

**SYNTEZA SZCZOTEK POLIMEROWYCH
Z POWIERZCHNI PŁASKICH
Z WYKORZYSTANIEM POWIERZCHNIOWO
INICJOWANEJ POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ
Z PRZENIESIENIEM ATOMU (SI-ATRP)**

SYNTHESIS OF POLYMER BRUSHES FROM FLAT
SURFACES USING SURFACE INITIATED ATOM
TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION (SI-ATRP)

Monika Flejszar¹, Paweł Chmielarz^{1,*}

*¹Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej im.
Ignacego Łukasiewicza, Aleja Powstańców Warszawy 6/Budynek H, 35-959
Rzeszów*

**p_chmiel@prz.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawy wybranych metod polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją
 - 1.1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP)
 - 1.2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z (re)generacją aktywatora
 - 1.3. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu inicjowana z powierzchni
2. Rodzaje materiałów organicznych i nieorganicznych modyfikowanych powierzchniowo
 - 2.1. Modyfikacje materiałów nieorganicznych
 - 2.2. Modyfikacje materiałów organicznych
3. Nowoczesne koncepcje syntezy materiałów funkcjonalnych technikami SI-ATRP

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr Monika Flejszar absolwentka interdyscyplinarnych Międzywydziałowych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych na Uniwersytecie Jagiellońskim. Studia II stopnia odbyła na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego uzyskując tytuł magistra za pracę dyplomową realizowaną we współpracy z Instytutem Fizykochemii i Katalizy Powierzchni w ramach Międzyinstytutowego Laboratorium Biotechnologii i Katalizy Enzymatycznej. W 2023 r. ukończyła studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej broniąc pracę doktorską za którą otrzymała wyróżnienie. Obecnie pracuje jako adiunkt w Katedrze Chemii Fizycznej na tym wydziale. W czasie studiów doktoranckich odbyła dwa staże naukowo-badawcze w ośrodkach europejskich (w 2019 r. University of Konstanz oraz w 2022 r. University of Milan). W 2024 r. zrealizowała staż podoktorski w grupie badawczej prof. Isse na Wydziale Nauk Chemicznych Uniwersytetu Padewskiego

w ramach programu Bekker finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej. Za swoje osiągnięcia uzyskała Stypendium Ministra dla wybitnych młodych naukowców oraz Stypendium START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.



<https://orcid.org/0000-0001-8014-3543>



Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz w 2013 r. ukończył międzynarodowe studia doktoranckie w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie i w tym samym roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej uzyskał stopień naukowy doktora nauk chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna, specjalność technologia polimerów. Od 2014 r. zatrudniony jest w Katedrze Chemii Fizycznej na tym wydziale, a od 2021 r. jest jej kierownikiem. Stopień naukowy doktora habilitowanego nauk chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna uzyskał w 2017 r. Z kolei postanowieniem z 16 lutego 2022 r. Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej nadał mu tytuł profesora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna, co stawia go w gronie najmłodszych profesorów tytularnych w Polsce (najmłodszego w naukach inżynieryjno-technicznych). Prof. Paweł Chmielarz jest specjalistą w dziedzinie nauk

chemicznych i inżynierii chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki i optymalizacji metod ATRP ukierunkowanych na otrzymywanie polimerów o zróżnicowanej strukturze i architekturze. Na swoje prace badawcze pozyskał finansowanie m. in. ze środków NCN, MEiN, NCBiR oraz ze środków europejskich. Badania prowadzone przez prof. Chmielarza w czasie staży m. in. w USA, w latach 2014, 2016 i 2019 (Carnegie Mellon University w Pittsburghu) i później już w kraju oraz w takich ośrodkach badawczych jak University of Padova, University of Konstanz, University of Milan, Aarhus University, University of Castilla-La Mancha, Technical University of Crete, University of Trieste, Polytechnic University of Milan, University of Malta, University of Palermo, University of São Paulo, University of Genoa, University of Cagliari, Technical University of Valencia, University of Bari Aldo Moro, University of Modena and Reggio Emilia, University of Alicante i University of Camerino miały istotny wkład do poznania zjawisk fizykochemicznych mających wpływ na poznanie czynników mających kluczowe znaczenie dla szybkości polimeryzacji w tych układach i udziału reakcji ubocznych. Od roku 2019 jego nazwisko znajduje się na prestiżowej liście 2% najczęściej cytowanych uczonych i wpływowych naukowców z całego świata - zamieszczonej w *PLOS Biology* (Stanford University, Elsevier i SciTech Strategies). Prof. Chmielarz w roku 2016 otrzymał nagrodę Fundacji Kościuszkowskiej, w roku 2018 stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców, w roku 2019 Brązowy Krzyż Zasługi nadany przez Prezydenta RP za zasługi w działalności na rzecz rozwoju nauki, Medal Komisji Edukacji Narodowej nadany przez MEiN, a także liczne nagrody Rektora Politechniki Rzeszowskiej (I stopnia) i stypendia finansowane z EFS.



<https://orcid.org/0000-0002-9101-6264>

ABSTRACT

The synthesis of polymer brushes from flat surfaces using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) has emerged as an efficient technique for materials modification, offering precise control over polymer architecture and functionality. This study focuses on the modification of organic and inorganic surfaces through SI-ATRP, showcasing the method's versatility and robustness. The potential of SI-ATRP in creating functional materials with specific surface characteristics is highlighted, which can be used in fields such as biomedicine, electronics, and materials science. The presented findings emphasize the significance of SI-ATRP in advancing surface engineering, providing a foundation for future research and technological advancements. By harnessing the capabilities of SI-ATRP, the creation of next-generation materials with unprecedented functionalities can be achieved, driving progress in various scientific and industrial fields.

