

dotąd nauka nie mogła sobie pozwolić z braku odpowiednich struktur chemicznych. Co więcej, niektóre z metod otrzymywania NWs są dostatecznie wydajne, by można je było stosować na szeroką skalę przemysłową. Dzięki swojej strukturze 1D nanodrutę są przedmiotem badań, mających poskutkować zastosowaniem w urządzeniach biomedycznych. Choć ciągle istnieją w cieniu nanorurek, budzą coraz większe zainteresowanie naukowców, obiecując wiele innowacyjnych zastosowań, ograniczonych jedynie przez ludzką wyobraźnię.

Literatura

- [1] Zwiller V., Akopian N., van Weert M., van Kouwen M., Perinetti U., Kouwenhoven L., Algra R., Gomez Rivas J., Bakkers E., Patriarche G., Liu L., Harmand J.C., Kobayashi Y., Motohisa J., 2008, Optics with single nanowires, *C. R. Phys.*, 9, 804-815.
- [2] Żelichowska K., *Nanotechnologia w chemii i medycynie*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014.
- [3] Tang X., Tsuji M., *Syntheses of Silver Nanowires in Liquid Phase*, w: *Nanowires Science and Technology*, Lupu N. (red.), IN-TECH, Croatia, 2010.
- [4] Kline T.R., Tian M., Wang J., Sen A., Chan M.W., Mallouk T.E., 2006, Template-Grown Metal Nanowires, *Inorg. Chem.*, 45, 7555-7565.
- [5] Hu L., Kim H.S., Lee J.Y., Peumans P., Cui Y., 2010, Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowires Electrodes, *ASC Nano*, 4, 2955-2963.
- [6] Coskun S., Aksoy B., Unalan H.E., 2011, Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study, *Cryst. Growth Des.*, 11, 4963-4969.
- [7] Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S., 2007,

Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.*, 311, 417-424.

- [8] Jiu J., Sugauma K., 2016, *Metallic Nanowires and Their Application*, *IEEE T. Comp. Pack. Man.*, 6, 1733-1751.
- [9] Song Y.J., Chen J., Wu J.Y., Zhang T., 2014, Applications of Silver Nanowires on Transparent Conducting Film and Electrode of Electrochemical Capacitor, *J. Nanomater.*, ID 193201.
- [10] van de Groep J., Spinelli P., Polman A., 2012, Transparent Conducting Silver Nanowire Networks, *Nano Lett.*, 12, 3138-3144.
- [11] Zeng X.Y., Zhang Q.K., Yu R.M., Lu C.Z., 2010, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer, *Adv. Mater.*, 22, 4484-4488.
- [12] Li J., Cho S.M., Chae H., 2012, Electro Spray Deposition of Silver Nanowire Films for Transparent Electrode, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 5981-5985.
- [13] Cho S., Kang S., Pandya A., Shanker R., Khan Z., Lee Y., Park J., Craig S.L., Ko H., 2017, Large-Area Cross-Aligned Silver Nanowire Electrodes for Flexible, Transparent and Force-Sensitive Mechanochromic Touch Screens, *ACS Nano*, 11, 4346-4357.
- [14] Langley D.P., Lagrange M., Giusti G., Bréchet Y., Nguyen N.D., Bellet D., 2014, Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance, *Nanoscale*, 6, 13535-13543.
- [15] Johnson D., Plastic OLEDs Just Got a Bump from Silver Nanowires, <https://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/plastic-oleds-just-got-abump-from-silver-nanowires>, 24.08.2013.
- [16] Wadler D., Nanowire Batteries: The Next Step in Battery Evolution, <https://www.allaboutcircuits.com/news/nanowire-batteries-the-next-step-in-battery-evolution/>, 11.05.2016.
- [17] Jin J., Lee J., Jeong S., Yang S.C., Ko J.H., Im H.G., Baek S.W., Lee J.Y., Bae B.S., 2013, High-performance hybrid plastic films: a robust electrode platform for thin-film optoelectronics, *Energy Environ. Sci.*, 6, 1811-1817. ●

Monika Żygo, Gabriela Gaj, Sylwia Wróbel

monika.zygo@edu.p.lodz.pl

Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

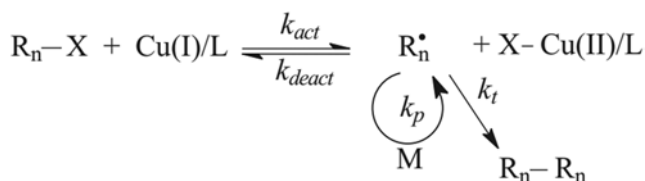
Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu jako narzędzie do syntezy zaawansowanych materiałów

