

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PIOTR KRÓL^{*)}, PAWEŁ CHMIELARZ

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Przegląd najważniejszych metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP)

Cz. I. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA PROCESU ORAZ CRP Z PRZENIESIENIEM ŁAŃCUCHA

Streszczenie – Niniejszy artykuł stanowi pierwszą część dwuczęściowej publikacji dotyczącej najważniejszych kierunków rozwoju w dziedzinie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP). Zawiera on przegląd literatury głównie z lat 2006–2010 i jest przede wszystkim poświęcony zasadom doboru przenośnika łańcucha (CTA) w polimeryzacji z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) oraz selekcji właściwego modyfikatora w postaci trwałego rodnika nitroksylogowego w polimeryzacji z trwałym wolnym rodnikiem (SFRP).

Słowa kluczowe: kontrolowana polimeryzacja rodnikowa, polimeryzacja z trwałym wolnym rodnikiem, trwały rodnik nitroksylogowy, polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha.

REVIEW OF THE MOST IMPORTANT METHODS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION (CRP). Part I. THE MAIN CRP CHARACTERISTICS AND CRP WITH CHAIN TRANSFER

Summary – This article constitutes the first of a two-part review series covering to the most important developments in the field of Controlled Radical Polymerization (CRP). A comprehensive review of the literature published mainly in the period between 2006 and 2010 has been made with special consideration of the criteria for the selection of chain transfer agents (CTA) in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. Moreover, the procedure for the selection of the most suitable stable nitroxyl radical modifier for the stable free radical polymerization (SFRP) was evaluated.

Keywords: controlled radical polymerization, stable free radical polymerization, stable nitroxyl radical, reversible addition fragmentation chain transfer polymerization.

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

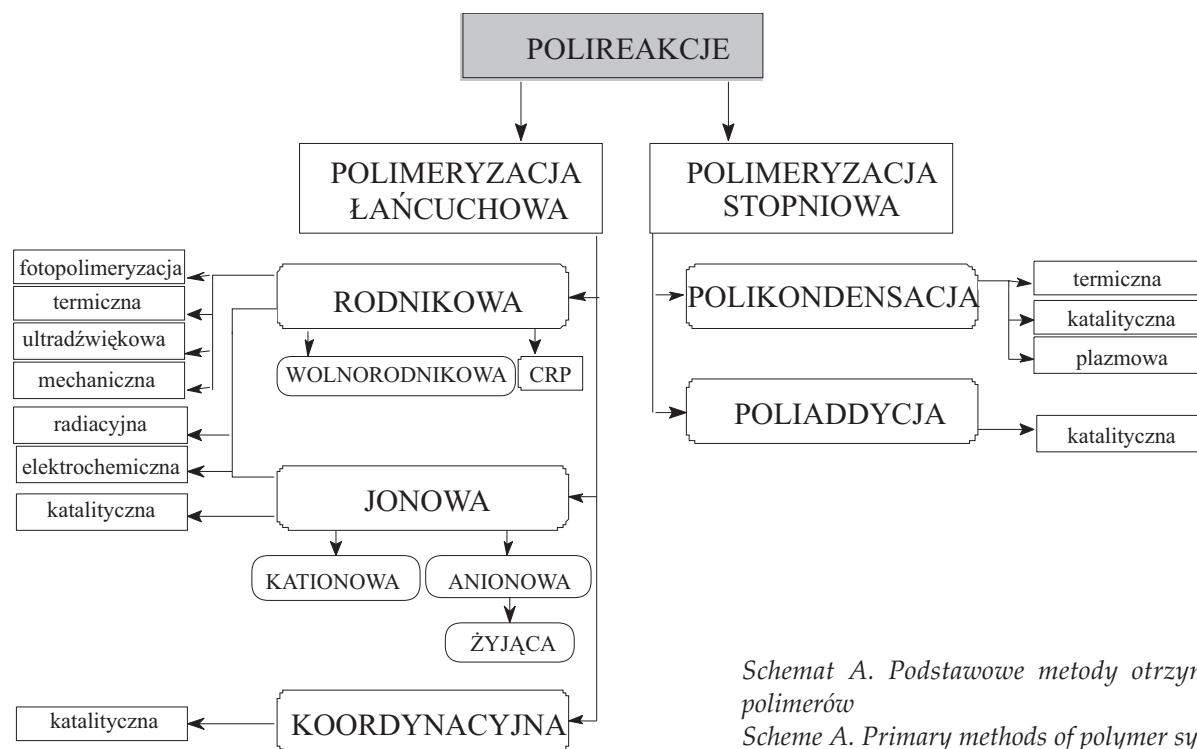
Wykaz częściściej stosowanych w tekście skrótów

- AT (atom transfer) – przeniesienie atomu
- ATRP (atom transfer radical polymerization) – polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu
- BST [(1-benzoyloxy)-2-phenyl-2-(2',2',6',6'-tetramethyl-1'-piperidinyloxy)ethane] – (1-benzoyloksy)-2-fenyl-2-(2',2',6',6'-tetrametylo-1'-piperidynyloksy)etan
- CRP (controlled radical polymerization) – kontrolowana polimeryzacja rodnikowa
- CTA (chain transfer agent) – przenośnik łańcucha
- DC (dissociation-combination) – dysocjacja-połączenie
- DI (dispersity) – dyspersyjność
- DP (degree of polymerization) – stopień polimeryzacji
- DT (degenerative transfer) – przeniesienie degeneracyjne
- ITP (iodine transfer polymerization) – degeneracyjne przeniesienie łańcucha przy użyciu jodków alkilowych
- MADIX (macromolecular design by interchange of xanthenes) – projektowanie makromolekularne przez wymianę ksantogenu
- MWD (molecular weight distribution) – rozkład ciężarów cząsteczkowych
- NB (benzoyl peroxide) – nadtlenek benzoilu
- NMP (nitroxide-mediated radical polymerization) – polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi
- PRE (persistent radical effect) – efekt „trwałego” rodnika

- RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) – polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha
- RP (radical polymerization) – polimeryzacja rodnikowa
- SBRP (organostibine-mediated radical polymerization) – polimeryzacja rodnikowa z antymonoorganicznymi mediatorami
- SFRP (stable free radical polymerization) – polimeryzacja z trwałym wolnym rodnikiem
- TKMP (thioetone mediated polymerization) – polimeryzacja rodnikowa modyfikowana tioketonem

Wśród przedstawionych na schemacie A najważniejszych metod otrzymywania związków wielkocząsteczkowych (polireakcji) bardzo istotną rolę odgrywa polimeryzacja rodnikowa (RP), stanowiąca najbardziej użyteczną przemysłową metodę uzyskiwania na wielką skalę większości typów polimerów termoplastycznych [1] – z wyjątkiem poliolefin, te bowiem są wytwarzane głównie metodami polimeryzacji koordynacyjnej [2]. Jednak poważną wadą RP jest ograniczona możliwość kontrolowania jej przebiegu, co wynika z charakteru samych rodników, mianowicie braku ich stabilności, spowodowanego dużą reaktywnością chemiczną. Drugą wadą klasycznej RP jest trudność uzyskiwania kopolimerów blokowych ze względu na „zanikanie” makrorodników danego monomeru w końcowej fazie procesu [3].