Keywords: polymer brushes, hybrid materials, polymerization, surfaces, functionalization

Słowa kluczowe: szczotki polimerowe, materiały hybrydowe, polimeryzacja, powierzchnie, funkcjonalizacja

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|-------------------------|--|
| ARGET ATRP | – ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu |
| AsAc | – kwas askorbinowy |
| ATRP | – polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu |
| DMAEMA | – metakrylan 2-dimetyloaminoetylu |
| <i>e</i> ATRP | – elektrochemicznie kontrolowana ATRP |
| foto-ATRP | – fotoinicjowana ATRP |
| k_a | – stała szybkości aktywacji |
| k_d | – stała szybkości dezaktywacji |
| mechano-ATRP | – ATRP z zastosowaniem piezoelektryka, który pod wpływem fali kawitacyjnej generuje ładunek elektryczny w formie elektronów umożliwiających redukcję dezaktywatora do aktywatora |
| PDMAEMA | – poli(metakrylan 2-dimetyloaminoetylu) |
| PEEK | – polieteroeteroketon |
| PLA | – polilaktyd |
| <i>P_n</i> BA | – poli(akrylan <i>n</i> -butylu) |
| <i>P_t</i> BA | – poli(akrylan <i>tert</i> -butylu) |
| PVDF | – poli(fluorek winylidenu) |
| SARA ATRP | – ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą |
| <i>se</i> ATRP | – uproszczona elektrochemicznie kontrolowana ATRP |
| SI-ATRP | – powierzchniowo inicjowana ATRP |
| SI-RDRP | – powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją |
| SI- <i>se</i> ATRP | – powierzchniowo inicjowana uproszczona elektrochemicznie kontrolowana ATRP |
| sono-ATRP | – ATRP kontrolowana za pomocą ultradźwięków |

WPROWADZENIE

Wraz z rozwojem cywilizacyjnym rośnie zapotrzebowanie na innowacyjne materiały o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, optoelektronicznych czy biologicznych, które w konsekwencji będą mogły sprostać coraz bardziej wymagającym aplikacjom. Nowoopracowane materiały polimerowe powinny przyczyniać się do poprawy jakości życia, zwiększenia efektywności energetycznej, a także ochrony środowiska poprzez zastępowanie tradycyjnych materiałów bardziej ekologicznymi alternatywami. Rozwój technologii, takich jak elektronika, medycyna, energetyka czy inżynieria materiałowa, wymaga nowatorskich rozwiązań, które mogą być dostarczone przez wykorzystanie technik syntezy polimerów zapewniających możliwość uzyskania makrocząsteczek o unikalnej architekturze oraz właściwościach. W obecnych czasach, niewątpliwie interesującą koncepcją służącą do syntezy prostych oraz rozgałęzionych struktur polimerowych są techniki polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP), a w szczególności polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP). Dzięki możliwości precyzyjnego kontrolowania polimeryzacji, technika ATRP umożliwia syntezę oraz modyfikację materiałów o unikalnych właściwościach, które następnie mogą być dostosowane do specyficznych potrzeb aplikacyjnych. Obserwując regularny wzrost liczby prac naukowych opisujących nowe odmiany ATRP i jej zastosowania praktyczne, można jednoznacznie stwierdzić, iż technika ta przyczynia się do rozwoju nowoczesnych technologii, oferując narzędzia do projektowania materiałów o wysokiej funkcjonalności i szerokim spektrum zastosowań.

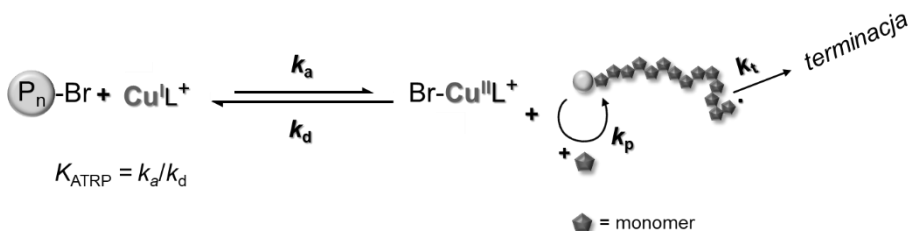
1. PODSTAWY WYBRANYCH METOD POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ Z ODWRACALNĄ DEZAKTYWACJĄ

1.1. POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z PRZENIESIENIEM ATOMU (ATRP)

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) to jedna z głównych technik syntezy precyzyjnie zdefiniowanych polimerów [1] stanowiąca formę odwracalnie dezaktywowanej polimeryzacji. Mechanizm ATRP oparty jest na procesie odwracalnego transferu atomu określanego dezaktywacją, która zachodzi pomiędzy łańcuchami polimerowymi zdolnymi do propagacji (formy aktywne), a łańcuchami w formie „uśpionej” (postać nieaktywna). W wyniku odwracalnej dezaktywacji centrów aktywnych, następuje ustalenie dynamicznej równowagi pomiędzy wspomnianymi formami aktywnymi i nieaktywnymi. W rezultacie wszystkie makrocząsteczki obecne w układzie uczestniczą w procesie wzrostu łańcucha polimerowego, jednakże w danym momencie w syntezie biorą udział tylko

indywidua określane jako formy aktywne. Jako następstwo powyższego obserwowane jest kontrolowanie stężenia makrorodników, a w konsekwencji ograniczenie udziału reakcji zakończenia łańcucha i umożliwienie syntezy związków wielkocząsteczkowych o zdefiniowanej strukturze [2, 3].