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP, *ang. atom transfer radical polymerization*) należy do grupy polimeryzacji rodnikowych z odwracalną dezaktywacją (RDRP, *ang. reversible deactivation radical polymerization*). Składa się z następujących etapów: inicjacji, propagacji i znacznie ograniczonego etapu terminacji. Etap inicjacji jest

bardzo szybki, jego szybkość jest znacznie większa od szybkości etapu propagacji ($R_i \gg R_p$). Umożliwia to generowanie wszystkich łańcuchów w początkowym etapie inicjacji. Tak jak we wszystkich innych mechanizmach RDRP czas życia pojedynczego łańcucha w ATRP jest znacznie wydłużony (nawet do kilku godzin), w porównaniu z tradycyjną poli-



meryzacją wolnorodnikową, gdzie czas ten wynosi około 1 sekundy. Wynika to z ustalonego stanu równowagi między formą aktywną, którą jest rodnik, a formą uśpioną, która jest zdolna do wzbudzenia [1, 2]. Schematycznie mechanizm ATRP został przedstawiony na rys.1.



Rys. 1. Schemat polimeryzacji ATRP

W polimeryzacji ATRP układ inicjujący złożony jest z halogenu alkilowego (R_n-X) i kompleksu metalu przejściowego na niższym stopniu utlenienia, którym zazwyczaj jest chlorek lub bromek miedzi(I) (np. $Cu(I)$ -ligand (L)). Jako ligandy (L) w kompleksie występują wielofunkcyjne pochodne amin i pirydyn. Metal przejściowy na niższym stopniu utlenienia pełni rolę aktywatora reagującego ze stałą szybkości reakcji aktywacji k_{act} z rosnącymi łańcuchami polimeru (R_n) zakończonymi atomem fluorowca (X), czyli z R_n-X . Atom chlorowca (X) zostaje przeniesiony do kompleksu katalizatora, czemu towarzyszy zwiększenie stopnia utlenienia metalu o jeden. W wyniku reakcji tworzy się kompleks $X-Cu(II)/L$ (dezaktywator) i aktywny rodnik R_n^* . Rodnik może dalej ulegać propagacji, przyłączając monomer (M) ze stałą szybkości k_p , która jest zależna od rodzaju monomeru. Może też zostać dezaktywowany w reakcji z $X-Cu(II)/L$ ze stałą szybkości k_{deact} i przejść w stan uśpionia, w wyniku czego odtwarza się $Cu(I)-L$ i wydłuża łańcuch polimeru zakończony fluorowcem. Rodniki mogą również ulegać terminacji na drodze rekombinacji ze stałą szybkości k_t . Towarzyszy temu kumulowanie dezaktywatora. Proces aktywacji/dezaktywacji łańcucha ulega wielokrotnemu powtarzaniu, a krotność tego procesu jest uzależniona od aktywności i stężenia użytego katalizatora oraz monomeru. Równowaga reakcji jest przesunięta w kierunku formy uśpioniej, dzięki czemu wzrost pojedynczego łańcucha jest powolny i stopniowy. W rezultacie możliwa jest kontrola długości łańcucha, czyli ciężaru cząsteczkowego polimeru (MW) oraz jego rozrzutu, a także jego składu, architektury pojedynczego łańcucha oraz jego funkcyjności [1, 2].

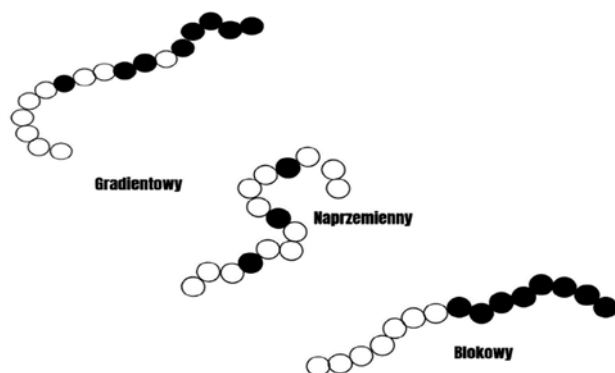
Precyzyjna kontrola nad składem polimeru, architekturą łańcucha i jego funkcyjnością umożliwia syntezę dobrze zdefiniowanych polimerów liniowych, jak również polimerów rozgałęzionych, w tym o architekturze gwiazd czy też gęsto szczepionych szczołek polimerowych. Poprzez wykorzysta-

nie ATRP można także otrzymać nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe oraz biokoniugaty [3].

