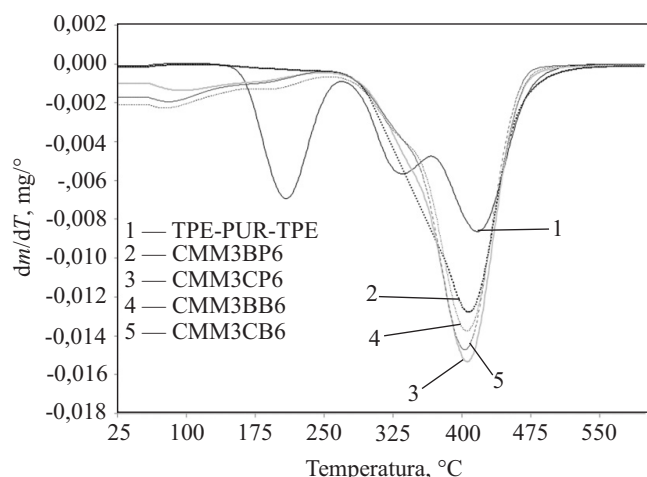
Dane dotyczące struktury i morfologii badanych próbek makroinicjatora i kopolimerów trójblokowych uzyskano na podstawie analizy ich właściwości termicznych (rys. 5 i 6). Badania wykonano w celu dokładniejszego scharakteryzowania otrzymanych polimerów ze względu na ich przyszłe zastosowanie.

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC zarejestrowano temperaturę zeszczenia elastycznych segmentów polioliowych, charakterystyczną dla TPE-



Rys. 5. Termogramy DSC makroinicjatora TPE-PUR-TPE i kopolimerów trójblokowych (próbki CMM3BP6, CMM3CP6, CMM3BB6 i CMM3CB6)

Fig. 5. DSC thermograms of TPE-PUR-TPE macroinitiator and tri-block copolymers CMM3BP6, CMM3CP6, CMM3BB6, CMM3CB6



Rys. 6. Termogramy DTG makroinicjatora TPE-PUR-TPE i kopolimerów trójblokowych (próbka CMM3BP6, CMM3CP6, CMM3BB6 i CMM3CB6)

Fig. 6. DTG thermograms of TPE-PUR-TPE macroinitiator and tri-block copolymers CMM3BP6, CMM3CP6, CMM3BB6, CMM3CB6

-PUR-TPE ($T_{g1} = -45,1$ °C) i kopolimerów PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA ($T_{g1} = -52,1$ – $-49,1$ °C). Z przebiegu termogramów DSC wynika, że wprowadzenie segmentów PMMA do łańcucha makroinicjatora poliuretanowego skutkuje pojawieniem się temperatury zeszklenia segmentów sztywnych (T_{g2}) w zakresie 107,2–113,3 °C, co odpowiada danym literaturowym [14]. Dwa, wyraźnie rozdzielone zakresy przejść fazowych związanych z temperaturą zeszklenia giętkich i sztywnych segmentów w kopolimerach poli(uretanowo-metakrylowych), świadczą o ich blokowej budowie.

Stabilność termiczną próbek TPE-PUR-TPE i kopolimerów (CMM3BP6, CMM3CB6, CMM3BB6, CMM3CB6) oznaczano za pomocą analizy termogravimetrycznej (rys. 6, tabela 4).

Z zarejestrowanych termogramów TG i DTG wynika, że rozkład termiczny makroinicjatora TPE-PUR-TPE w atmosferze azotu zachodzi na trzech etapach. 1. Etap rozkładu termicznego jest inicjowany w segmentach sztywnych ugrupowań pochodzących od inicjatora procesu ATRP (TPED), etap 2. to degradacja grup uretanowych w segmentach sztywnych, a etap 3. to rozkład grup eterowych w segmentach elastycznych. Rozkład termiczny