Mechanizm katalityczny ATRP polega na odwracalnym procesie redoks uwzględniającym wewnątrzferowe przeniesienie elektronu, gdzie atom fluorowca jest odwracalnie przenoszony z nieaktywnego centrum polimeryzacji ($P_n\text{-Br}$) do kompleksu metalu przejściowego $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^+$ (gdzie: L jest zwykle ligandem aminowym). W wyniku tego powstają propagujące rodniki (P_n^{\cdot}) oraz dezaktywator, czyli kompleks metalu na wyższym stopniu utlenienia ($\text{Br-Cu}^{\text{II}}\text{L}^+$) [4]. Proces wzrostu łańcucha polimerowego trwa, dopóki aktywne miejsca nie zostaną dezaktywowane przez $\text{Br-Cu}^{\text{II}}\text{L}^+$, tworząc nieaktywne centra polimeryzacji (wydłużone łańcuchy polimeru zakończone fluorowcem, czyli forma „uśpiona”), jednocześnie regenerując aktywator ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^+$). Stała szybkości aktywacji uśpionych centrów polimeryzacji jest zazwyczaj znacznie mniejsza niż stała szybkości dezaktywacji rodników ($k_a \ll k_d$). W związku z tym równowaga ATRP jest przesunięta w kierunku rodników w formie uśpionej, a niskie stężenie propagujących rodników (10^{-7} do 10^{-9} M) ogranicza reakcje zakończenia łańcucha, które zwykle obejmują mniej niż 10% wszystkich rosnących łańcuchów [5].



Rysunek 1. Schemat mechanizmu polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu [6].

Figure 1. Scheme of the atom transfer radical polymerization mechanism [6].

1.2 POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z PRZENIESIENIEM ATOMU Z (RE)GENERACJĄ AKTYWATORA

Konieczność stosowania wysokich stężeń kompleksu katalitycznego miedzi była identyfikowana jako jedno z jej głównych ograniczeń techniki ATRP, gdyż przekładała się na konieczność wdrożenia czasochłonnej i kosztownej procedury oczyszczania produktu końcowego. Z tego względu, wraz z postępem badań, w celu zmniejszenia ilości stosowanego katalizatora opracowano kilka odmian ATRP

poprzez wprowadzenie dodatkowego cyklu redoks wykorzystując wewnętrzny (chemiczny) lub zewnętrzny czynnik redukujący pozwalający na regenerację aktywatora. Obecnie, najczęściej stosowanymi czynnikami umożliwiającymi regenerację kompleksu katalitycznego na niższym stopniu utlenienia są: prąd elektryczny w elektrochemicznie kontrolowanej ATRP (*e*ATRP i *se*ATRP) [7, 8], światło w fotoindukowanej ATRP (foto-ATRP) [9] oraz ultradźwięki (sono-ATRP i mechano-ATRP) [10, 11]. W przypadku chemicznych czynników redukujących, metaliczna miedź (Cu^0) jest jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań w ATRP, gdzie aktywator regenerowany jest w wyniku przeniesienia elektronu i aktywacji pomocniczej (SARA) [12]. Odmiana polimeryzacji rodnikowej, w której aktywator regenerowany jest w wyniku przeniesienia elektronu z dodatkowo wprowadzonego czynnika redukującego (ARGET ATRP) wykorzystuje kwas askorbinowy (AsAc) [13], 2-etyloheksanian cyny(II) ($\text{Sn}(\text{EH})_2$) [14], glukozę [15] lub na przykład metaliczne srebro (Ag^0) w roli reduktora [16]. Wprowadzenie cyklu regenerującego katalizator pozwoliło na obniżenie jego stężenia nawet do poziomu części bilionowych (ppb). Co więcej, rozwijana dynamicznie w ostatnich latach metoda ATRP bez udziału katalizatora metalicznego (metal-free ATRP) zapewnia regenerację kompleksu katalitycznego poprzez wykorzystanie fotokatalizatora oraz światła o odpowiedniej długości fali, ogranicza konieczność stosowania związków kompleksowych miedzi [17, 18].

1.3 POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z PRZENIESIENIEM ATOMU INICJOWANA Z POWIERZCHNI

Powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (SI-ATRP) to technika służąca do funkcjonalizacji powierzchni zawierających kowalencyjnie przyłączony inicjator ATRP. Niewątpliwą zaletą techniki SI-ATRP jest możliwość jej stosowania do szerokiego spektrum materiałów o różnorodnej geometrii. SI-ATRP z powodzeniem wykorzystano nie tylko do modyfikacji powierzchni płaskich, ale również materiałów nanoporowatych, nanocząstek czy też powierzchni cylindrycznych [19, 20]. Ze względu na mechanizm przeprowadzanej modyfikacji, najczęściej wskazuje się trzy powszechnie stosowane koncepcje SI-ATRP umożliwiające syntezę materiałów hybrydowych.

Pierwsza z metod, określana jako „szczepienie z” (ang. *grafting from*) wykorzystuje obecność kowalencyjnie przyłączonego inicjatora ATRP tworzącego na powierzchni modyfikowanego substratu jednorodną monowarstwę. Największą zaletą wspomnianej koncepcji jest możliwość dostrajania gęstości szczepienia polimerów na powierzchni oraz projektowania ich architektury [21].

