

# POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

## Od Redakcji

Niniejszy zeszyt „Polimerów” zawiera publikacje opracowane na podstawie referatów i wybranych komunikatów wygłoszonych podczas VIII Kongresu Technologii Chemicznej, który odbył się w Rzeszowie w sierpniu 2015 r.

Zespół Redakcyjny serdecznie dziękuje prof. dr. hab. inż. Henrykowi Galinie i prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Sobkowiakowi z Politechniki Rzeszowskiej za inicjatywę wydania tego zeszytu oraz za pomoc w jego przygotowaniu.

## Synteza poli(akrylanu butylu) metodą kontrolowanej elektrochemicznie polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu<sup>\*</sup>)

Paweł Chmielarz<sup>1), \*\*)</sup>, Andrzej Sobkowiak<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.585](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.585)

**Streszczenie:** Homopolimery poli(akrylanu butylu) syntetyzowano z wykorzystaniem elektrochemicznie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (*e*ATRP), przy mniejszym niż zwykle (50–400 ppm) stężeniu katalizatora na poziomie 10 ppm. Metodą analizy chromatograficznej (GPC) stwierdzono, że synteza poliakrylanów przebiegała zgodnie z mechanizmem ATRP. Widma <sup>1</sup>H NMR potwierdziły strukturę chemiczną zsyntetyzowanych homopolimerów.

**Słowa kluczowe:** elektrochemicznie kontrolowana ATRP, homopolimery, poli(akrylan butylu).

## Synthesis of poly(butyl acrylate) using an electrochemically mediated atom transfer radical polymerization

**Abstract:** Poly(butyl acrylate) homopolymers were prepared *via* electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (*e*ATRP) using only 10 ppm concentration of Cu(II) complex catalyst, lower than commonly reported 50–400 ppm. The results of chromatographic analysis (GPC) indicate that the formation of polyacrylates proceeded *via* ATRP mechanism. <sup>1</sup>H NMR spectra confirm the chemical structure of the synthesized homopolymers.

**Keywords:** electrochemically mediated ATRP, homopolymers, poly(butyl acrylate).

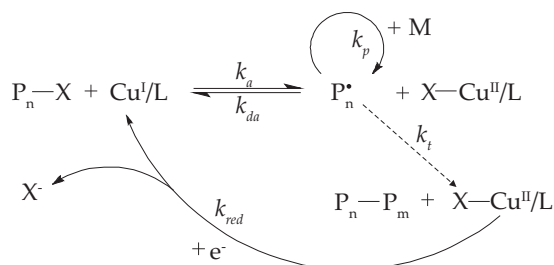
<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

<sup>\*</sup>) Materiał zawarty w artykule prezentowano podczas VIII Kongresu Technologii Chemicznej „Surowce – Energia – Materiały” w dniach 30.08–4.09.2015 r. w Rzeszowie.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [p\\_chmiel@prz.edu.pl](mailto:p_chmiel@prz.edu.pl)

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) stanowi jeden z najważniejszych sposobów syntezy różnych polimerów, ze względu na duże możliwości optymalizowania układu katalitycznego [1]. Stosowanie metody ATRP wiąże się jednak z koniecznością użycia dużego stężenia katalizatora, wrażliwego na działanie powietrza i utleniaczy. W celu rozwiązania tego problemu zaproponowano techniki polimeryzacji ATRP, w których aktywatory są regenerowane w wyniku: przeniesienia elektronu (ARGET) [2, 3], ciągłej regeneracji (ICAR) [4, 5], przeniesienia elektronu i aktywacji pomocniczej (SARA) [6, 7], fotoinicjowania ( $\pi$ -ATRP) [8, 9] oraz na drodze elektrochemicznej z wykorzystaniem prądu elektrycznego (*e*ATRP) [10–19].