Bardzo ciekawą z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego grupą materiałów są różnego typu liniowe kopolimery, na przykład gradientowe, blokowe i periodyczne (rys. 2). Otrzymanie dobrze zdefiniowanych kopolimerów blokowych wymaga spełnienia dwóch warunków, mianowicie skutecznej inicjacji oraz zachowania funkcyjności końca łańcucha, czyli tzw. „żyjącego” charakteru łańcucha [3]. Dodatkowym narzędziem wykorzystywanym w ATRP jest wymiana atomu halogenu zapewniająca wyjątkowo skuteczne przedłużenie łańcucha [4]. Możliwa jest również synteza kopolimerów składających się z bloków, otrzymanych na drodze polimeryzacji według różnych mechanizmów, gdyż reakcje te nie zakłócają się wzajemnie i są kontrolowane niezależnie przez różne katalizatory. Na przykład ATRP może być przeprowadzona równocześnie na przykład z metatyczną polimeryzacją z otwarciem pierścienia (ROMP, *ang. ring-opening metathesis polymerization*) [5] lub anionową polimeryzacją z otwarciem pierścienia (AROP, *ang. anionic ring-opening polymerization*) [6].

Kopolimery blokowe znajdują zastosowanie jako termoplastyczne elastomery, systemy dostarczania leków, powłoki, materiały uszczelniające, matryce czy membrany [7].

Kopolimery gradientowe otrzymywane są poprzez spontaniczną kopolimeryzację, opierając się na różnicy reaktywności użytych komonomerów lub w sposób kontrolowany

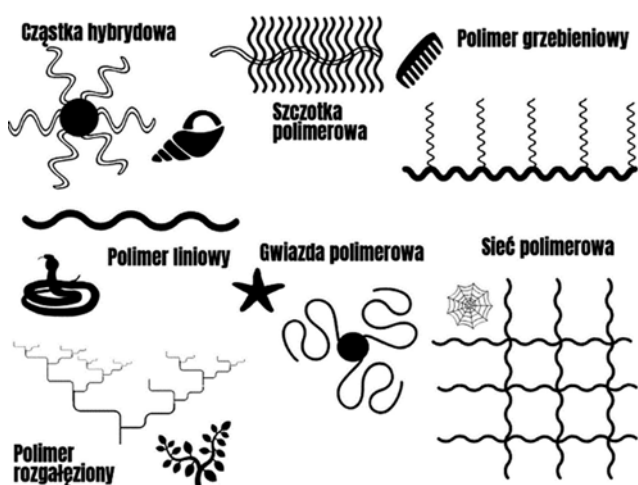


Rys. 2. Przykładowe struktury kopolimerów

poprzez ciągłe dodawanie do mieszaniny reakcyjnej jednego z monomerów. Ten typ kopolimerów, ze względu na swoje właściwości może być wykorzystywany np. w materiałach dźwiękochłonnych i antywibracyjnych, surfaktantach oraz blendach polimerowych [3]. Za pomocą ATRP możliwe jest także otrzymywanie kopolimerów periodycznych, do syntezy których stosuje się komonomery silnie elektronokceptorowe oraz silnie elektronodonorowe [8]. Alternatywnie mogą być one syntezowane poprzez polimeryzacje

sekwencyjne lub cyklopolimeryzacje, jednakże skutkuje to niską masą cząsteczkową (MW) oraz szerokim rozrzutem mas cząsteczkowych (\bar{M}) [9].