Przeciwnie, w przypadku „szczepienia na” (ang. *grafting onto*), przygotowane wcześniej łańcuchy polimerowe (zawierające przy jednym z końców wbudowaną grupę funkcyjną) mogą zostać przyłączone do podłoża posiadającego dostępne grupy chemiczne ulegające selektywnej reakcji skutkującej wytworzeniem wiązania kowalencyjnego pomiędzy modyfikowanym substratem a makrocząsteczką. Biorąc pod uwagę efekt zawady sterycznej oraz powolną dyfuzję łańcuchów polimerowych do powierzchni modyfikowanego substratu zastosowanie niniejszej koncepcji nie jest tak powszechne jak w przypadku metodologii „grafting from” [22].

Trzecia koncepcja – nazywana „szczepieniem przez” (ang. *grafting through*) – wymaga uprzedniej modyfikacji podłoża poprzez przyłączenie pojedynczych jednostek monomeru, które następnie mogą zostać spolimeryzowane. Uzyskany w wyniku prefunkcjonalizacji makromonomer zostaje wbudowany w łańcuch makrocząsteczki powstającej w efekcie polimeryzacji niskocząsteczkowego monomeru. Za sprawą techniki „szczepienia przez” możliwe jest uzyskanie materiałów hybrydowych z wykorzystaniem różnorodnych makromonomerów, które mogą być między innymi związkami nieorganicznymi, jak również związkami pochodzenia naturalnego [23, 24].

2. RODZAJE MATERIAŁÓW ORGANICZNYCH I NIEORGANICZNYCH MODYFIKOWANYCH POWIERZCHNIOWO

Materiały hybrydowe składają się z dwóch lub większej ilości różnych podjednostek połączonych na poziomie molekularnym, zazwyczaj za pomocą wiązań kowalencyjnych. Typowe układy hybrydowe powstają przez przyłączenie związków organicznych do substratu nieorganicznego lub polimerów otrzymanych w sposób syntetyczny do substratów naturalnych. Do materiałów hybrydowych zaliczamy również kopolimery blokowe, w których poszczególne bloki uzyskano za pomocą odmiennych metod polimeryzacji [25-28]. Funkcjonalne materiały hybrydowe to dynamicznie rozwijająca się grupa innowacyjnych makrocząsteczek projektowanych na poziomie molekularnym [29]. Znaczący postęp w tej dziedzinie osiągnięto dzięki zastosowaniu powierzchniowo inicjowanych technik polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (SI-RDRP), w tym technik ATRP, które stanowią precyzyjne narzędzie do syntezy organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych. Łańcuchy polimerowe otrzymane metodą powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją mogą reagować na czynniki zewnętrzne, nadawać materiałom pożądane właściwości mechaniczne oraz odpowiadać za ich funkcjonalność [30].

2.1. MODYFIKACJE MATERIAŁÓW NIEORGANICZNYCH

W kontekście modyfikacji materiałów nieorganicznych z wykorzystaniem technik ATRP – niewątpliwie wiodącą rolę pośród funkcjonalizowanych powierzchni płaskich odgrywają płytki krzemowe. Ich gładka powierzchnia, możliwość łatwego przyłączenia inicjatora ATRP oraz inertywność względem rozpuszczalników organicznych sprawiają, że płytki krzemowe często wykorzystywane są jako układ modelowy stosowany do analizy przebiegu polimeryzacji z powierzchni [31, 32]. Co więcej, podłoże krzemowe umożliwia implementację różnorodnych technik analitycznych mających na celu charakterystykę struktury oraz właściwości łańcuchów polimerowych przyłączonych do modyfikowanego substratu [33-35].

Pomimo wyzwań związanych z modyfikacją powierzchni porowatych oraz takich o ziarnistej strukturze, dynamiczny rozwój technik powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją umożliwił modyfikację m. in. powierzchni mezoporowatej krzemionki oraz szkła [36, 37]. Metody powierzchniowo inicjowanej RDRP wykorzystano również tworząc powłoki na powierzchniach stali nierdzewnej [38] czy stopów tytanu [39]. Kolejnym przykładem powierzchni nieorganicznej modyfikowanej za pomocą techniki SI-ATRP jest powierzchnia włókna szklanego (GF), powszechnie znanego jako dodatek wzmacniający przy produkcji materiałów kompozytowych [40]. Zasadniczo przeprowadzenie polimeryzacji inicjowanej przy powierzchni substratu o skomplikowanej krzywiznie i ograniczonej przestrzeni jest trudne ze względu na przeszkody steryczne i utrudnioną dyfuzję masy, niemniej jednak SI-ATRP z zastosowaniem inicjatorów do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR) umożliwiła już z powodzeniem przeprowadzenie kontrolowanej syntezy m. in. szczotek poli(metakrylanu glicydyłu) (PGMA) szczepionych z powierzchni włókien szklanych [41].