Jedynie w wypadku techniki *e*ATRP nie ma konieczności stosowania związków chemicznych jako czynników redukujących, ponieważ dobór odpowiedniego natężenia prądu lub potencjału umożliwia sterowanie szybkością polimeryzacji, a więc także stosunkiem stężeń aktywatora i dezaktywatora [20]. Mechanizm tego procesu można przedstawić schematem A, w którym X oznacza atom fluorowca, L – ligand,  $P_n^{\cdot}$  – rosnący łańcuch polimeru,  $X^{\cdot}$  – stabilny rodnik atomu fluorowca,  $P_n-X$  – inicjator,  $X-Cu^{II}/L$  – kompleks dezaktywujący, M – monomer,  $k_a$  – stałą szybkości aktywacji,  $k_{da}$  – stałą szybkości dezaktywacji,  $k_{red}$  – stałą szybkości redukcji,  $k_p$  – stałą szybkości propagacji,  $k_t$  – stałą szybkości terminacji [21]:



Schemat A

W metodzie tej stosuje się odpowiedni potencjał katodowy ( $E_{app}$ ), niezbędny do zredukowania kompleksu  $X-Cu^{II}/L$  i utworzenia aktywnej postaci  $Cu^I/L$  w pobliżu powierzchni elektrody pracującej (WE), co umożliwia rozpoczęcie polimeryzacji [11]. Podczas energicznego mieszania zredukowana cząstka  $Cu^I/L$  może skutecznie przechodzić w głąb roztworu i reagować z inicjatorem ( $P_n-X$ ) według mechanizmu elektrochemicznego procesu katalitycznego (EC<sup>+</sup>), generując propagujące rodniki ( $P_n^{\cdot}$ ), a równocześnie utleniać się do postaci zdezaktywowanej ( $X-Cu^{II}/L$ ) [11, 12, 16]. Rodniki ( $P_n^{\cdot}$ ) mogą ulegać propagacji, przyłączając monomer (M), i następnej szybkiej dezaktywacji w reakcji z  $X-Cu^{II}/L$ , z odtworzeniem  $Cu^I/L$  oraz powstaniem wydłużonego już łańcucha polimeru, zakończonego fluorowcem ( $P_n-X$ ) [22].

Metoda *e*ATRP wykazuje zalety charakterystyczne dla systemu ARGET ATRP, dzięki możliwości stosowania katalizatora o stężeniu na poziomie ppm i tolerancji

na oddziaływanie  $O_2$ , jednocześnie zapewnia przyjazne środowisko reakcji w wyniku wyeliminowania chemicznych czynników redukujących i recykling katalizatora na drodze wydzielania elektrolitycznego [10–12, 14, 16].

Metodę *e*ATRP z powodzeniem wykorzystano do polimeryzacji monomerów niepolarnych, takich jak: akrylan metylu [10], akrylan butylu [12, 14, 16] i metakrylan metylu [23], do wytwarzania materiałów polimerowych o różnej strukturze i architekturze, np. polimerów gwiaździstych [14] przy użyciu kompleksu katalitycznego o stężeniu 50–400 ppm [10, 12, 14, 16, 23].

Celem niniejszej pracy była synteza poliakrylanów za pomocą metody *e*ATRP, umożliwiającej uzyskanie kontroli nad przebiegiem polimeryzacji w warunkach najmniejszego stężenia katalizatora (do 10 ppm).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