Polimery o nieliniowej architekturze łańcucha stanowią bardzo liczną grupę materiałów otrzymywanych przez ATRP. Zróżnicowana topologia (architektura) pojedynczego łańcucha może być generowana na etapie syntezy polimeru poprzez zmianę ilości grup funkcyjnych przypadających na jedną cząsteczkę inicjatora. Przy jedno – lub dwufunkcyjnych związkach otrzymywane są polimery liniowe, rosnące odpowiednio w jednym lub w dwóch kierunkach, przy czym w drugim przypadku łatwiej uzyskać polimer o wyższej MW. Zastosowanie inicjatorów wielofunkcyjnych prowadzi do otrzymania struktur nieliniowych, takich jak kopolimerów szczepionych czy gwiazdzistych (rys. 3). Jednym z przykładów kopolimerów szczepionych są tzw. szczotki polimerowe. Są to układy, w których do łańcucha stanowiącego szkielet główny przyłączone są z dużą gęstością łańcuchy innego polimeru, pełniące rolę łańcuchów bocznych. Otrzymanie ich jest możliwe na trzy sposoby: na drodze „szczepienia z” substratu (*ang. grafting-from*), które jest wykorzystywane najczęściej; „szczepienia do” substratu (*ang. grafting-onto*) oraz „szczepienia przez” grupy zdolne do polimeryzacji (*ang. grafting-through*) [3]. Oprócz szczotek o jednolitej gęstości łańcuchów bocznych wzdłuż szkieletu głównego można otrzymywać struktury gradientowe, typu core-shell, gwiazdziste, cykliczne, zawierające w swojej budowie szczotki [10, 11]. W ich strukturę często wpisuje się dodatkowe grupy funkcyjne na przykład grupy wrażliwe na pH, światło lub temperaturę [12]. Szczotki o odpowiedniej budowie chemicznej mogą wykazywać zdolność do samoorganizacji w układy o zróżnicowanej morfologii. Spektrum ich zastosowań jest szerokie, na przykład matryce, organiczne nanorurki, nanosieci [13], czy supermiękkie elastomery [14].



Rys. 3. Architektura łańcucha

Funkcyjność polimerów, tj. ilość grup funkcyjnych, które mogą znajdować się wzdłuż bądź na końcu łańcucha, jest także istotnym parametrem definiującym ich właściwości. Do syntezy dobrze zdefiniowanych polimerów zawierających wybrane grupy funkcyjne wykorzystać można trzy strategie, a mianowicie poprzez wykorzystanie funkcjonalnego inicjatora w syntezie ATRP, przez bezpośrednią polimeryzację funkcjonalnych monomerów lub poprzez wymianę grup końcowych łańcucha [15]. Inicjatory lub monomery użyte do wprowadzenia określonych grup funkcyjnych w strukturę łańcucha mogą być odpowiedzialne za hydrofilowość/hydrofobowość lub polarność polimeru oraz elastyczność otrzymanego materiału. Są one niezwykle istotne w kontekście potencjalnych zastosowań polimerów. Przykładowo, za pomocą inicjatorów zawierających grupy biodegradowalne można otrzymać materiały szeroko wykorzystywane w biomedycynie [16, 17].

Stopień rozgałęzienia łańcucha polimerowego można zwiększyć poprzez dodatek tzw. inimerów, czyli związków, które pełnią jednocześnie funkcję monomeru i inicjatora. Na drodze ATRP monomerów metakrylowych lub akrylowych z inicjatorami haloestrowymi zsyntezowano homopolimery, których stopień rozgałęzienia wynosił nawet 50%, w zależności od warunków reakcji i struktury monomeru. Rozgałęzione polimery są również otrzymywane przez kopolimeryzację z monomerami diwinyłowymi [18]. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu pozwala na uzyskanie biodegradowalnych hiper-rozgałęzionych polimerów, poprzez wprowadzenie biodegradowalnego czynnika łączącego pomiędzy inicjatorem ATRP a grupą winylową [19].

Innymi często stosowanymi materiałami są żełe polimerowe. W przeciwieństwie do klasycznej polimeryzacji rodnikowej, gdzie występuje problem z żelowaniem przy małej konwersji monomeru do polimeru, prowadzący do uzyskania niejednorodnej sieci, w przypadku ATRP punkt żelowania i tworzenie sieci można precyzyjnie kontrolować [20]. Punkt żelowania zależy nie tylko od początkowej stechiometrii reagentów, ale także od funkcyjności i reaktywności czynnika sieciującego, jak i od momentu jego dodania do mieszaniny reakcyjnej. Na przykład, jeśli związek diwinyłowy jest dodany na końcu polimeryzacji, tworzą się struktury gwiazdziste, natomiast jeśli jest dodany na początku reakcji i w dużym stopniu rozcieńczenia, to powstają cząstki, które mogą pełnić rolę wielofunkcyjnego jądra, z którego można zsyntezować ramiona gwiazdy [21].