Warto podkreślić, iż w ostatnim dziesięcioleciu znacząca część prac naukowych została ukierunkowana na opracowanie przyjaznych środowisku i efektywnych procedur funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek metalicznych, wykorzystując w tym celu wspomniane techniki ATRP. Do najczęściej modyfikowanych rodzajów nanocząstek zalicza się nanocząstki złota [42], krzemu [20] i żelaza [43]. Niemniej jednak istnieją również prace potwierdzające możliwość zastosowania technik RDRP do syntezy szczotek polimerowych z powierzchni tlenku cynku [44] oraz tlenku tytanu [45]. Rozwój metodologii oraz opracowanie nowych technik syntetycznych dla organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych o strukturze rdzeń-powłoka (ang. *core-shell*) stanowi kluczowy aspekt w rozwoju innowacyjnych materiałów odpowiadających na potrzeby współczesnej nanotechnologii czy biomedycyny. Opracowanie nowej metodologii uwzględniającej precyzyjną kontrolę

struktury oraz właściwości syntezowanych materiałów hybrydowych pozwala na otrzymanie materiałów o lepszej biokompatybilności czy też unikalnych cechach jak zdolność do selektywnej absorpcji bądź emisji światła. W obszarze nanotechnologii materiały o strukturze rdzeń-powłoka z powodzeniem mogą być zastosowane w układach scalonych urządzeń mikroelektronicznych czy też jako selektywne membrany separacyjne stosowane w celu oczyszczania ścieków i ochrony środowiska. Z kolei w biomedycynie układy hybrydowe stanowią elementy urządzeń medycznych, narzędzi diagnostycznych jak również mogą służyć jako nośniki leków.

2.2. MODYFIKACJE MATERIAŁÓW ORGANICZNYCH

Jednym z interesujących materiałów organicznych możliwych do modyfikowania za pomocą technik ATRP jest poli(dimetylosiloksan) (PDMS), często wykorzystywany przy produkcji aparatury i przyrządów biomedycznych [46-48]. PDMS wykazuje biokompatybilność z komórkami, a jednocześnie jest podatny na kolonizację drobnoustrojami, dlatego też do opracowania strategii ograniczających wzrost drobnoustrojów na powierzchni PDMS wykorzystać można powierzchniowo inicjowaną ATRP. Przeprowadzone w ostatnich latach prace, potwierdzają możliwości syntezy szczotek poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) bez konieczności zapewnienia atmosfery gazu obojętnego, stosując ditionian(III) sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) jako czynnik regenerujący aktywator [48]. Docelowo, aby uzyskać materiał o cechach bakteriobójczych, modyfikowany powierzchniowo PDMS poddano reakcji czwartorzędowania z użyciem halogenków alkilowych. Modyfikacje powierzchni organicznych metodą SI-ATRP z powodzeniem prowadzone są również dla membran wykonanych z poli(fluorku winylidenu) (PVDF), a stosowanych w separacji mieszanin wodno-olejowych [49]. Stosując technikę szczepienia z powierzchni membrany, w tym przypadku uzyskano hydrofilowe szczotki poli(*N*-akryloilomorfoliny) (PACMO) o wysokiej gęstości szczepienia. Niewątpliwie, do materiałów organicznych funkcjonalizowanych za pomocą technik ATRP zaliczamy również drewno, które po przyłączeniu szczotek polimerowych nadających właściwości hydrofobowe czy też antybakteryjne, stanowi atrakcyjny materiał konstrukcyjny. W tym zakresie wykorzystanie ARGET ATRP do syntezy hydrofobowych szczotek poli(akrylanu *n*-butylu) (*Pn*BA), poli(akrylanu *tert*-butylu) (*Pt*BA) i poli(metakrylanu metylu) (PMMA) skutkowało uzyskaniem hybrydowego materiału drzewno-polimerowego o niskiej zwilżalności [16]. Innym przykładem skutecznie modyfikowanych powierzchni organicznych jest nietoksyczny i biodegradowalny polilaktyd (PLA) wykazujący wysoki potencjał aplikacyjny w sektorze medycznym i przemyśle opakowaniowym. Prefunkcjonalizacja materiału i wprowadzenie atomów bromu na powierzchnię PLA umożliwiła opracowanie procedury modyfikacji folii w celu wytworzenia powie-

rzchni o charakterze przeciwdrobnoustrojowym. Przyłączenie szczotek polimerowych działającego bakteriobójczo czwartorzędowego metakrylanu amonu spowodowało, że folie PLA stały się hydrofilowe i wykazywały wzrost skuteczności przeciwdrobnoustrojowej o trzy rzędy wyższy w porównaniu do materiału niemodyfikowanego [50]. Kolejnym, termoplastycznym materiałem polimerowym poddawanym modyfikacjom z wykorzystaniem SI-ATRP jest również polieteroeteroketon (PEEK) zaliczanego do grupy materiałów implantologicznych. Hydrofilizacja powierzchni PEEK poprzez przyłączenie szczotek polimerowych może skutkować przyspieszoną mineralizacją prekursora implantu kostnego ułatwiając jego osteointegrację, co stanowi kluczowy aspekt rozwoju materiałów implantologicznych stosowanych w ortopedii oraz dentyście [51].

3. NOWOCZESNE KONCEPCJE SYNTEZY MATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH OTRZYMYWANYCH Z ZASTOSOWANIEM SI-ATRP

Najnowsze prace dotyczące szczepienia szczotek polimerowych z powierzchni płytek krzemowych wskazują, że wprowadzenie inicjatora pomocniczego do układu reakcyjnego (ang. *sacrificial initiator*) znacznie przyspiesza polimeryzację w stosunku do układu w którym inicjowanie następuje wyłącznie z powierzchni substratu. W wyniku przeprowadzonych prac potwierdzono, iż ilość inicjatora przytwierdzonego do podłoża płaskiego jest niewystarczająca do regeneracji odpowiedniej ilości dezaktywatora [52]. W związku z czym wprowadzenie inicjatora pomocniczego, niezwiązanego z podłożem, który uczestniczy w generowaniu postaci zdezaktywowanej kompleksu katalitycznego pozwala na wytworzenie stanu równowagi pomiędzy aktywnymi i nieaktywnymi formami polimerów. Co więcej, obecność inicjatora pomocniczego w mieszaninie reakcyjnej nie tylko pozwala na zwiększenie kontroli nad polimeryzacją, ale umożliwia również analizę kinetyki reakcji dla polimeru powstającego w roztworze oraz scharakteryzowanie go poprzez wyznaczenie liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n) [53].