W polimeryzacji żyjącej wszelkie reakcje terminacji i przeniesienia łańcucha są wyeliminowane, co powoduje, że raz powstałe centra aktywne mogą, teoretycznie biorąc, istnieć nieskończenie długo, a raz „uruchomione”



Schemat A. Podstawowe metody otrzymywania polimerów

Scheme A. Primary methods of polymer synthesis

rosnące łańcuchy polimerów z centrum aktywnym na ich końcach przyłączają kolejne cząsteczki monomerów aż do chwili, gdy ich zabraknie w układzie reakcyjnym. Jeśli dodatkowo zostanie spełniony warunek szybkiego inicjowania, uzyskuje się polimery o wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych, zdolne do dalszego wzrostu łańcucha nawet po wyczerpaniu początkowo wprowadzonego monomeru; zjawisko to umożliwia otrzymanie kopolimerów blokowych [4]. Warunki realizacji takiego procesu najdogodniej jest wytworzyć w odniesieniu do polimeryzacji anionowej monomerów winylowych i cyklicznych [2].

Cechy polimeryzacji żyjącej mogą również wystąpić w układach, w których ma miejsce zakończenie łańcucha, jednak pod warunkiem, że jest to proces odwracalny. Jeśli reakcje dezaktywacji i aktywacji centrów aktywnych są wystarczająco szybkie w porównaniu z propagacją, 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. Jedynym skutkiem występowania odwracalnej dezaktywacji aktywnych centrów jest mniejsza szybkość polimeryzacji w takim układzie, z powodu zmniejszania się chwilowego stężenia reaktywnych chemicznie reagentów.

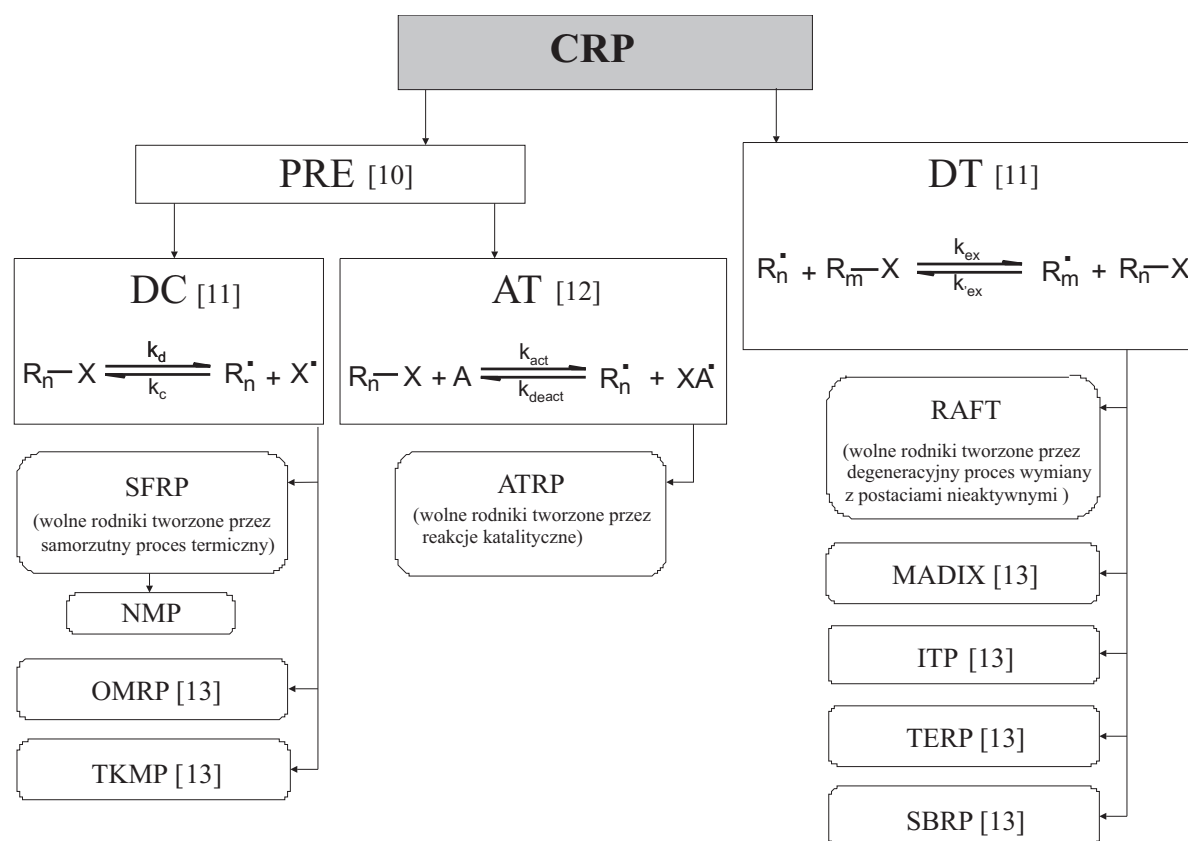
W przypadku RP zjawisko odwracalnej dezaktywacji rosnących makrorodników powoduje nie tylko zmniejszenie szybkości polimeryzacji, ale wywiera także

wpływ na ciężary cząsteczkowe otrzymanych polimerów i ich rozkłady, ponieważ zmniejszenie stężenia makrorodników w wyniku odwracalnej dezaktywacji prowadzi do ograniczenia udziału reakcji terminacji. Otrzymuje się więc polimery o założonych ciężarach cząsteczkowych, wąskich MWD i określonych grupach końcowych [5].

Jednak idealnej polimeryzacji żyjącej z rodnikowymi centrami aktywnymi nie da się zrealizować, wrażliwość bowiem rodników na środowisko polimeryzacji nie pozwala na całkowite wyeliminowanie terminacji; dlatego zaproponowano w związku z tym używanie określeń polimeryzacja kontrolowana/żyjąca lub polimeryzacja pseudożyjąca [3].

W idealnej polimeryzacji pseudożyjącej z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów nieaktywna postać reagenta nie powinna ulegać innym reakcjom poza odtworzeniem makrorodnika, a rodnik powstający w reakcji dysocjacji obok rosnącego makrorodnika również nie może ulegać innym reakcjom niż odwracalnej rekombinacji [5]. Zatem konieczna jest eliminacja reakcji nieodwracalnych, takich jak nieodwracalna terminacja i/lub reakcje nieodwracalnego przenoszenia łańcucha [6]. Stopień polimeryzacji powinien przy tym rosnać liniowo ze wzrostem stopnia przereagowania, a powstające polimery — charakteryzować się wąskim MWD [5].

Do najważniejszych metod umożliwiających realizację polimeryzacji CRP, należą techniki polimeryzacji



Schemat B. Mechanizmy aktywacyjno-dezaktywacyjne w CRP
Scheme B. Activation-deactivation mechanism in CRP

z trwałym wolnym rodnikiem (SFRP) z przeniesieniem atomu (ATRP) oraz z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT). Wraz z kilkoma innymi zostaną one szczegółowo omówione w dalszym tekście.

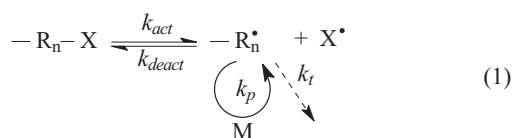
KONTROLOWANA POLIMERYZACJA RODNIKOWA (CRP) – CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Proces CRP obejmuje grupę metod polimeryzacji rodnikowej, które wzbudziły duże zainteresowanie w minioniej dekadzie ponieważ dostarczyły prostych dróg syntezy dobrze zdefiniowanych polimerów o małej dyspersyjności (wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych) jako nowych funkcjonalnych materiałów [7], takich jak nanostruktury węglowe [8] i organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe [9].