Nanożele są szczególną grupą materiałów usieciowanych, otrzymywanych z wykorzystaniem ATRP. Mogą być one syntezowane poprzez usieciowanie polimeru na poziomie



pojedynczych łańcuchów zdyspergowanych w odpowiednim medium, na przykład za pomocą biodegradowalnego czynnika sieciującego. Biodegradowalność czynnika sieciującego umożliwia rozpad nanożelu do krótkich łańcuchów i w konsekwencji uwolnienie jego zawartości, jeśli była taka uprzednio wprowadzona. Takie nanożele mają potencjalne zastosowania m.in. w systemach dostarczania leków do organizmu [22].

ATRP okazało się również bardzo użytecznym narzędziem w syntezie materiałów hybrydowych. Do syntezy tego typu materiałów bardzo często używa się polimeryzacji rodnikowej inicjowanej z powierzchni ATRP (SI-ATRP, *ang. surface-initiated ATRP*). SI-ATRP poprzedzone jest etapem przyłączenia inicjatora ATRP do powierzchni, z której ma być otrzymany polimer. Procesy polimeryzacji prowadzi się z powierzchni o zróżnicowanej geometrii, tj. z powierzchni wklęsłej, wypukłej lub płaskiej. Charakter chemiczny, rodzaj grup funkcyjnych występujących na powierzchni modyfikowanej cząstki definiuje sposób nanoszenia inicjatora. Na przykład do modyfikacji krzemionki lub utlenionych powierzchni krzemowych wykorzystuje się chlorosilany lub alkoksylany, do których następnie przyłącza się inicjator ATRP. W przypadku cząstek złota stosuje się inicjatory zawierające w swej strukturze grupy tiolowe i disiarczkowe, zaś dla cząstek tlenku żelaza – karboksylany czy fosfoniany [3]. Gęstość szczepienia może osiągnąć wartość 1 łańcucha/nm². Tak gęsto szczepione łańcuchy polimerowe przyjmują konformację wyprostowanych łańcuchów, co powoduje, że w pewnym zakresie gęstości i długości łańcuchów, nie mają możliwości tworzenia splątania [23]. W rezultacie generowane są bardzo ciekawe właściwości takich układów.

Synteza materiałów hybrydowych jest dużym wyzwaniem, głównie ze względu na fakt dużego lokalnego stężenia inicjatora na powierzchni. Zachodzące bowiem nawet w niewielkim stopniu reakcje terminacji mogą prowadzić do utworzenia makroskopowego żelu. Zapobiega się temu poprzez przeprowadzenie reakcji na przykład przy dużych rozcieńczeniach, w miniemulsji [24] lub pod wysokim ciśnieniem [25]. Zaletą materiałów hybrydowych otrzymanych na drodze ATRP jest to, iż mogą synergicznie łączyć właściwości ich organicznych i nieorganicznych składników, a ponadto mogą wykazywać nowe, unikatowe cechy. Wykazano, iż szczotki polimerowe szczepione z płaskich powierzchni mają nadzwyczajne właściwości tribologiczne [26, 27]. Ponadto mogą zmieniać charakter z hydrofilowego na hydrofobowy, dzięki czemu znajdują zastosowanie jako powierzchnie samoczyszczące. Odpowiedni dobór ciężaru cząsteczkowego szczepionych łańcuchów na powierzch-

niach sferycznych umożliwia przekroczenie granicy splątania, w wyniku czego zmieniają się właściwości mechaniczne tych materiałów [28]. Nieflamliwe, jednoskładnikowe materiały hybrydowe mogą tworzyć wysoce uporządkowane struktury, dając elastyczne, opalizujące materiały, które znajdują zastosowanie jako farby fotoniczne [29]. Dodatkowo, cząstki hybrydowe mają potencjalne zastosowania w takich dziedzinach jak np.: optyka, elektronika, mechanika, jonika, biologia, medycyna, w celu wytworzenia np. membran, funkcjonalnych powłok, ogniw solarnych i paliwowych, katalizatorów, sensorów [3].