próbek kopolimerów CMM3BP6 i CMM3CB6 zachodzi natomiast jednoetapowo, odpowiednio, w temp. 404 i 403 °C, co wynika z przypadkowych fragmentacji łańcucha polimeru; całkowita ich stabilność termiczna jest więc zdecydowanie większa niż makroinicjatora TPE-PUR-TPE. Z danych literaturowych wiadomo, że degradacja termiczna PMMA w atmosferze azotu zachodzi na trzech etapach, są to: rozpad połączeń głowa-głowa (~165 °C), inicjacja zakończeń łańcucha z końców winylidenowych (~270 °C) i przypadkowa fragmentacja łańcucha polimeru (~360 °C) [31]. W przypadku natomiast kopolimerów CMM3BB6 i CMM3CB6, rozkład termiczny zachodzi na dwóch, jednoznacznie rejestrowanych etapach, przy czym całkowita stabilność termiczna tych kopolimerów jest również wyraźnie większa niż makroinicjatora. 1. Etap rozkładu termicznego to degradacja segmentów sztywnych pochodzących od grup uretanowych, podczas gdy etap 2. jest związany z rozkładem grup eterowych w segmentach elastycznych. Z badań wynika, że obecność w syntezowanym kopolimerze aromatycznych fragmentów strukturalnych pochodzących od TPED, stanowiących łącznik segmentów uretanowych i metakrylowych, nie stanowi przeszkody dla ogólnej dobrej odporności termicznej tego typu materiałów. Wniosek ten wymaga jednak potwierdzenia w bardziej szczegółowych badaniach.

Właściwości powierzchniowe błon kopolimerowych

Zmiany chropowatości wytworzonych powłok kopolimerowych, obserwowane za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego, należy wiązać z morfologią ich powierzchni, wynikającą głównie z obecności fazy twardej, zawierającej przede wszystkim sztywne segmenty uretanowe i metakrylowe (rys. 7 i 8).

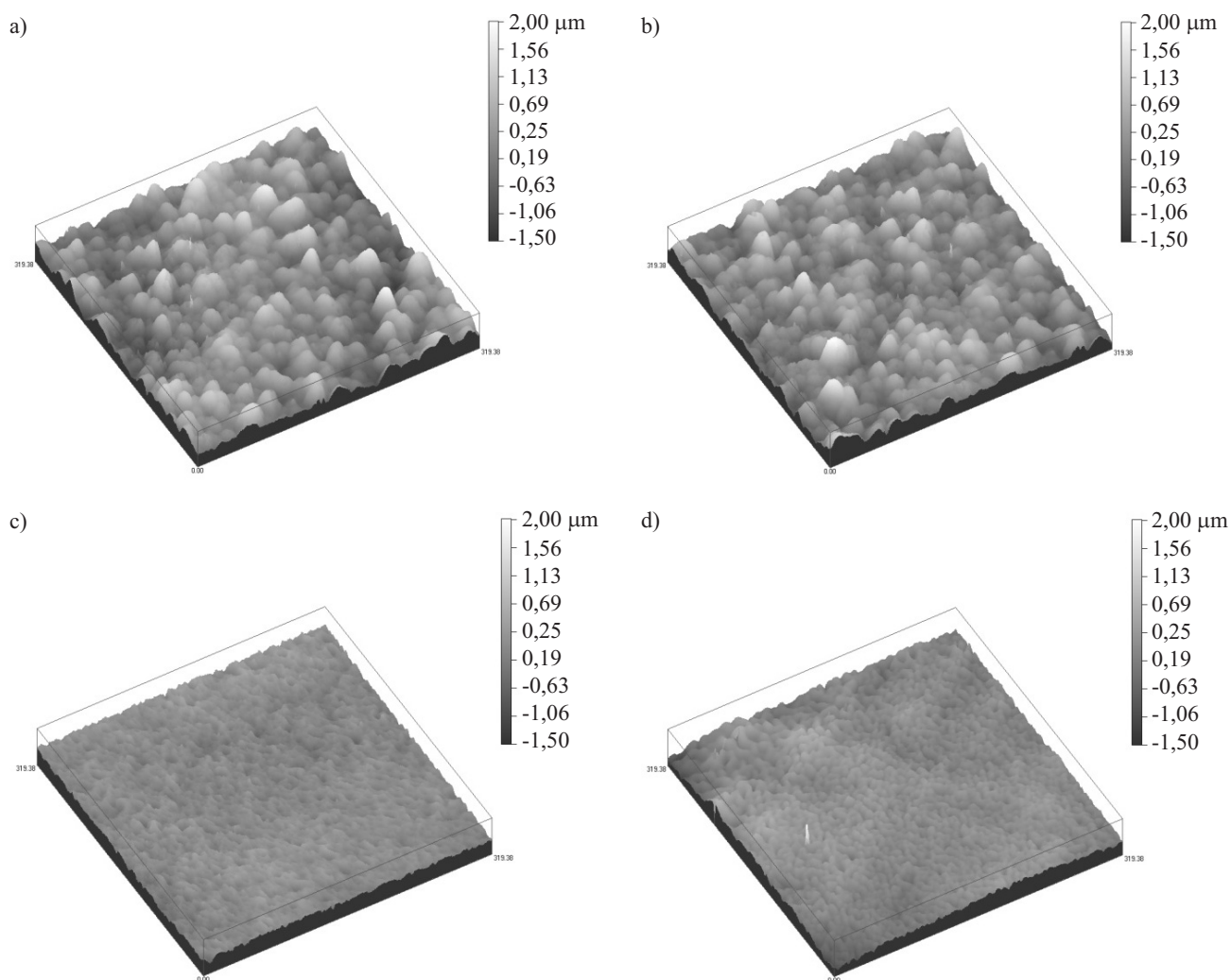
Zróznicowana morfologia analizowanych kopolimerów jest prawdopodobnie wynikiem większej separacji fazowej ogólnie polarnych segmentów poliuretanowych i zdecydowanie bardziej hydrofobowych segmentów PMMA. Przysłania to, typową dla elastomerów poliuretanowych, separację elastycznych segmentów polioliowych i sztywnych segmentów uretanowych.