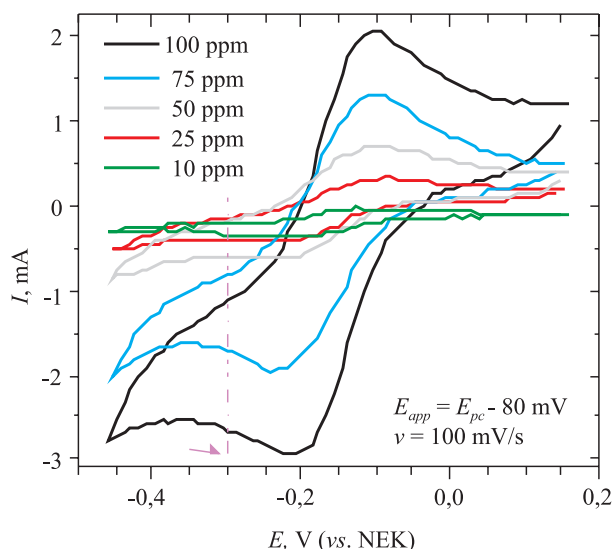
### Materiały

$\alpha$ -Bromoizomaślan etylu (EBiB, Sigma-Aldrich), nadchloran tetrabutylamoniowy (TBAP, Sigma-Aldrich), tetrafluoroboran tetraetyloamoniowy ( $TBAPF_4$ , Sigma-Aldrich), bromek miedzi(II) ( $Cu^{II}Br_2$ , Sigma-Aldrich), metylohydroksyceluloza (Tylose,  $MH = 300$ , Sigma-Aldrich), *N,N*-dimetyloformamid (DMF, Sigma-Aldrich), tlenek glinu(III) ( $Al_2O_3$ , Sigma-Aldrich), elektrody platynowe (Pt, Alfa Aesar) użyto bez dodatkowego oczyszczania. Akrylan butylu (BA, Sigma-Aldrich) przepuszczano przez kolumnę wypełnioną  $Al_2O_3$  w celu usunięcia inhibitora. Tri(2-pirydylometrylo)aminę (TPMA), żel metylocelulozowy i kompleks katalityczny  $Cu^{II}Br_2/2TPMA$  przygotowano zgodnie z opublikowanymi już metodami [17, 24].

### Synteza poli(akrylanu butylu) metodą *e*ATRP

Syntezę poliakrylanów metodą *e*ATRP realizowano w atmosferze argonu w temp. 50 °C. Do kolby reakcyjnej wprowadzano TBAP (1,37 g, 4 mmol) oraz 10 cm<sup>3</sup> BA (70 mmol), 10 cm<sup>3</sup> DMF i odpowiednią ilość 0,05 M roztworu kompleksu katalitycznego  $Cu^{II}Br_2/2TPMA$  w DMF (0,14 cm<sup>3</sup> – 100 ppm, 0,1 cm<sup>3</sup> – 75 ppm, 0,07 cm<sup>3</sup> – 50 ppm, 0,035 cm<sup>3</sup> – 25 ppm, 0,014 cm<sup>3</sup> – 10 ppm). Krzywe CV rejestrowano z zastosowaniem dysku platynowego jako elektrody pracującej (WE), nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) jako elektrody odniesienia (RE) i siatki platynowej jako elektrody pomocniczej (CE), umożliwiającą wyznaczenie potencjału stosowanego podczas elektrolizy ( $E_{app} = E_{pc} - 80$  mV) (rys. 1).

Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano 0,05 cm<sup>3</sup> EBiB (0,3 mmol) i rejestrowano krzywe CV w celu potwierdzenia wzrostu wartości prądu katodowego. Następnie dysk platynowy zastępowano siatką platynową, umożliwiającą przeprowadzenie polimeryzacji metodą elektrolizy preparatywnej w warunkach kontrolowanego potencjału. Próbkę mieszaniny reakcyjnej o obj.



Rys. 1. Krzywe CV w funkcji stężenia kompleksu katalitycznego  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/2\text{TPMA}]$  rejestrowane w układzie niezawierającym EBiB, strzałka oznacza potencjał stosowany podczas elektrolizy Fig. 1. Cyclic voltammetry results as a function of catalyst complex concentration  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/2\text{TPMA}]$  in the absence of EBiB, arrow indicates the potential applied during electrolysis

0,1 cm<sup>3</sup>, pobierane w odstępach czasowych 0,5, 1, 2 i 3 h, analizowano za pomocą chromatografii gazowej GC. Z mieszanin poreakcyjnych wytrącano osady homopolimerów przy użyciu mieszaniny metanolu i wody (9/1 % obj.), a następnie suszono je w temp. 80 °C w suszarce próżniowej przez 24 h. Przygotowane w ten sposób próbki analizowano metodą chromatografii żelowej GPC.

### Metodyka badań

– Konwersję monomeru ( $\alpha$ ) oraz teoretyczny, liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ( $M_{n,th}$ ) syntetyzowanych homopolimerów wyznaczano przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett-Packard 4890A z detektorem FID i kolumną kapilarną HP-1, sterowanego za pomocą programu Chromax.