Jednym z interesujących rozwiązań opracowanych w ostatnich latach, jest wykorzystanie trzeciorzędowej aminy (DMAEMA) w środowisku wodnym jako wewnętrznego czynnika redukującego kompleks katalityczny, umożliwiając tym samym syntezę związków wielkocząsteczkowych o zdefiniowanej strukturze. Na tej podstawie zaproponowano – inspirowany zasadami „zielonej chemii” – sposób polimeryzacji, w którym rolę czynnika redukującego pełni wyłącznie monomer. Dodatkowo układ reakcyjny uwzględnia wodę destylowaną jako przyjazny śro-

dowisku rozpuszczalnik, a jednocześnie w celu zwiększenia efektywności energetycznej reakcje mogą być prowadzone w temperaturze otoczenia. Nowatorski aspekt opracowanego rozwiązania zakłada nie tylko zastosowanie inertnego środowiska reakcji, ale również metody ATRP kontrolowanej czynnikami zewnętrznymi (światło niebieskie) i wewnętrznymi (cukry m. in. glukoza) z udziałem ppm ilości katalizatora [53]. Takie rozwiązanie minimalizuje ryzyko zanieczyszczenia powstających polimerów oraz upraszcza syntezę eliminując konieczność czasochłonnego i kosztownego oczyszczania produktów końcowych, co jest szczególnie istotne w przypadku syntez prowadzących do otrzymania układów wrażliwych na zmiany pH i zdolnych do uwalniania substancji biologicznie czynnych. Ostatecznie, mając na uwadze aspekty ekonomiczne i ekologiczne, protokół produkcji materiałów funkcjonalnych wrażliwych na zmiany pH optymalizowano prowadząc funkcjonalizację w wodzie, bez obecności gazu obojętnego, stosując mikrolitrowe ilości mieszaniny reakcyjnej na cm^2 modyfikowanego substratu jak również bez dodatkowego wewnętrznego oraz zewnętrznego czynnika redukującego, a jedynie w oparciu o właściwości redukujące DMAEMA [54].

Równie ciekawym rozwiązaniem stosowanym do syntezy materiałów funkcjonalnych jest opracowanie autorskiej koncepcji syntezy gradientowych szczotek polimerowych techniką dyfuzyjnie kontrolowanej SI-*se*ATRP w skali mikrolitrowej [55]. W tym przypadku nowatorski charakter opracowanego rozwiązania przejawia się w możliwości syntezy szczotek polimetakrylanów, poliakrylanów i poliakryloamidów za pomocą uproszczonego, dwuelektrodowego układu reakcyjnego, w atmosferze powietrza i z zastosowaniem zaledwie 300 ppm kompleksu katalitycznego, wpisując się tym samym w tematykę projektowania materiałów hybrydowych zgodnie z zasadami „zielonej chemii”. Podkreślić należy, że stosowanie elektrody pracującej o odpowiednim kształcie umożliwia uzyskanie dowolnego wzoru na płycie krzemowej zawierającej przyłączony inicjator, stwarzając tym samym możliwości projektowania materiałów polimerowych o szerokim spektrum specjalistycznych zastosowań przemysłowych.

W tematyce nowych metod syntezy materiałów polimerowych inspirowanych zasadami „zielonej chemii” opublikowano również prace dotyczące wykorzystania niekonwencjonalnych rozpuszczalników (rubinowego wina słodkiego, białego wina półsłodkiego, ciemnoczerwonego wina wytrawnego oraz malinowego wina domowej produkcji), jako ekologicznych i korzystnych ekonomicznie rozwiązań w syntezie wybranych poliakrylanów oraz polimetakrylanów [56]. W tym przypadku zaproponowano procedurę polimeryzacji monomerów nie mieszających się z wodą, wykorzystując przyjazną środowisku miniemulsję wytworzoną z udziałem m. in. wina wytrawnego, zawierającego

w wyniku procesu produkcyjnego dodatek antyoksydantów (kwas askorbinowy, tiosiarczany), które zgodnie z mechanizmem ATRP mogą pełnić rolę wewnętrznego czynnika redukującego [57]. Jednocześnie przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na opisanie mechanizmu podwójnie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w miniemulsji otrzymanej z wykorzystaniem wina wytrawnego. W tym przypadku, w której rolę czynnika redukującego zgodnie z koncepcją ARGET ATRP pełni kwas askorbinowy, a obecne w winie siarczyny uczestniczyły w polimeryzacji zgodnie z mechanizmem SARA ATRP.