Na schemacie B ogólnie zobrazowano zasadnicze mechanizmy, na których opierają się procesy CRP. Wszystkie te procesy obejmują etapy aktywacji i dezaktywacji, którym można przypisać odpowiadające im stałe szybkości, odpowiednio, k_{act} i k_{deact} . Wytworzone wolne rodniki ulegają propagacji i terminacji, podobnie jak w tradycyjnych reakcjach polimeryzacji rodnikowej, a tym etapom odpowiadają stałe szybkości k_p i k_t [14].

POLIMERYZACJA CRP OPARTA NA MECHANIZMIE EFEKTU TRWAŁEGO RODNIKA (PRE)

Istotę metody PRE przedstawia równanie (1):

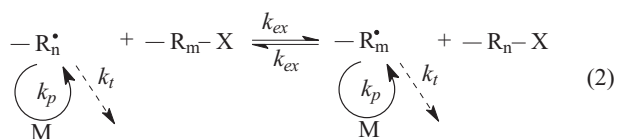


W tego typu procesach rodniki R_n^{\bullet} zdolne do propagacji są szybko „wciągane” w proces dezaktywacji (ze stałą szybkości dezaktywacji k_{deact}) przez stabilny rodnik X^{\bullet} . Powstające makrorodniki R_n^{\bullet} mogą ulegać reakcjom zarówno propagacji (stała szybkości k_p), jak i terminacji (stała szybkości k_t), podczas gdy trwałe rodniki X^{\bullet} nie mogą wzajemnie rekombinować, lecz jedynie odwracalnie sprzęgać z rosnącymi makrorodnikami R_n^{\bullet} ze stałą szybkości k_{deact} . Dlatego też każdy akt terminacji makrorodnika R_n^{\bullet} sprzyja tworzeniu się nadmiarowych ilości trwałych rodników X^{\bullet} .

Stężenie rodników R_n^{\bullet} – i z tego powodu również prawdopodobieństwo ich terminacji – zmniejsza się z czasem. Kolejne rosnące rodniki w przeważającej ilości reagują z X^{\bullet} , których stężenie w układzie może być nawet 1000 razy większe, a nie rekombinują wzajemnie. W układach opartych na mechanizmie PRE, stan stacjonarny rosnących makrorodników R_n^{\bullet} jest więc uwarunkowany procesem aktywacji-dezaktywacji a nie inicjacji-terminacji jak w tradycyjnej polimeryzacji rodnikowej [15].

POLIMERYZACJA CRP OPARTA NA MECHANIZMIE PRZENIESIENIA DEGENERACYJNEGO (DT)

Istotę tej metody przedstawia równanie (2). Układy polimeryzacyjne CRP oparte na mechanizmie DT działają w wyniku wymiany aktywności między postacią aktywną i nieaktywną na drodze odwracalnego mechanizmu przeniesienia łańcucha, co prowadzi do powstawania nowych centrów rodnikowych [11]. Wymiana może przebiegać poprzez atom jodu [15], przeniesienie grupy metylotellurowej (CH_3Te-) [16, 17] lub dimetyloantymonowej [$(CH_3)_2Sb-$] [16, 18] oraz wg mechanizmu addycyjno-fragmentacyjnego z udziałem nienasyconych oligomerów metakrylowych lub ditioestrów [15].

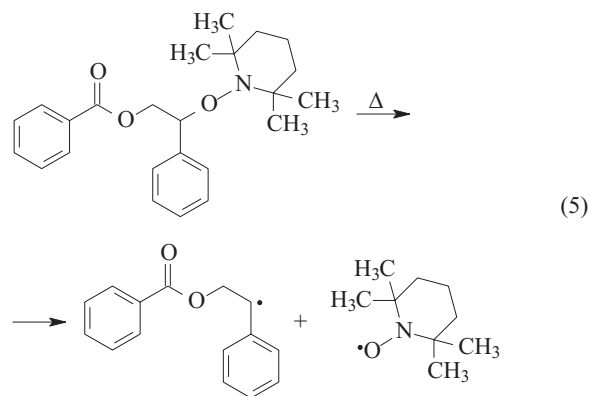


Proces wymiany stanowi zazwyczaj krótki etap pośredni, w niektórych przypadkach uważany za stan przejściowy [15]. W przeciwieństwie do systemów opartych na mechanizmie PRE, układ, w którym realizuje się mechanizm DT bazuje na systemach wymagających dodawania inicjatora rodnikowego, ponieważ proces aktywacji-dezaktywacji nie jest tu powiązany ze zmianą ilości rodników [11].

Stężenie przenośnika jest znacznie większe niż inicjatorów rodnikowych i dlatego odgrywa on tu istotną rolę w postaciach nieaktywnych. Monomer jest zużywany przez niewielkie stężenie rodników, które mogą ulegać procesowi terminacji, lecz także degeneratywnie wymieniać się z postacią nieaktywną. We wszystkich systemach, w których realizuje się tę odmianę CRP wymagana jest szybka wymiana pomiędzy postacią aktywną i nieaktywną w celu zapewnienia dobrej kontroli ciężaru cząsteczkowego, dyspersyjnością powstającego polimeru i architekturą jego łańcucha. Rosnące struktury polimerowe powinny w warunkach idealnych reagować tylko z kilkoma cząsteczkami monomeru w czasie wynoszącym kilka milisekund, zanim nastąpi przejście do stanu nieaktywnego, w którym z kolei pozostają one przez kilka sekund [15].

POLIMERYZACJA Z TRWAŁYM WOLNYM RODNIKIEM (SFRP)

Metoda SFRP, podobnie jak wariant z przeniesieniem atomu (ATRP, schemat B), opiera się na mechanizmie odwracalnej terminacji zobrazowanej równaniem (1). Jednak, jak wskazuje równanie (3), jej odmiana polegająca na modyfikacji trwałymi rodnikami nitroksylowymi (NMP) wykorzystuje zdolność takich rodników X^{\bullet} do wiązania w sposób odwracalny rosnących makrorodników R_n^{\bullet} w celu uzyskania przejściowo nieaktywnych łańcuchów alkoksyamin R_n-X [19]:



reakcji (3). W związku z tym istnieje konieczność stosowania rozpuszczalników o wysokiej temperaturze wrzenia, co wyklucza wodę, zmniejszając przez to liczbę możliwych do wykorzystania reagentów [3]. Proces aktywacji ma zwykle charakter termiczny, ale może również być indukowany promieniowaniem UV lub światłem widzialnym, tak jak np. w przypadku stosowania ditiokarbaminianów [15].

Podstawowe równanie opisujące szybkość polimeryzacji (R_p) SFRP ma następującą postać:

$$R_p = \frac{k_p K_{SFRP} [M] [R_n - X]}{[X]} \quad (6)$$

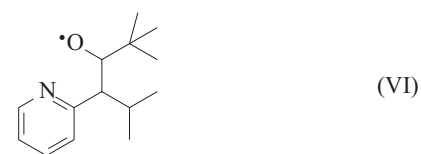
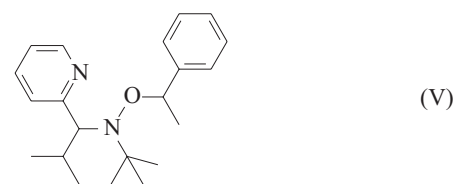
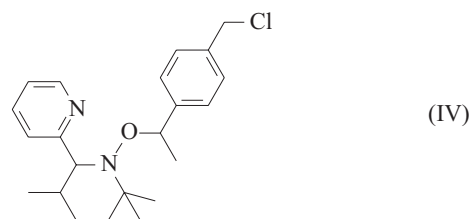
gdzie: $[M]$ — stężenie chwilowe monomeru M , k_p — stała szybkości propagacji, K_{SFRP} — stała równowagi w procesie SFRP zobrazowanym równaniem (3), $[R_n - X]$ — stężenie chwilowe łańcuchów polimeru w postaci nieaktywnej zakończonych rodnikami nitroksylowymi, $[X]$ — stężenie chwilowe rodników nitroksylowych.