Obrazy powierzchni powłok wytworzonych z kopolimerów CMM3BP6 i CMM3CB6 o zawartości, odpowiednio, ok. 49–54 % i 46–50 % mol segmentów PMMA

T a b e l a 4. Stabilność termiczna makroinicjatora TPE-PUR-TPE i kopolimerów trójblokowych

T a b l e 4. Thermal stability of TPE-PUR-TPE macroinitiator and tri-block copolymers

Symbol próbki wg tabeli 1	I etap degradacji		II etap degradacji		III etap degradacji		Sumaryczny ubytek masy, %
	ubytek masy, %	T , °C	ubytek masy, %	T , °C	ubytek masy, %	T , °C	
TPE-PUR-TPE	26,9	205	19,8	329	48,7	411	95,4
CMM3BP6	—	—	—	—	92,9	404	92,9
CMM3CP6	—	—	—	—	97,5	403	97,5
CMM3BB6	—	—	20,9	322	76,8	400	97,7
CMM3CB6	—	—	16,5	321	79,1	397	95,6



Rys. 7. Obrazy powierzchni próbek kopolimerów CMM3BP6 (a), CMM3CP6 (b), CMM3BB6 (c) i CMM3CB6 (d)
 Fig. 7. Pictures of the surface of copolymer samples: CMM3BP6 (a), CMM3CP6 (b), CMM3BB6 (c) and CMM3CB6 (d)

(rys. 7a i 7b) wskazują na większe wartości parametrów chropowatości ($R_a = 0,201–0,207 \mu\text{m}$, $R_z = 0,947–0,992 \mu\text{m}$) niż kopolimerów CMM3BB6 (rys. 7c) i CMM3CB6 (rys. 7d), o wyraźnie mniejszej zawartości PMMA, odpowiednio, o ok. 36–40 % i 18–23 % mol ($R_a = 0,076–0,105 \mu\text{m}$, $R_z = 0,406–0,638 \mu\text{m}$). Wyniki te wskazują, że właśnie sztywne segmenty metakrylowe