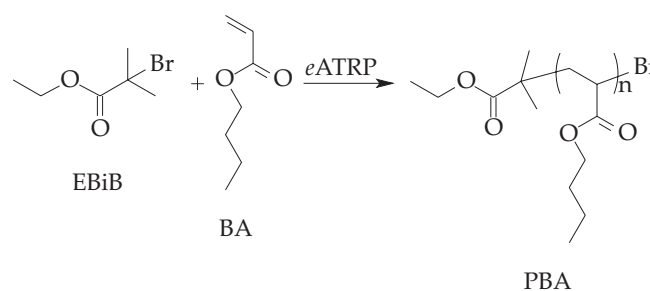
– Rozkład ciężarów cząsteczkowych ( $MWD$ ) próbek homopolimerów wyznaczano z zastosowaniem chromatografu żelowego firmy Viscotec T60A, wyposażonego w układ trzech detektorów: załamania światła ( $RI$ ), rozpraszania światła ( $LS$ ) i lepkościowego ( $DV$ ). Rozdziału dokonywano w temp. 25 °C z wykorzystaniem 4 kolumn typu SDV firmy Polymer Standards Service, o średnicy porów 100–10 000 Å. Warunki rozdziału były następujące: objętościowe natężenie przepływu eluentu (THF) – 1 cm<sup>3</sup>/min, pętla zaworu dozującego – 0,02 cm<sup>3</sup>, stężenie roztworów badanych próbek 5–6 mg/cm<sup>3</sup>, czas analizy – 45 min. Pracą chromatografu sterowano za pomocą programu TRISEC Data Acquisition System. Interpretację wyników przeprowadzono na podstawie konwencjonalnej kalibracji kolumn przy użyciu standardowych wzorców polistyrenowych.

– Pomiary elektrochemiczne metodami: woltamperometryczną (CV) i elektrolizy preparatywnej w warunkach kontrolowanego potencjału prowadzono w układzie trójelektrodowym za pomocą potencjostatu Metrohm Autolab (AUT84337), przy użyciu oprogramowania GPES EcoChemie B.V. Corporation. Elektrode pracującą stanowił dysk platynowy – w pomiarach woltamperometrycznych ( $A = 0,071 \text{ cm}^2$ ) oraz siatka platynowa – w pomiarach chronoamperometrycznych ( $A \approx 6 \text{ cm}^2$ ). Funkcję elektrody pomocniczej pełniła siatka platynowa umieszczona w rurce zakończonej szklanym spiekem, zawierającej warstwę żelu metylocelulozowego i wypełnionej 0,2 M roztworem TBAP w DMF. Elektrode odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa (NEK, Gamry) oddzielona od części katodowej za pomocą końcówki *vycon*. W celu wyznaczenia wartości potencjałów, niezbędnych do przeprowadzenia elektrolizy preparatywnej, rejestrowano krzywe CV z szybkością skanowania 100 mV/s. Reakcje prowadzono w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną oraz termostat (VEB MLW Inc., U7C), w atmosferze argonu, w temp. 50 °C.

– Strukturę syntetyzowanych homopolimerów charakteryzowano na podstawie widm <sup>1</sup>H NMR, rejestrowanych za pomocą spektrometru FT NMR Bruker Avance 500<sup>II</sup>. Badane próbki rozpuszczane w CDCl<sub>3</sub> tworzyły roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W ostatnich latach można zaobserwować duży postęp w wykorzystaniu metody *e*ATRP do polimeryzacji monomerów niepolarnych, np. akrylanu butylu, w warunkach dużego stężenia kompleksu katalitycznego (50–400 ppm) [12, 14, 16]. Naszym celem było uzyskanie podobnej kontroli nad przebiegiem polimeryzacji, jednak z zastosowaniem jak najmniejszej ilości katalizatora (do 10 ppm) (schemat B):



Schemat B

Wyniki przeprowadzonych reakcji zamieszczono w tabeli 1.

Z wykresu natężenia prądu w funkcji czasu polimeryzacji akrylanu butylu (BA) (rys. 2) wynika, że wraz ze zwiększaniem stężenia kompleksu katalitycznego w układzie rośnie początkowa wartość natężenia prądu. Jest to spowodowane redukcją większej ilości dezakty-

watora, co wpływa z kolei na wzrost stężenia powstającego aktywatora.

Przetawione na wykresie półlogarytmicznym zależności liniowe (rys. 3a) wskazują, że stężenie propagujących rodników w serii próbek badanych polimerów jest stałe w analizowanym przedziale trwania procesu. Zależności krzywych kinetycznych konwersji akrylanu butylu w funkcji czasu polimeryzacji (rys. 3b) potwierdzają natomiast I-rzędowość omawianej reakcji względem monomeru [25].