Inną bardzo energicznie rozwijającą się grupą materiałów, otrzymanych na drodze ATRP, są biokoniugaty. Zawierają one w swej budowie cząsteczki biologiczne, takie jak np. białka, kwasy nukleinowe czy węglowodany oraz łańcuchy organicznych polimerów [30-32]. Biokoniugaty mogą być otrzymywane z wykorzystaniem kilku strategii, bazujących na polimeryzacji ATRP, takich jak na przykład: synteza polimeru zawierającego grupy funkcyjne zdolne do wiązania się z produktem naturalnym, a następnie przeprowadzenie reakcji sprzęgania [33]; modyfikacja produktu naturalnego inicjatorem ATRP, a następnie polimeryzacja ATRP wybranego monomeru [34]; modyfikacja grupy końcowej ATRP, w sposób umożliwiający syntezę produktu naturalnego [35].

W reakcjach sprzęgania polimerów z białkami bardzo często wykorzystuje się reakcje zaliczane do tzw. chemii „click”. Są to reakcje, które biegną z dużą wydajnością, w stosunkowo łagodnych warunkach, jak na przykład reakcje łańcuchów polimerowych zakończonych N-maleimidem z grupą SH-cysteiny w białkach [31]. Inne podejście do syntezy tego typu hybryd polega na cykloaddycji azydku lub alkinu (AAC, *ang. azide/alkyne cycloaddition*). Istnieje również możliwość prowadzenia polimeryzacji ATRP z udziałem kwasów nukleinowych [33]. Koniugaty białek z polimerami otrzymanymi w reakcji ATRP mogą być kompleksowane z DNA czy siRNA [36]. Struktury hybrydowe z cząsteczkami biologicznymi o kontrolowanej degradacji wytworzone w wyniku ATRP mogą być używane jako transportery leków lub genów do organizmu [37, 38].

Podsumowując należy powiedzieć, że rozwój nowoczesnych materiałów polimerowych jest możliwy głównie dzięki precyzyjnej kontroli m.in. ciężaru cząsteczkowego oraz jego rozkładu, kształtu i architektury łańcucha (np. liniowe vs. rozgałęzione, szczotki polimerowe, sieci polimerowe) oraz jego składu (homo vs. kopolimery). Niewątpliwie, układ w którym przebiega polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu można traktować jako skrzynkę z narzędziami do syntezy dobrze zdefiniowanych materiałów polimero-



wych (rys. 4). Poprzez dobór rodzaju monomeru, katalizatora, inicjatora i warunków prowadzenia reakcji można manipulować procesem tworzenia się makrocząsteczek polimerów. ATRP umożliwia „budowanie komponentów nanoświata” przypominających swoim kształtem elementy przyrody, np. gwiazda polimerowa – rozgwiazda, polimer liniowy – wąż, sieć polimerowa – pajęczyna (rys. 3, 4). Ponadto, ATRP może być z sukcesem stosowane również do otrzymywania organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych i biokoniugatów.



Rys. 4. ATRP jako skrzynka z narzędziami do syntezy dobrze zdefiniowanych materiałów polimerowych

Autorzy składają podziękowania Narodowemu Centrum Nauki w Polsce za zapewnienie wsparcia finansowego w ramach projektu POLONEZ o nr UMO-2016/23/P/ST5/02131. Projekt realizowany w ramach programu POLONEZ, który finansowany jest ze środków przeznaczonych na program finansowania badań naukowych i innowacji UE "Horyzont 2020" na podstawie umowy nr 665778 o dofinansowanie działań "Marie Skłodowska-Curie".



Literatura:

- [1] Matyjaszewski K., 2012, Atom transfer radical polymerization: From mechanisms to applications, *Isr. J. Chem.*, 52, 206-220.
- [2] Matyjaszewski K., 2012, Atom transfer radical polymerization (ATRP): Current status and future perspectives, *Macromolecules*, 45, 4015-4039.
- [3] Matyjaszewski K., Tsarevsky N. V., 2014, Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 6513-6533.
- [4] Peng C-H., Kong J., Seeliger F., Matyjaszewski K., 2011, Mechanism of halogen exchange in ATRP, *Macromolecules*, 44, 7546-7557.
- [5] Mecerreyes D., Moineau G., Dubois P., Jérôme R., Hedrick J.L., Hawker C.J., Malmström E.E., Trollsas M., 1998, Simultaneous Dual Living Polymerizations: A novel one-step approach to block and graft

copolymers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 1274-1276.