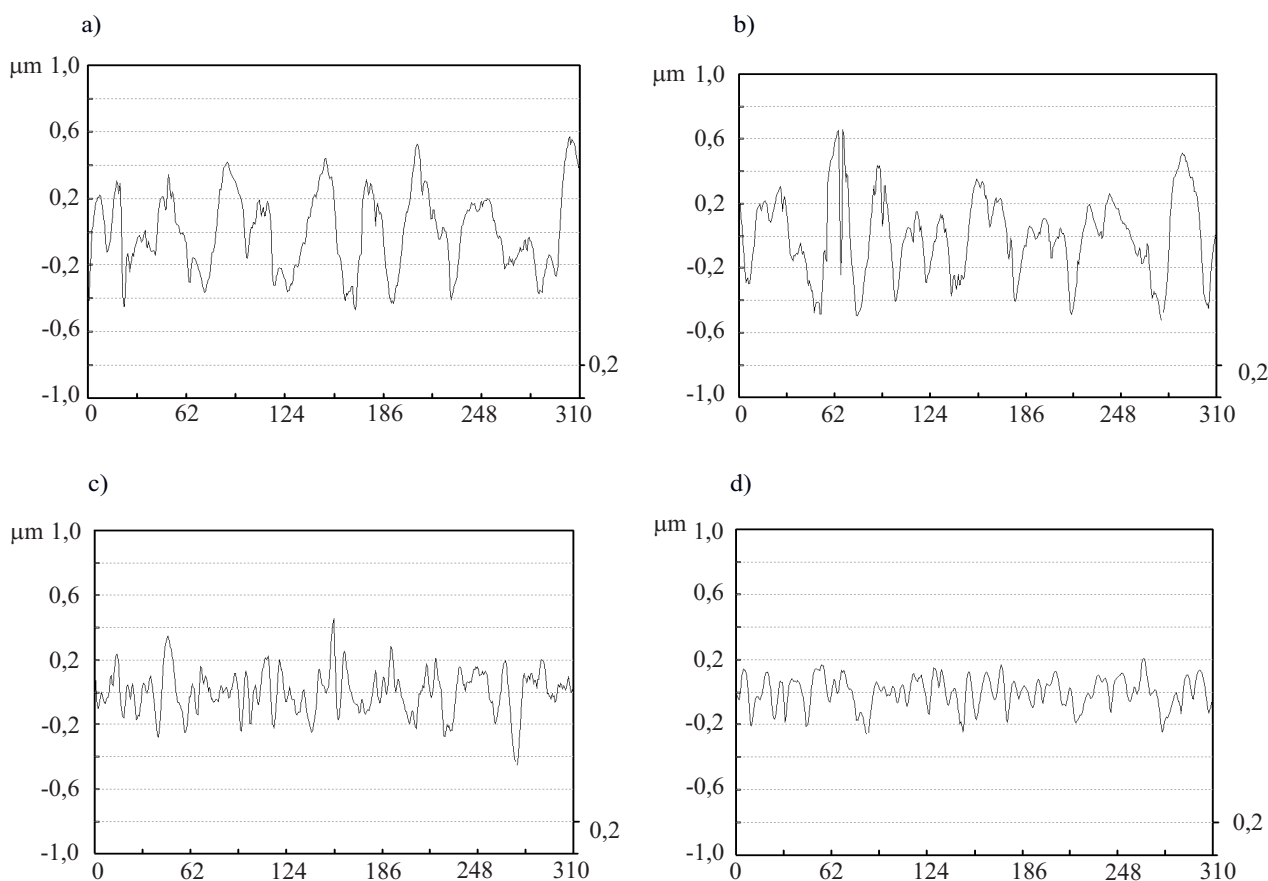
tworzą skupiska fazy twardej, ułożone na powierzchni powłoki lub błony polimerowej.

Dodatkowe informacje wnoszą pomiary SEP. Kształt powierzchni – chropowatość i postać fizyczna – wytworzonych błon polimerowych pozwoliła na prawidłowe wyznaczenie kątów zwilżania (Θ) i, na ich podstawie, wartości SEP (tabela 5).

T a b e l a 5. Wartości kątów zwilżania (Θ), parametrów SEP wyznaczonych metodą van Ossa-Gooda i parametrów chropowatości powłok kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych)

T a b l e 5. Values of contact angles (Θ), parameters of SFE calculated by van Oss-Good method and roughness parameters for poly(urethane-methacrylate) copolymer coatings

Symbol próbki wg tabeli 1	Średni kąt zwilżania Θ , ° (odchylenie standardowe)			Parametry swobodnej energii powierzchniowej, mJ/m ²					Parametry chropowatości, μm	
	ciecz pomiarowa			γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{AB}	γ_s	R_a	R_z
	dijodometan	formamid	woda							
CMM3BP6	36,10 (1,29)	63,56 (1,96)	86,28 (1,53)	37,98	0,09	3,70	1,13	39,11	0,207	0,992
CMM3CP6	35,35 (1,03)	61,78 (1,61)	84,20 (1,70)	38,23	0,05	6,81	1,14	39,37	0,201	0,947
CMM3BB6	33,18 (0,58)	56,93 (1,52)	80,65 (1,36)	40,23	0,05	7,10	1,21	41,44	0,105	0,638
CMM3CB6	31,45 (1,06)	54,05 (1,95)	73,23 (1,56)	40,59	0,10	8,11	1,81	42,40	0,076	0,406