Tak więc, szybkość procesu SFRP jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia rodników nitroksylowych i dlatego reakcje terminacji powodowane nagromadzeniem rodników nitroksylowych powodują jej zmniejszenie [25].

Przewagę metody SFRP nad ATRP stanowi możliwość zastosowania rodników nitroksylowych jako reagentów typowych dla sposobu NMP, użytecznego w polimeryzacji m.in. styrenu, akrylanów i metakrylanów [15]. Gdy korzysta się z techniki SFRP istnieje także możliwość otrzymywania kopolimerów o różnej strukturze i architekturze łańcuchów.

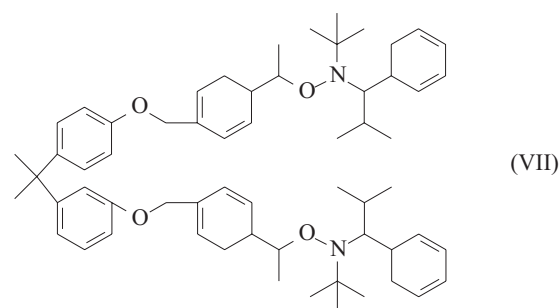
Za pomocą funkcjonalizowanych alkoksyamin typu TIPNO, takich jak 2,2,5-trimetylo-3-[1-(4'-chlorometylo)etoksyfenilo]-4-(2-pirydynylo)-3-azaheksan (IV) i 2,2,5-trimetylo-3-[1-(4-pirydynylo)etoksy]-4-(2-pirydynylo)-3-azaheksan (V), zawierających w swojej strukturze polarne rodniki nitroksylowe pirydyny (X^*) w postaci nitroksydu 2,2,5-trimetylo-4-(2-pirydynylo)-3-azaheksanu TIPNO (VI), możliwe jest uzyskiwanie kopolimerów dwublokowych i trójblokowych. Przykład stanowi tu kopolimer trójblokowy: polistyren-*b*-poli(akrylan *n*-butylu)-*b*-poli(akrylan *tert*-butylu) [26].

Innym typem funkcjonalizowanej alkoksyminy TIPNO jest bisalkoksyamina (VII), która pozwoliła na



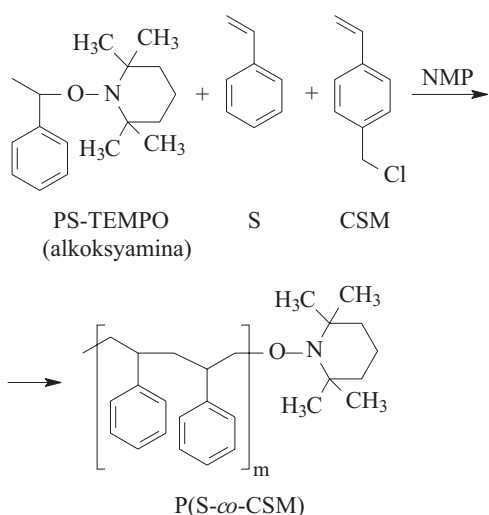
syntezę symetrycznego kopolimeru trójblokowego: polistyren-*b*-poli(akrylan *n*-butylu)-*b*-polistyren [27].

Stosując makroinicjatory TEMPO o różnej hydrofilowości syntetyzowano kopolimer statystyczny składający się z merów styrenu i diwinylobenzenu. Kopolimeryzację mikroemulsyjną NMP przeprowadzono w środowisku wodnym w temp. 125 °C, korzystając z preparatu Dowfax 8390 jako środka powierzchniowo-czynnego [28].

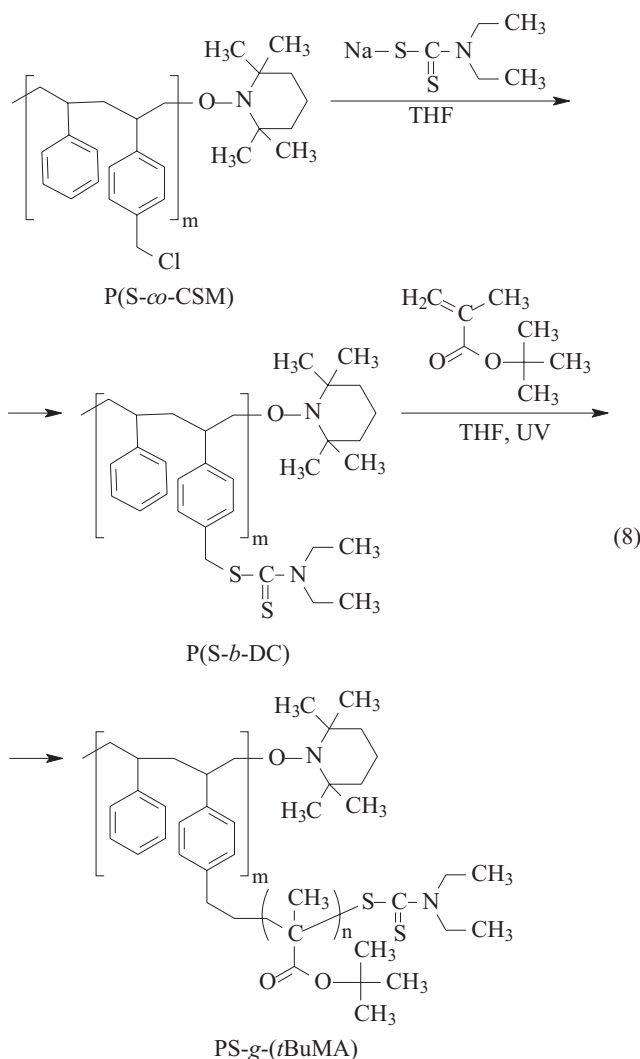


Wykorzystując metodę NMP i fotoindukowane szczenie otrzymano także kopolimery grzebieniowe, składające się ze szkieletu polistyrenowego i łańcuchów bocznych poli(metakrylanu *tert*-butylu) [P(*t*BuMA)] [29]. W tym celu najpierw metodą NMP uzyskiwano kopolimery przemienne poli(styren-*co*-chlorometylostyren) [P(S-*co*-CMS)] [30, 31] (równanie 7).

Na drugim etapie [równanie (8)] fragmenty chlorometylostyrenu (CMS) w kopolimerach przekształcono w grupy *N,N*-dietyloditiokarbaminianowe (DC), otrzymując w ten sposób fotoczułe wielofunkcyjne makroinicjatory. Następnie metakrylan *tert*-butylu (*t*BuMA) szczepiono na syntetyzowanym szkielecie tych produktów metodą *iniferter* (= *initiator-transfer agent-terminator*) wykorzystując w tym celu promieniowanie UV i otrzymując ostatecznie kopolimery polistyren-*g*-poli(metakrylan *tert*-butylu) [PS-*g*-P(*t*BuMA)] [29] (równanie 8).