- [6] Bielawski C. W., Louie J., Grubbs R.H., 2000, Tandem catalysis: Three mechanistically distinct reactions from a single ruthenium complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12872-12873.
- [7] Bates F. S., Fredrickson G. H., 1999, Block copolymers-designer soft materials, *Phys. Today*, 52, 32-38.
- [8] Zamfir, M., Lutz, J. F., 2012, Ultra-precise insertion of functional monomers in chain-growth polymerizations, *Nat. Commun.*, 3, 1138.
- [9] Satoh, K., Ozawa S., Mizutani M., Nagai K., Kamigaito M., 2010, Sequence-regulated vinyl copolymers by metal-catalysed step-growth radical polymerization, *Nat. Commun.*, 1, 6.
- [10] Stals P. J. M., Li Y., Burdyńska J., Nicolaÿ R., Nese A., Palmans A.R.A., Meijer E.W., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., 2013, How far can we push polymer architectures?, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 11421-11424.
- [11] Lee H.-I., Matyjaszewski K., Yu S., Sheiko S.S., 2005, Molecular brushes with spontaneous gradient by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 38, 8264-8271.
- [12] Lee H.-I., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K., 2010, Stimuli-responsive molecular brushes, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 24-44.
- [13] Rzayev J., 2012, Molecular bottlebrushes: New opportunities in nanomaterials fabrication, *ACS Macro Lett.*, 1, 1146-1149.
- [14] Neugebauer D., Zhang Y., Pakula T., Sheiko S.S., Matyjaszewski K., 2003, Densely-grafted and double-grafted PEO brushes via ATRP. A route to soft elastomers, *Macromolecules*, 36, 6746-6755.
- [15] Coessens V., Pintauer T., Matyjaszewski K., 2001, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 337-377.
- [16] Bontempo D., Heredia K.L., Fish B.A., Maynard H.D., 2004, Cysteine-reactive polymers synthesized by atom transfer radical polymerization for conjugation to proteins, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15372-15373.
- [17] Qi K., Ma Q., Remsen E.E., Clark C.G., Wooley K.L., 2004, Determination of the bioavailability of biotin conjugated onto shell cross-linked (SCK) nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6599-6607.
- [18] Li Y., Armes S. P., 2005, Synthesis and chemical degradation of branched vinyl polymers prepared via ATRP: use of a cleavable disulfide-based branching agent, *Macromolecules*, 38, 8155-8162.
- [19] Tsarevsky N. V., Huang J., Matyjaszewski K., 2009, Synthesis of hyperbranched degradable polymers by atom transfer radical (Co) polymerization of inimers with ester or disulfide groups, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 47, 6839-6851.
- [20] Gao H., Li W., Matyjaszewski K., 2008, Synthesis of Polyacrylate Networks by ATRP: Parameters influencing experimental gel points, *Macromolecules*, 41, 2335-2340.
- [21] Li W., Yoon J.A., Zhong M., Matyjaszewski K., 2011, Atom transfer radical copolymerization of monomer and cross-linker under highly dilute conditions, *Macromolecules*, 44, 3270-3275.
- [22] Min K., Gao H., Yoon J.A., Wu W., Kowalewski T., Matyjaszewski K., 2009, One-pot synthesis of hairy nanoparticles by emulsion ATRP, *Macromolecules*, 42, 1597-1603.
- [23] Tsujii Y., Ohno K., Yamamoto S., Goto A., Fukuda T., 2006, Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization, *Adv. Polym.*, 197, 1-45.



[24] Bombalski L., Min K., Dong H., Tang C., Matyjaszewski K., 2007, Preparation of well-defined hybrid materials by ATRP in miniemulsion, *Macromolecules*, 40, 7429-7432.

[25] Pietrasik J., Hui C.M., Chaladaj W., Dong H., Choi J., Jurczak J., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K., 2011, Silica-polymethacrylate hybrid particles synthesized using high-pressure atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 295-301.

[26] Chen M., Briscoe W.H., Armes S.P., Klein J., 2009, Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes, *Science*, 323, 1698-1701.

[27] Kobayashi M., Terayama Y., Hosaka N., Kaido M., Suzuki A., Yamada N., Torikai N., Ishihara K., Takahara A., 2007, Friction behavior of high-density poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) brush in aqueous media, *Soft Matter*, 3, 740-746.

[28] Choi J., Hui C.M., Pietrasik J., Dong H., Matyjaszewski K., 2012, Toughening fragile matter: mechanical properties of particle solids assembled from polymer-grafted hybrid particles synthesized by ATRP, *Soft Matter*, 8, 4072-4082.