Rys. 8. Profile chropowatości powierzchni próbek kopolimerów CMM3BP6 (a), CMM3CP6 (b), CMM3BB6 (c) i CMM3CB6 (d)
 Fig. 8. Surface roughness profiles of copolymer samples: CMM3BP6 (a), CMM3CP6 (b), CMM3BB6 (c) and CMM3CB6 (d)

Można zaobserwować wzrost wartości kątów zwilżania zarówno cieczą polarną (wodą i formamidem), jak i cieczą apolarną (dijodometanem), wraz z rosnącą zawartością segmentów PMMA. Wartość *SEP* zmniejsza się wraz z przedłużaniem łańcucha makroinicjatora poliuretanowego za pomocą większej ilości segmentów PMMA. Przedstawione dane sugerują, że o całkowitej wartości *SEP* (γ_S) kopolimerów decyduje głównie wartość składowej związanej z oddziaływaniami dalekiego zasięgu — dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi (γ_S^{LW}). Składowej kwasowo-zasadowej (γ_S^{AB}) nie można było dokładnie wyznaczyć, ale oszacowano jej wartość w przedziale $1,1-1,8 \text{ mJ/m}^2$, z dominującym udziałem oddziaływań zasadowych (γ_S^-). Analizowane błony otrzymane z kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) charakteryzują się wartościami $\gamma_S > 38 \text{ mJ/m}^2$, są więc materiałami względnie polarnymi [32], wzrost zawartości segmentów PMMA przyczynia się jednak do zmniejszenia *SEP*, a tym samym do wzrostu hydrofobowości. Tak więc, zasadniczy cel tej pracy został osiągnięty — opracowaliśmy syntezę powłok poli(uretanowo-metakrylowych), charakteryzujących się większą hydrofobowością.

PODSUMOWANIE

Metodą ARGET ATRP otrzymano kopolimery trójblokowe — poli(metakrylan metylu)-*b*-poliuretan-*b*-po-

li(metakrylan metylu) — poddając syntezie makroinicjator TPE-PUR-TPE z MMA w atmosferze powietrza. Użyty nadmiar reduktora w nieznacznym stopniu przyspieszał przebieg polimeryzacji ATRP, ale nie zakłócał kontrolowanego wzrostu łańcucha polimeru. Zastosowane rozwiązanie eliminuje konieczność odgazowania układu reakcyjnego, a zatem wykorzystywania złożonego próżniowego zestawu laboratoryjnego Schlenka, co w znacznym stopniu upraszcza przygotowanie mieszaniny reakcyjnej.

Analizując mechanizm polimeryzacji, stwierdzono liniowy wzrost zarówno wartości \bar{M}_n kopolimeru w funkcji konwersji MMA, jak i wartości wyrażenia $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji, co potwierdza jej kontrolowany charakter. Uzyskano liniowe zależności semilogarytmicznych krzywych kinetycznych konwersji MMA w funkcji czasu polimeryzacji, potwierdzające I-rzędowość reakcji względem monomeru. W przeciwieństwie do badanych przez nas wcześniej makroinicjatorów bromouretanowych, makroinicjator tetrafenyloetanouretanowy przyczynia się do utworzenia kopolimerów, charakteryzujących się stosunkowo wąskim MWD. Metodami spektroskopowymi IR, ^1H NMR i ^{13}C NMR, metodą chromatografii żelowej oraz metodami analiz termicznych (DSC i TGA) zweryfikowano oczekiwaną budowę chemiczną syntetyzowanych kopolimerów poli(uretanowo-metakrylowych) oraz potwierdzono obustronne

wbudowanie segmentów PMMA do łańcucha makroinicjatora poliuretanowego. Właściwości powierzchniowe błon wytworzonych z zsyntezowanych kopolimerów również potwierdzają obecność segmentów PMMA w powstałych kopolimerach trójblokowych.

Autorzy składają podziękowania Panu mgr. inż. Ireneuszowi Niemcowi, dyrektorowi marketingu i sprzedaży firmy NANO-FOCUS AG, za umożliwienie przeprowadzenia badań powierzchni wytworzonych powłok kopolimerowych przy użyciu mikroskopu konfokalnego.