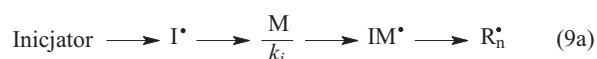
Ograniczenia metod SFRP obejmują natomiast konieczność stosowania drogich spowalniaczy niezbędnych w ilościach stechiometrycznych (odpowiednio do liczby łańcuchów polimeru), trudności w kontrolowaniu polimeryzacji dwupodstawionych związków nienasyconych (takich jak metakrylany), we wprowadzeniu końcowej grupy do polimeru oraz wymóg stosowania stosunkowo wysokiej temperatury [15].



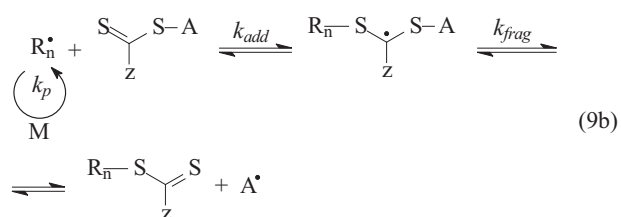
POLIMERYZACJA Z ODWRACALNYM ADDYCYJNO-FRAGMENTACYJNYM PRZENIESIENIEM ŁAŃCUCHA (RAFT)

RAFT jest metodą polimeryzacji CRP opartą na wymianie nietrwałych grup końcowych pomiędzy postaciami nieaktywnymi a aktywnymi rodnikami [15]. W metodzie tej stosuje się przenośniki łańcucha (CTA wykorzystywane do regulowania ciężaru cząsteczkowego w tradycyjnej polimeryzacji rodnikowej) oraz inicjatory przeniesienia łańcucha [19]. Grupa opuszczająca przenośnik łańcucha jest typem rodnika, który inicjuje łańcuch polimeru. Całkowita liczba łańcuchów w takim układzie stanowi sumę czynników przenoszących i cząsteczek rodników pierwotnych [14]. Mechanizm polimeryzacji RAFT wiąże się z sekwencją addycyjno-fragmentacyjnych równowag, co widoczne jest w układzie równań (9) [32].

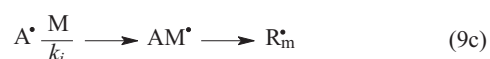
a) Inicjowanie



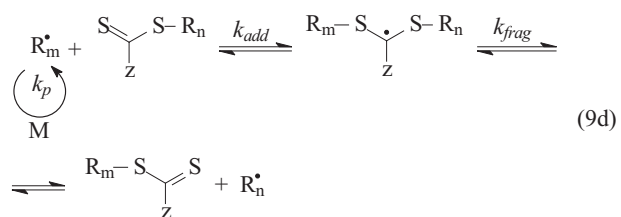
b) Przenoszenie łańcucha



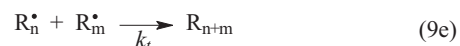
c) Reinicjowanie



d) Równoważenie łańcuchów



e) Zakończanie



W polimeryzacji RAFT, w przeciwieństwie do innych metod CRP, stosuje się konwencjonalny inicjator rodnikowy [33]. Rodniki pochodzące z inicjatora wiążą się z monomerem, tworząc zdolny do wzrastania rodnik R_n^{\bullet} [równanie (9a)]. Na kolejnym etapie [równanie (9b)] rodnik R_n^{\bullet} przyłącza się do przenośnika łańcucha CTA, co powoduje powstawanie rodnika przejściowego; może on uczestniczyć w reakcji odwracalnej – w kierunku substratów – albo tworzyć chwilowo niereaktywne postacie

polimeru i rodnik A^\bullet . Rodnik A^\bullet ulega przyłączeniu do monomeru, dając początek wzrastającemu makrorodnikowi (R_m^\bullet) i tym samym reinicjując polimeryzację [równanie (9c)]. Szybka równowaga między aktywnymi wzrastającymi makrorodnikami R_m^\bullet i rodnikami R_n^\bullet zawierającymi grupy ditiokarboksylowe [równanie (9d)] daje jednakowe prawdopodobieństwo wzrostu wszystkich łańcuchów i umożliwia wytwarzanie polimerów o wąskiej dyspersyjności [34]. Podobnie jak w reakcji (9b), ugrupowanie ditiokarboksylanu $S=C(Z)S-$ zostaje zachowane i nowo utworzona chwilowo niereaktywna postać może być odtworzona [35]. Ostatnim etapem polimeryzacji [równanie (9e)] jest zakańczanie łańcucha z udziałem rodników propagujących R_n^\bullet i R_m^\bullet [34].

Aby proces RAFT miał charakter kontrolowanej polimeryzacji przenoszenie [równanie (9d)] powinno zachodzić szybciej od wzrostu a wszystkie łańcuchy muszą rosnać z taką samą szybkością, co w rezultacie zapewni wąski MWD polimerów otrzymywanych tą metodą. Z tego powodu przyłączenie zasadniczego dla metody RAFT inicjatora do chwilowo niereaktywnego polimeru występującego w równaniu (9b) powinno zachodzić bardzo szybko. W tej reakcji związek przejściowy nie jest symetryczny i dlatego grupę A należy wybrać w taki sposób, aby jej odłączenie było skuteczniejsze niż odłączenie rosnącego łańcucha. Inną ważną cechą grupy A jest jej zdolność do reinicjowania polimeryzacji na etapie (9c). Jeśli rodnik A^\bullet przyłączałby się do monomeru z małą szybkością, to może wystąpić inhibitowanie i opóźnienie procesu, w szczególności na początkowych etapach polimeryzacji, co sprzyja poszerzeniu MWD [35].

Typowe inicjatory polimeryzacji rodnikowej, takie jak nadtlarki, są używane w RAFT w przedziale temperatury typowym dla klasycznej RP. Także kinetyka tej polimeryzacji jest podobna jak tradycyjnej RP – szybkość jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego stężenia inicjatora rodnikowego i nie zależy od stężenia przenośnika. Możliwość kontrolowania ciężaru cząsteczkowego i DI wynika z obecności przenośnika, który wymienia grupę/atom A z udziałem dowolnego spośród rosnących łańcuchów [15].

Opisane wzorem (VIII) pochodne tiokarboksylowe stosowane w metodzie RAFT można podzielić na ditioestery, ksantogeniany (ditiowęglany), tritiowęglany oraz di- i tritiokarbaminiany.



We wzorze (VIII) Z jest grupą modyfikującą szybkość addycji i fragmentacji. Może nią być np. grupa alkilowa lub arylova (ditioestery), alkoksylowa (ksantogeniany), tioalkilowa (tritiowęglany). Natomiast A stanowi rodnikową grupę opuszczającą, która musi być zdolna do reinicjowania polimeryzacji [35].

Ditiobenzoesy i ditiocetany były pierwszymi związkami używanymi jako CTA przydatne w metodzie

RAFT. Wykazują one wprawdzie większą reaktywność chemiczną niż tritiowęglany, ksantogeniany i ditiokarbaminiany, natomiast jako ditioestery są trudniejsze do otrzymania niż ksantogeniany. Ich dodatkową zaletą jest mała stała przenoszenia, co korzystnie przyczynia się do uzyskiwania polimerów o $DP \approx 2$. Tritiowęglany zaprojektowano specjalnie do syntezy kopolimerów trójblokowych, mają już one niestety dużą stałą przenoszenia.