Najnowsze doniesienia wskazują również na możliwość wykorzystania SI-ATRP do syntezy szczotek poliakrylanów i polimetakrylanów szczepionych z powierzchni polieteroeteroketonu stosując foto-ATRP oraz SARA ATRP umożliwiające prowadzenie polimeryzacji ze zmniejszonym stężeniem kompleksu katalitycznego. Modyfikacja powierzchni PEEK poprzez szczepienie biokompatybilnych makrocząsteczek, ma na celu zmniejszenie jego hydrofobowości, a w efekcie przyspieszenie procesu osteintegracji potencjalnego implantu wykonanego ze zmodyfikowanego materiału [58]. Biorąc po uwagę łatwość przeskalowania zaproponowanego rozwiązania do skali mikrolitrowej oraz możliwość implementacji opracowanej procedury w warunkach przemysłowych zaprezentowana koncepcja modyfikacji PEEK odznacza się wysokim potencjałem aplikacyjnym.

UWAGI KOŃCOWE

W ostatnich latach opracowano liczne, innowacyjne, inspirowane zasadami „zielonej chemii” koncepcje syntezy szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu i regeneracją aktywatora, pozwalające na zmniejszenie stężenia stosowanego kompleksu katalitycznego. W efekcie zrealizowanych prac eksperymentalnych powstał szereg rozwiązań pozwalających na przyjazną środowisku, kontrolowaną syntezę funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z uprzednio bromowanej powierzchni modyfikowanego substratu. Przytoczone w niniejszym opracowaniu przykłady obrazują wybrany zakres materiału inspirowany zasadami „zielonej chemii” wskazujący ścieżki syntezy materiałów hybrydowych o pożądanym właściwościach fizykochemicznych. Mając na uwadze uproszczenie procedury syntetycznej oraz ograniczenie jej toksyczności, zaproponowano szereg metod, które z powodzeniem mogą stanowić trwałą alternatywę dla obecnych rozwiązań technologicznych stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych oraz biomedycynie, przykładowo jako inteligentne systemy do uwalniania substancji aktywnych.

PODZIĘKOWANIE

Niniejsza praca powstała na zaproszenie w związku z otrzymaniem przez dr Monikę Flejszar nagrody PTChem za wyróżnioną pracę doktorską w dziedzinie chemii, obronioną w roku 2023 oraz w oparciu o dysertację doktorską pt.: „*Synteza szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją*”, która została zrealizowana pod opieką promotorską prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza.

Autorka wyraża podziękowanie dla PTChem za przyznaną nagrodę oraz dla Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP) za wsparcie finansowe w ramach programu START 2024, numer umowy: START 15/2024.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144** 15413.
- [2] K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2012, **45** 4015.
- [3] N.P. Truong, G.R. Jones, K.G.E. Bradford, D. Konkolewicz, A. Anastasaki, *Nat. Rev. Chem.*, 2021, **5** 859.
- [4] K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, 2018, **30**.
- [5] K. Matyjaszewski, Comparison and classification of controlled/living radical polymerizations, *Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society 2000.
- [6] M. Flejszar, Praca doktorska: *Synteza szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją*, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów, 2023.
- [7] P. Chmielarz, S. Park, A. Simakova, K. Matyjaszewski, *Polymer*, 2015, **60** 302.
- [8] P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A.A. Isse, A. Gennaro, A.J.D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2017, **69** 47.
- [9] S. Dadashi-Silab, M. Atilla Tasdelen, Y. Yagci, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2014, **52** 2878.
- [10] Z.H. Wang, X.C. Pan, L.C. Li, M. Fantin, J.J. Yan, Z.Y. Wang, Z.H. Wang, H.S. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2017, **50** 7940.
- [11] K. Liu, W. Zhang, L. Zong, Y. He, X. Zhang, M. Liu, G. Shi, X. Qiao, X. Pang, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13** 4884.
- [12] P. Chmielarz, P. Krys, S. Park, K. Matyjaszewski, *Polymer*, 2015, **71** 143.
- [13] K. Min, H.F. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2007, **40** 1789.
- [14] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27** 594.
- [15] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45** 4482.
- [16] A. Macior, I. Zaborniak, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, E. Ciszkowicz, K. Lecka-Szlachta, *Molecules*, 2022, **27**.
- [17] J. Wang, L. Yuan, Z. Wang, M.A. Rahman, Y. Huang, T. Zhu, R. Wang, J. Cheng, C. Wang, F. Chu, C. Tang, *Macromolecules*, 2016, **49** 7709.
- [18] I. Zaborniak, P. Chmielarz, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2022, **105** 481.
- [19] P. Chmielarz, J.J. Yan, P. Krys, Y. Wang, Z.Y. Wang, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2017, **50** 4151.
- [20] R. Yin, P. Chmielarz, I. Zaborniak, Y. Zhao, G. Szczepaniak, Z. Wang, T. Liu, Y. Wang, M. Sun, H. Wu, J. Tamsangpradit, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2022, **56** 9626.
- [21] A. Khabibullin, E. Mastan, K. Matyjaszewski, S.P. Zhu, *Surface-initiated atom transfer radical polymerization*, in: P. Vana (Ed.) *Controlled radical polymerization at and from solid surfaces*, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2016.
- [22] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization, in: R. Jordan (Ed.) *Surface-Initiated Polymerization I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.