LITERATURA

- [1] Kwak Y., Matyjaszewski K.: *Polym. Int.* **2009**, *58*, 242, <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2530>
- [2] Mueller L., Jakubowski W., Tang W., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2007**, *40*, 6464, <http://dx.doi.org/10.1021/ma071130w>
- [3] di Lena F., Matyjaszewski K.: *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.05.001>
- [4] Chan N., Cunningham M.F., Hutchinson R.A.: *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1797, <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200800328>
- [5] Hu Z., Shen X., Qiu H., Lai G., Wu J., Li W.: *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2313, <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.05.004>
- [6] Casolari R., Felluga F., Frenna V., Ghelfi F., Pagnoni U.M., Parsons A.F., Spinelli D.: *Tetrahedron* **2011**, *67*, 408, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2010.11.025>
- [7] Gnanou Y., Hizal G.: *J. Polym. Sci., Part A* **2004**, *42*, 351, <http://dx.doi.org/10.1002/pola.11003>
- [8] Nicolay R., Kwak Y., Matyjaszewski K.: *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 551, <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905340>
- [9] Okelo G.O., He L.: *Biosen. Bioel.* **2007**, *23*, 588, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2007.06.011>
- [10] Matyjaszewski K., Coca S., Gaynor S.G., Wei M., Woodworth B.E.: *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] Matyjaszewski K., Dong H., Jakubowski W., Pietrasik J., Kusumo A.: *Langmuir* **2007**, *23*, 4528, <http://dx.doi.org/10.1021/la063402e>
- [13] Tharanikkarasu K., Verma H., Jang W., Lee S.K., Seo J., Baek S., Han H.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 1538, <http://dx.doi.org/10.1002/app.27642>
- [14] Verma H., Kannan T.: *Polym. J.* **2008**, *40*, 867, <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2007236>
- [15] Verma H., Tharanikkarasu K.: *J. Macromol. Sci., Part A* **2010**, *47*, 407, <http://dx.doi.org/10.1080/10601321003659671>
- [16] Verma H., Tharanikkarasu K.: *Express Polym. Lett.* **2008**, *8*, 579, <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.70>
- [17] Kim B.K., Lee J.S., Lee M.Ch., Yoon K.S.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1971, <http://dx.doi.org/10.1002/app.11902>
- [18] *Zgłosz. Pat. USA* 20 060 167 177 (2006).
- [19] Baek S.H., Kim B.S., Kim B.K.: *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49*, 353, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.10.012>
- [20] Sharifpoor S., Labow R., Santerre S.P.J.: *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2729, <http://dx.doi.org/10.1021/bm9004194>
- [21] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* **2011**, *56*, 530.
- [22] Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G.: *J. Macromol. Sci., Part A* **1996**, *33*, 417, <http://dx.doi.org/10.1080/10601329608010868>
- [23] Stagg F.E.: *Analyst* **1946**, *71*, 557, <http://dx.doi.org/10.1039/an9467100557>
- [24] Król P., Chmielarz P.: *Express Polym. Lett.* **2013**, *7*, 249, <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.23>
- [25] Król P., Król B., Chmielarz P., Wojturska J.: *Polimery* **2013**, *58*, 17, <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.282>
- [26] Król B., Król P., Pikus S., Chmielarz P., Skrzypiec K.: *Coll. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 1255, <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-010-2244-4>
- [27] Król P., Pilch-Pitera B.: *Polymer* **2003**, *44*, 5075, [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00431-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00431-2)
- [28] Lapprand A., Boisson F., Delolme F., Mechin F., Pascault J.P.: *Degrad. Stab.* **2005**, *90*, 363, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.045>
- [29] Król P., Chmielarz P.: „Modern Polymeric Materials for Environmental Applications”, WNT TEZA, Kraków 2010, str. 169–174.
- [30] Nayak S., Verma H., Tharanikkarasu K.: *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 181, <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-009-2149-2>
- [31] Hatada K., Kitayama T., Fujimoto N., Nishiura T.: *J. Macromol. Sci., Part A* **1993**, *30*, 645, <http://dx.doi.org/10.1080/10601329308021252>
- [32] Król P., Król B.: *Polimery* **2012**, *57*, 799.

Otrzymano 15 II 2013 r.