Pierwszym wykorzystywanym ditiokarbaminianem był *N,N*-dialkiloditiokarbaminian, niezwykle podobny do związków używanych jako iniferter. Jednakże, *N,N*-dialkiloditiokarbaminiany nie sprawdziły się w CRP z powodu obecności mniej reaktywnego wiązania podwójnego, powodowanego delokalizacją niezwiązanej pary elektronowej na atomie azotu grupy tiokarbonylowej. Wpływa to na redukujący charakter takiego wiązania, co zmniejsza szybkość addycji na atomie siarki i – wskutek tego – ogólną szybkość przenoszenia łańcucha. Gdy jednak azot występuje w układzie aromatycznym albo jest zastąpiony przez grupy elektronoakceptorowe, ditiokarbaminiany stają się efektywnymi przenośnikami łańcucha w metodzie RAFT [35]. Są one zwłaszcza skuteczne w polimeryzacji RAFT octanu winylu, ale już nie styrenu i metakrylanu metylu. W przypadku tego ostatniego monomeru efektywne są ditiobenzoesy, ale mogą opóźniać polimeryzację styrenu i akrylanów oraz hamować polimeryzację octanu winylu [15].

Nie mniej ważna jest struktura grupy opuszczającej (A), która silnie wpływa na wydajność inicjowania i jest odpowiedzialna za proces inhibitowania. Niektóre grupy funkcyjne monomerów lub inicjatorów „nie pasują” do CTA przydatnych w polimeryzacji RAFT [15].

CTA o dużej aktywności zostaje szybko zużyty – nawet już na etapie kilkuprocentowej konwersji monomeru – podczas gdy mniej aktywny (ksantogenian), jest zużywany wolniej i działa podczas całego procesu polimeryzacji. Szybkie zużycie przenośnika skutkuje wąskim MWD, natomiast wolne jego reagowanie prowadzi do szerszego rozkładu [15].

W niektórych przypadkach, można zastosować prekursor CTA, taki jak jod [15]. Wykorzystuje się to w odwracalnej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu jodu (RITP) [35]. Można też w tym celu użyć związku telluroorganicznego (TERP) [36].

Jeżeli przyjmie się – co zazwyczaj ma miejsce – że stężenie przenośnika jest znacznie większe niż rozłożonego inicjatora, to wartość DP produktu w polimeryzacji typu RAFT warunkuje stosunek stężeń zużytego monomeru i przenośnika łańcucha [25], co można zobrazować następującym równaniem:

$$DP = \frac{[M]_0 - [M]}{([AB]_0 - [AB]) + \varepsilon([I]_0 - [I])} \quad (10)$$

gdzie: $[M]_0$, $[AB]_0$ i $[I]_0$ – odpowiednio, stężenia początkowe monomeru, przenośnika oraz inicjatora, $[M]$, $[AB]$ i $[I]$ – odpowiednio, stężenia chwilowe monomeru, przenośnika oraz inicjatora, ε – efektywność działania inicjatora.

Do ważnych zalet systemów polimeryzujących zgodnie z mechanizmem typowym dla RAFT należy zaliczyć możliwość polimeryzowania tą metodą różnych monomerów, minimalne odstępstwa od kinetyki klasycznej RP [15], brak wymogu stosowania podwyższonej temperatury [25] oraz, w większości przypadków, korzystanie z wyłącznie organicznych odczynników [15]. Ponadto, metoda RAFT pozwala na kontrolowanie polimeryzacji prowadzonej w wodnych dyspersjach, podczas gdy polimeryzacje typu NMP i ATRP są mniej odpowiednie do tego celu. W obydwu przypadkach jest to spowodowane podziałem rodników nitrosylowych lub kompleksu metalu przejściowego między fazą wodną a organiczną, co wywiera niekorzystny wpływ na przebieg polimeryzacji [35].

Procesy RAFT wymagają ciągłego dostarczania nowych inicjatorów rodnikowych, które zapoczątkowują łańcuchy polimeru i dlatego utworzenie czystego kopolimeru blokowego jest w tych warunkach trudne w realizacji. Stosowano wiele różnych polimerycznych przenośników łańcuchów w celu syntetyzowania tego typu kopolimerów metodą RAFT [7]. Autorzy publikacji [37] wykorzystali jako CTA przydatny w polimeryzacji RAFT polidimetylosiloksan (PDMS) zmodyfikowany do postaci tritiowęglanu, otrzymując w ten sposób statystyczne amfifilowe kopolimery trójblokowe z centralnym blokiem PDMS, jednostką *N,N*-dimetyloakrylamidu (*N,N*-DMA) i akrylanu (BFA) (11), zawierające labilne wiązania Si-O-C (równanie 11).

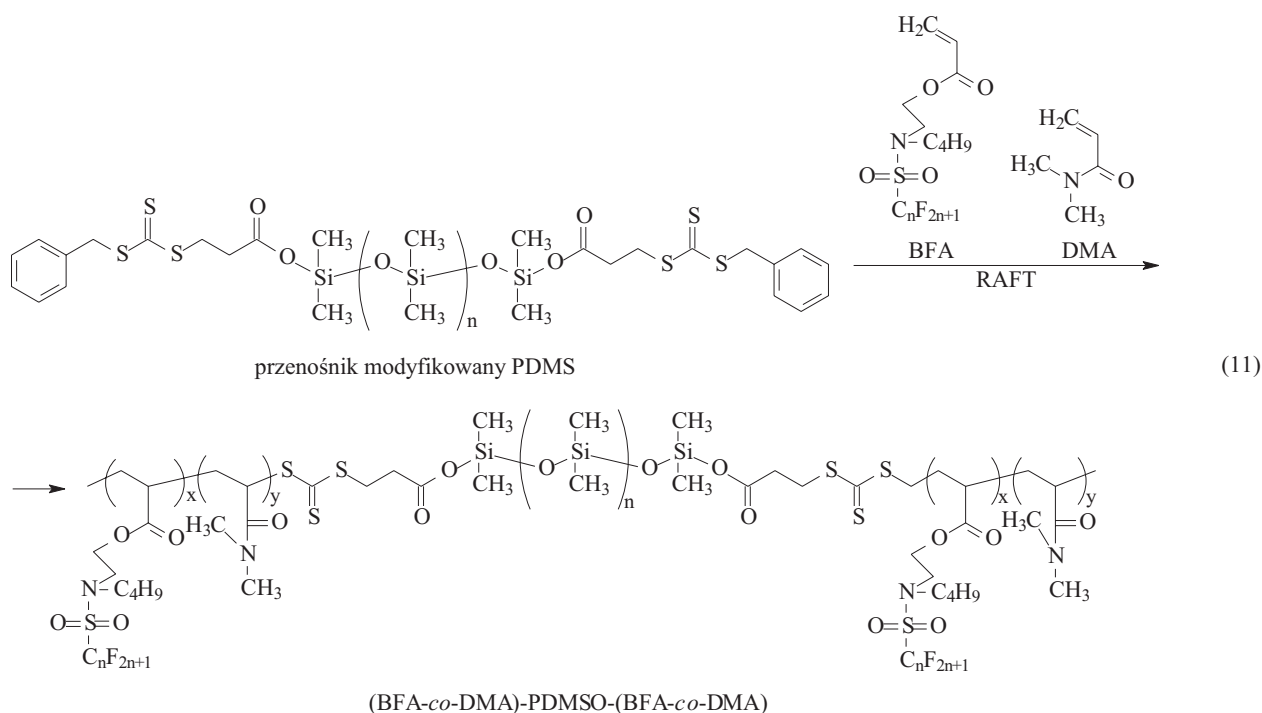
Polimeryzację tę prowadzono w trifluorotoluenie, w którym rozpuszczał się zarówno przenośnik typowy dla metody RAFT, jak i uzyskiwany kopolimer winylowy. Ciężar cząsteczkowy produktu zwiększał się wraz z konwersją zgodnie z przewidywaniami, a metoda ta doprowadziła do oczekiwanego kopolimeru trójbloko-