- [23] K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern, S.G. Gaynor, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1998, **36** 823.
- [24] L.M. Foster, A.J. Worthen, E.L. Foster, J. Dong, C.M. Roach, A.E. Metaxas, C.D. Hardy, E.S. Larsen, J.A. Bollinger, T.M. Truskett, C.W. Bielawski, K.P. Johnston, *Langmuir*, 2014, **30** 10188.
- [25] M.S. Messina, K.M.M. Messina, A. Bhattacharya, H.R. Montgomery, H.D. Maynard, *Prog. Polym. Sci.*, 2020, **100** 101186.
- [26] H.-L. Su, M.-M. Yang, M. Liu, J.-W. Fu, Y.-H. Wang, M.-X. Yao, D.-H. Yang, L.-P. Wang, G. Li, *Eur. Polym. J.*, 2022, **167** 111064.
- [27] M. Olszewski, J. Jeong, G. Szczepaniak, S. Li, A. Enciso, H. Murata, S. Averick, K. Kapil, S.R. Das, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.*, 2022, **9** 1091.
- [28] Y. Li, H.-X. Ling, Y. Gao, S. Zhang, B. Yan, *ACS Appl. Mater.*, 2022, **4** 2941.
- [29] J. Yan, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2020, **100** 101180.
- [30] C.M. Hui, J. Pietrasik, M. Schmitt, C. Mahoney, J. Choi, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Chem. Mat.*, 2014, **26** 745.
- [31] K. Matyjaszewski, P.J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B.B. Luokala, T.M. Siclován, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules*, 1999, **32** 8716.
- [32] K. Matyjaszewski, H.C. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, *Langmuir*, 2007, **23** 4528.
- [33] J.K. Chen, C.Y. Hsieh, C.F. Huang, P.M. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **338** 428.
- [34] D.L. Wu, S. Rigo, S. Di Leone, A. Belluati, E.C. Constable, C.E. Housecroft, C.G. Palivan, *Nanoscale*, 2020, **12** 1551.
- [35] C. Yoshikawa, S. Hattori, C.F. Huang, H. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Mat. Chem. B*, 2021, **9** 5794.
- [36] Y. Jiang, Y. Su, L. Zhao, F. Meng, Q. Wang, C. Ding, J. Luo, J. Li, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2017, **156** 87.
- [37] A. Gruszkiewicz, M. Slowikowska, G. Grzes, A. Wojcik, J. Rokita, A. Fiocco, M. Wyrtrwal-Sarna, M. Marzec, B. Trzebicka, M. Kopec, K. Wolski, S. Zapotoczny, *Eur. Polym. J.*, 2019, **112** 817.
- [38] J.E. Friis, K. Daasbjerg, Z. Salmi, K. Shimizu, G. Subbiahdoss, A.H. Holm, O. Santos, S.U. Pedersen, R.L. Meyer, K. Kaasbjerg, J. Iruthayaraj, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2016, **8** 30616.
- [39] P. Liu, E. Domingue, D.C. Ayers, J. Song, *ACS Appl. Mater.*, 2014, **6** 7141.
- [40] H. Zhang, Y. Jiang, Q. Yu, *Macromol. React. Eng.*, 2010, **4** 251.
- [41] W.Q. Wang, P. Julaiti, G. Ye, X.M. Huo, J. Chen, *J. Chem. Eng.*, 2018, **336** 669.
- [42] W. Mao, S. Lee, J.U. Shin, H.S. Yoo, *Pharmaceutics*, 2020, **12**.
- [43] J. Yan, X. Pan, Z. Wang, Z. Lu, Y. Wang, L. Liu, J. Zhang, C. Ho, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Chem. Mat.*, 2017, **29** 4963.
- [44] B. Zhang, N.T. Hu, Y.F. Wang, Z. Wang, Y. Wang, E.S. Kong, Y.F. Zhang, *Nanomicro Lett.*, 2010, **2** 285.
- [45] C.B. Contreras, D.E. Weibel, M.C. Strumia, *J. Polym. Res.*, 2021, **28** 103.
- [46] W.Q. Yan, M. Fantin, S. Ramakrishna, N.D. Spencer, K. Matyjaszewski, E.M. Benetti, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2019, **11** 27470.
- [47] C. Andersen, L. Zverina, K. Ehtiati, E. Thormann, H. Mordhorst, S.J. Pamp, N.J. Madsen, A.E. Daugaard, *ACS Omega*, 2021, **6** 14551.
- [48] X. Yu, Y. Yang, W. Yang, X. Wang, X. Liu, F. Zhou, Y. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **610** 234.
- [49] Y. He, K. Xu, X. Feng, L. Chen, Z. Jiang, *J. Memb. Sci.*, 2021, **637** 119644.
- [50] P.P. Kalelkar, Z. Geng, B. Cox, M.G. Finn, D.M. Collard, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2022, **211** 112242.
- [51] J. Knaus, D. Schaffarczyk, H. Colfen, *Macromol. Biosci.*, 2020, **20** 13.
- [52] M. Flejszar, P. Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, S. Zapotoczny, *Materials*, 2020, **13**.
- [53] M. Flejszar, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, *Polymer*, 2021, **228** 123905.
- [54] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, M. Wyrtrwal-Sarna, M. Oszejca, *Polymer*, 2022, **257** 125268.
- [55] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P. Chmielarz, K. Wolski, A.A. Isse, A. Gennaro, M. Wyrtrwal-Sarna, M. Oszejca, *Polymer*, 2022, **255** 125098.
- [56] K. Ślusarczyk, M. Flejszar, P. Chmielarz, *Green Chem.*, 2023, **25** 522.
- [57] M. Flejszar, P. Chmielarz, M. Oszejca, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, **140** e53367.
- [58] M. Flejszar, P. Chmielarz, M. Gießl, K. Wolski, J. Smenda, S. Zapotoczny, H. Cölfen, *Polymer*, 2022, **242** 124587.