[29] Choi J., Hui C.M., Schmitt M., Pietrasik J., Margel S., Matyjaszewski K., Bockstaller M.R., 2013, Effect of polymer-graft modification on the order formation in particle assembly structures, *Langmuir*, 29, 6452-6459.

[30] Lutz J.-F., 2008, Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 46, 3459-3470.

[31] Nicolas J., Mantovani G., Haddleton D.M., 2007, Living ra-

dical polymerization as a tool for the synthesis of polymer-protein peptide bioconjugates, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1083-1111.

[32] Wallat J. D., Rose K. A., Pokorski J. K., 2014, Proteins as substrates for controlled radical polymerization, *Polym. Chem.*, 5, 1545-1558.

[33] Averick S., Paredes E., Li W., Matyjaszewski K., Das S.R., 2011, Direct DNA conjugation to star polymers for controlled reversible assemblies, *Bioconjugate Chem.*, 22, 2030-2037.

[34] Averick S., Simakova A., Park S., Konkolewicz D., Magenau A.J.D., Mehl R.A., Matyjaszewski K., 2012, ATRP under biologically relevant conditions: grafting from a protein, *ACS Macro Lett.*, 1, 6-10.

[35] Meszynska A., Badi N., Börner H.G., Lutz J.F., 2012, „Inverse” synthesis of polymer bioconjugates using soluble supports, *Chem. Commun.*, 48, 3887-3889.

[36] Cho, H. Y., Averick S.E., Paredes E., Wegner K., Averick A., Jurga S., Das S.R., Matyjaszewski K., 2013, Star Polymers with a Cationic Core Prepared by ATRP for Cellular Nucleic Acids Delivery, *Biomacromolecules*, 14, 1262-1267.

[37] Bencherif S. A., Washburn N.R., Matyjaszewski K., 2009, Synthesis by AGET ATRP of Degradable Nanogel Precursors for In Situ Formation of Nanostructured Hyaluronic Acid Hydrogel, *Biomacromolecules*, 10, 2499-2507.

[38] Loczenski Rose V., Winkler G.S., Allen S., Puri S., Mantovani G., 2013, Polymer siRNA conjugates synthesised by controlled radical polymerisation, *Eur. Polym. J.*, 49, 2861-2883.

Monika Pietrzak

monika.pietrzak@edu.p.lodz.pl

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Nanocząstki jako „nowoczesny” czynnik stresowy dla roślin

W ostatnich latach obserwuje się coraz większy rozwój nanotechnologii, zajmującej się materiałami o rozmiarach na poziomie nanometrycznym. Wielkość cząstek rzędu 10^{-9} m sprawia, że produkty w skali nano posiadają wiele unikatowych właściwości, w porównaniu do ich mikrometrycznych odpowiedników. Dużo uwagi obecnie poświęca się nanocząstkom (NPs) metali i tlenków metali, co spowodowane jest ich praktycznie nieograniczonymi możliwościami aplikacyjnymi [1].

Wśród nanocząstek najczęściej wykorzystywanych przemysłowo wymienia się nanocząstki Ag, ZnO, TiO₂ i CeO₂. Cieszą się one tak dużym zainteresowaniem, ponieważ wykorzystywane są w branży kosmetycznej, farmaceutycznej, elektronicznej, a także jako dodatki do herbicydów, paliw i żywności [2]. Dane na temat wielkości produkcji

przemysłowej poszczególnych rodzajów nanocząstek mają charakter szacunkowy. Podaje się, że w 2004 roku wyprodukowano 2 000 ton inżynierskich nanocząstek, natomiast do 2020 roku ich produkcja ma wzrosnąć nawet do 58 000 ton [3]. Coraz szersze możliwości aplikacyjne, a tym samym prognozowany wzrost produkcji nanocząstek, wzbudza obawy na temat ich niekontrolowanego przedostawania się do środowiska. Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że wielkość produkcji nanocząstek ditlenku ceru (przeznaczonych jako dodatek do paliw diesla) osiągnie w roku 2020 poziom 1255 ton. Zgodnie z przewidywaniami aż 6 % z podanej wartości zostanie uwolnionych do środowiska [4]. Elementem środowiska, stanowiącym ostateczne miejsce deponowania nanocząstek jest gleba. Nieuniknione jest zatem oddziaływanie NPs z roślinami, które mogą po-