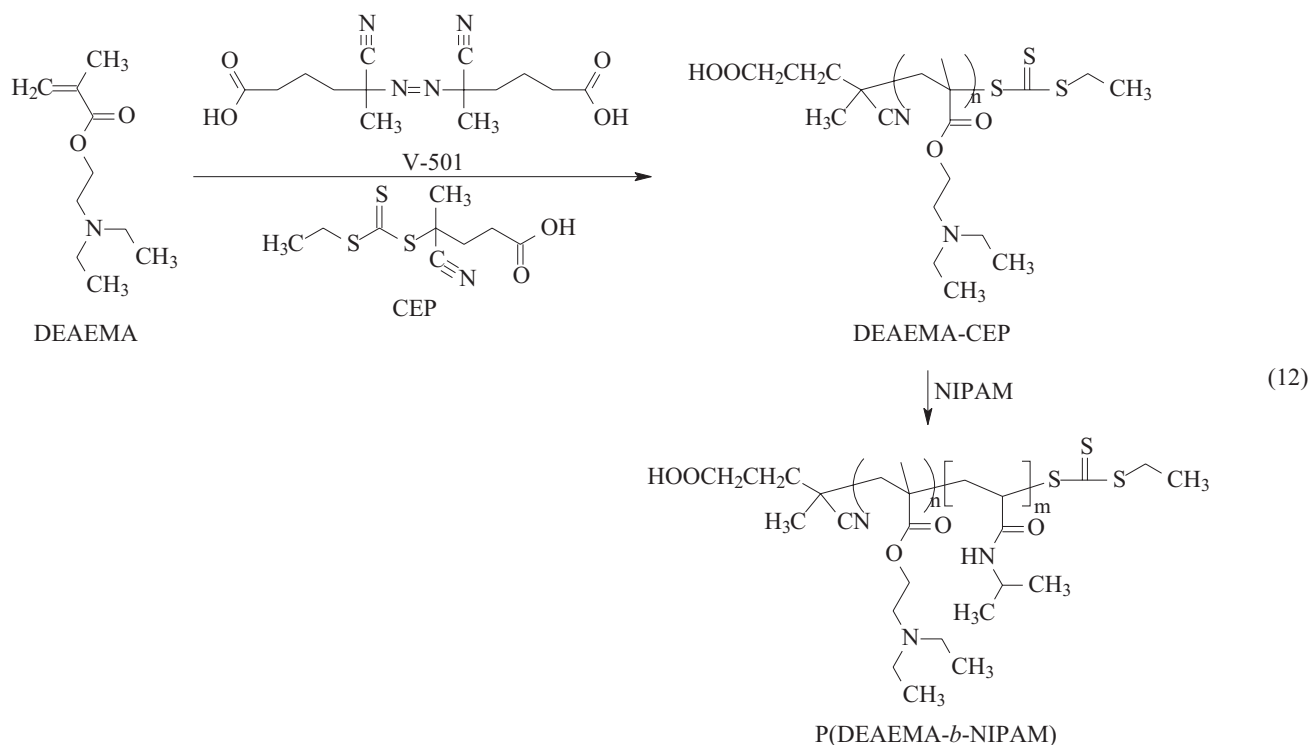
wego, ponieważ hydrofobowość łańcucha PDMS sprzyjała przyłączeniu hydrofobowego BFA dzięki jego solwatacji w fazie PDMS [7].

Innym opisanym w literaturze rozwiązaniem jest możliwość syntezy kopolimerów dwublokowych poli[(metakrylan *N,N*-dietyloaminoetylu)-*b*-(*N*-izopropylakrylamid)] [P(DEAEMA-*b*-NIPAM)] metodą polimeryzacji RAFT w środowisku wodnym [38]. Tutaj jako przenośnik zastosowano tritiowęglan CEP czyli kwas 4-cyjano-4-[(etylotio)tiokarbonyl]tio]pentanowy [39] w obecności inicjatora rodnikowego typu V-501, którym jest kwas 4,4-azobis(4-cyjanopentanowy). Następnie łańcuch PDEAEMA-CET przedłużono za pomocą NIPAM, otrzymując dwa kopolimery dwublokowe różniące się zawartością NIPAM (52 % mas. lub 70 % mas.) [38].

W temperaturze 42 °C kopolimer o mniejszej, 52-proc. zawartości NIPAM tworzył kuliste micelle *core-shell* o średnicy 28 nm, z hydrofobowym rdzeniem PNIPAM stabilizowanym hydrofilową powłoką PDEAEMA. Natomiast w temp. 38 °C kopolimer zawierający 70 % mas. NIPAM przybierał postać pęcherzy o średnicy 99 nm (rys. 1). Tego rodzaju samouporządkowanie makrostruktury kopolimerów blokowych jest tematem intensywnych badań, ukierunkowanych na zastosowania nanomateriałów w medycynie [38].

Stosując RAFT, przeprowadzono także syntezę termo- i redoksowrażliwych kopolimerów multiblokowych. Korzystając z dwóch różnych przenośników – 1,4-bis(tiobenzoilotio)benzenu (BTBTMB) i 1,4-bis[1-(tiobenzoilotio)-1-metyloetylo]benzenu (BTBTPB) – przygotowano odpowiednio funkcjonalizowane polimery PNIPAM i PDMAEMA. Następnie syntetyzowano z nich jednoetapowo w procesie aminoliza/utlenianie multiblokowe kopolimery α,ω -bis(ditioestrowe) [40] (równanie 13).

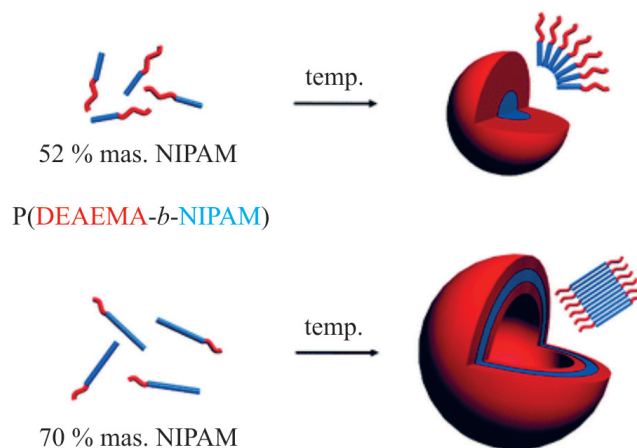




Uzyskane kopolimery utworzyły nanostruktury typu *core-shell* z hydrofobowym PNIPAM jako rdzeniem i kationowymi łańcuchami PDMAEMA, pełniącymi funkcję powłoki stabilizującej. Produkty te są atrakcyjnymi nośnikami genów [40].

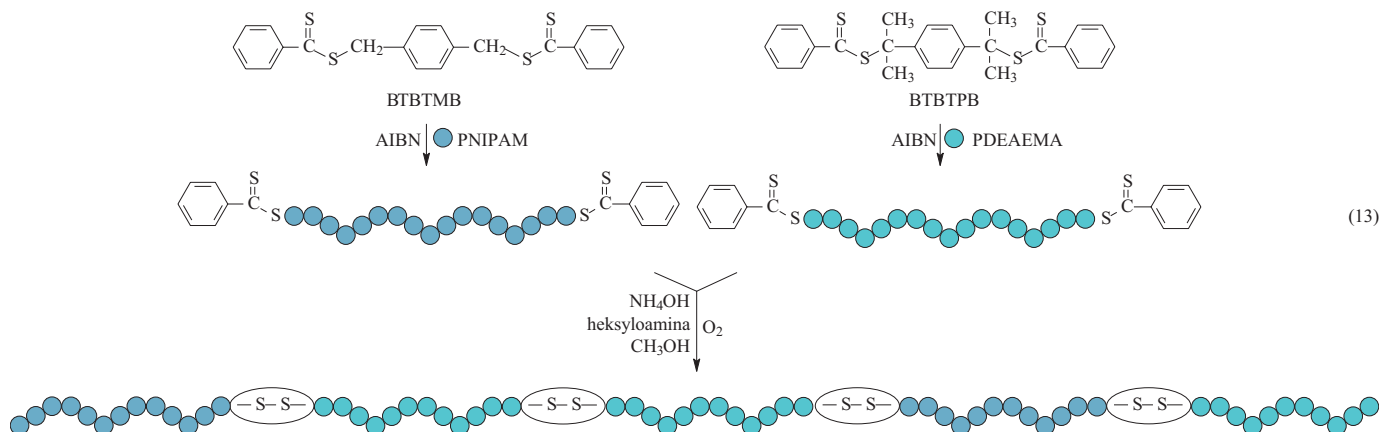
Metodą RAFT otrzymano także nowe amfifilowe kopolimery blokowe poli(kwas metakrylowy)-*b*-poli(akrylan butylu) (PMAA-*b*-PBA) — tzw. surfomery. Znalazły one zastosowanie jako wielkocząsteczkowe związki powierzchniowo czynne w polimeryzacji emulsyjnej metakrylanu metylu, akrylanu butylu i kwasu metakrylowego oraz jako emulgatory służące do wytwarzania lateksów poliakrylanowych. Ponadto, kopolimery blokowe PMAA-*b*-PBA mogą dodatkowo pełnić funkcję stabilizatorów kropelek wprowadzanych monomerów [41].

W przeciwieństwie do SFRP i ATRP, w metodzie RAFT rosnące długie łańcuchy polimeru są zakańczane rekombinacyjnie (krzyżowo) i znacznie szybciej w reakcji



Rys. 1. Obrazy struktur różniących się składem kopolimerów blokowych P(DEAEMA-*b*-NIPAM) [38]

Fig. 1. Images of the structure of P(DEAEMA-*b*-NIPAM) block copolymers of different compositions [38]



z jednocześnie nowo powstającymi krótkimi łańcuchami niż z innymi długimi łańcuchami, co hamuje ich dalszy wzrost. Kolejne ograniczenia metody RAFT dotyczą braku handlowej dostępności wielu CTA, konieczności usuwania ditioesteru i innych grup końcowych z powodu ich toksyczności a także uciążliwego zapachu (m.in. tioestrów) [15].

W drugiej części niniejszej publikacji zostanie omówiona polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu a także przemysłowe wykorzystanie procesów CRP.

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

LITERATURA

- Rabek J. F.: „Współczesna wiedza o polimerach”, PWN, Warszawa 2009.
- Pielichowski J., Puszyński A.: „Chemia Polimerów”, WNT TEZA, Kraków 2004.
- Bortel E.: *Polimery* 2002, **47**, 591.
- Florjańczyk Z., Penczek S.: „Chemia polimerów”, Wyd. PW, Warszawa 2002.
- Kubisa P.: *Polimery* 2000, **45**, 741.
- Tharanikarasu K., Verma H., Jang W., Lee S. K., Seo J., Baek S., Han H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 1538.
- Pouget E., Tonnar J., Lucas P., Lacroix-Desmazes P., Ganachaud F., Boutevin B.: *Chem. Rev.* 2010, **110**, 1233.
- Aimi J., McCullough L. A., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 2008, **41**, 9522.
- Matyjaszewski K.: „Controlled/Living Radical Polymerization: From Synthesis to Materials”, ACS Symp. Ser. 944, ACS, Washington 2006.
- Tang W., Fukuda T., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 2006, **39**, 4332.
- Zetterlund P. B., Kagawa Y., Okubo M.: *Chem. Rev.* 2008, **108**, 3747.
- Tsarevsky N. V., Matyjaszewski K.: *Chem. Rev.* 2007, **107**, 2270.
- Matyjaszewski K.: „Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP”, ACS Symp. Ser. 1023, ACS, Washington 2009.
- De Clercq B., Laperre J., Ruys L.: *Prog. Org. Coat.* 2005, **53**, 195.
- Braunecker W. A., Matyjaszewski K.: *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 93.
- Yamago S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, **44**, 1.
- Goto A., Kwak Y., Fukuda T., Yamago S., Iida K., Nakajima M., Yoshida J.: *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 8720.
- Ray B., Kotani M., Yamago S.: *Macromolecules* 2006, **39**, 5259.
- Oh J. K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 6983.
- Thakur S., Cohen N. A., Tillman E. S.: *Polymer* 2008, **49**, 1483.
- Mather B. D., Lizotte J. R., Long T. E.: *Macromolecules* 2004, **37**, 9331.
- Cunningham M., Lin M., Smith J. A., Ma J., McAuley K., Keoshkerian B., Georges M.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 2004, **124**, 88.
- Ma J., Smith J. A., McAuley K., Cunningham M., Keoshkerian B., Georges M.: *Chem. Eng. Sci.* 2003, **58**, 1163.
- Cunningham M., Lin M., Keoshkerian B.: *JCT Res.* 2004, **1**, 33.
- Cunningham M.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 365.
- Marx L., Hemery P.: *Polymer* 2009, **50**, 2752.
- Marx L., Eskandani Z., Hemery P.: *React. Funct. Polym.* 2009, **69**, 306.
- Nur Alam M., Zetterlund P. B., Okubo M.: *Polymer* 2009, **50**, 1632.
- Gromadzki D., Makuška R., Netopilík M., Holler P., Lokaj J., Janata M., Štěpánek P.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 59.
- Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 3682.
- Lacroix-Desmazes P., Delair T., Pichot Ch., Boutevin B.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 3845.
- Barner L., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2007, **28**, 539.
- Moad G., Rizzardo E., Thang S. H.: *Aust. J. Chem.* 2006, **59**, 1079.
- Radhakrishnan B., Ranjan R., Brittain W. J.: *Soft Matter* 2006, **2**, 386.
- Bussels R.: „(Multi)block copolymer synthesis via CRP in aqueous dispersions”, Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- Yusa S.-L., Yamago S., Sugahara M., Morikawa S., Yamamoto T., Morishima Y.: *Macromolecules* 2007, **40**, 5907.
- Pai T. S. C., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Stenzel M. H.: *Polymer* 2004, **45**, 4383.
- Smith A. E., Xu X., Kirkland-York S. E., Savin D. A., McCormick Ch. L.: *Macromolecules* 2010, **43**, 1210.
- Convertine A. J., Benoit D. S. W., Duvall C. L., Hoffman A. S., Stayton P. S.: *J. Control. Release* 2009, **133**, 221.
- You Y.-Z., Zhou Q.-H., Manickam D. S., Wan L., Mao G.-Z., Oupicky D.: *Macromolecules* 2007, **40**, 8617.
- Chen L., Yan L., Li Q., Wang C., Che S.: *Langmuir* 2010, **26**, 1724.

Otrzymano 27 IV 2010 r.