W wypadku eATRP większe stężenie kompleksu katalitycznego powinno powodować zwiększenie stałej szybkości polimeryzacji ( $R_p$ ), ponieważ jest ona proporcjonalna do stężenia kompleksu  $[X-Cu^{II}/L]$ , zgodnie z równaniem:

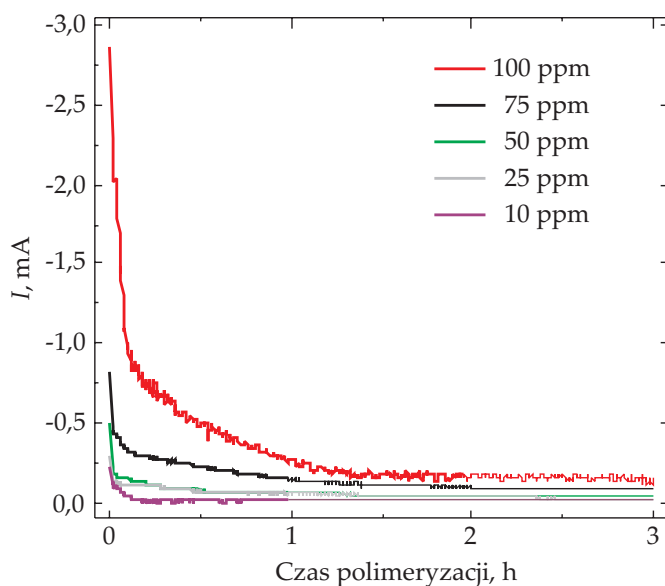
$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p[M]K_{ATRP} \frac{[P-X][Cu^I/L]}{[X-Cu^{II}/L]} \quad [12] \quad (1)$$

gdzie:

$$[P^*] = \sqrt{\frac{k_{red}[X-Cu^{II}/L]}{k_t}} \quad [12, 26]$$

Zaobserwowano, że wraz ze zwiększającym się początkowym stężeniem kompleksu  $[X-Cu^{II}/L]_0$ , rosła też szybkość polimeryzacji w przybliżeniu proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego  $[X-Cu^{II}/L]$ , zgodnie z powyższym równaniem [26]. Wzrost wartości  $R_p$  był spowodowany większym stężeniem propagujących rodników  $[P^*]$ , będącym efektem szybszej redukcji  $X-Cu^{II}/L$  do  $Cu^I/L$ .

Zastosowanie mniejszego stężenia kompleksu katalitycznego podczas polimeryzacji skutkowało szerszym



Rys. 2. Krzywe zależności natężenia prądu od czasu polimeryzacji akrylanu butylu w funkcji  $[Br-Cu^{II}/2TPMA]$

Fig. 2. Current versus polymerization time profile of butyl acrylate as a function of  $[Br-Cu^{II}/2TPMA]$

MWD uzyskanych polimerów (tabela 1, rys. 4). Zależność ta jest wyrażona równaniem:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left( \frac{k_p[P-X]}{k_{da}[X-Cu^{II}/L]} \right) \left( \frac{2}{\alpha} - 1 \right) \quad [12] \quad (2)$$

zgodnie z którym mniejsze stężenie  $[X-Cu^{II}/L]$  powoduje powstawanie polimerów o większym MWD, w wyniku wolniejszych dezaktywacji (mniejsza wartość  $k_{da}$ ) i addycji monomeru do propagującego rodnika, zach-

T a b e l a 1. Wpływ stężenia kompleksu katalitycznego  $Cu^{II}Br_2/2TPMA$  na postęp polimeryzacji akrylanu butylu<sup>\*)</sup>

T a b e l e 1. Effect of  $Cu^{II}Br_2/2TPMA$  catalyst complex concentration on the progress of butyl acrylate polymerization<sup>\*)</sup>

Symbol próbki	$[BA]/[EBiB]/[Cu^{II}Br_2/2L]^1)$	$[Cu^{II}Br_2/2L]^1)$ mM	$\alpha^2)$ %	$M_{n,th}^{2)}$ $\cdot 10^{-3}$	$M_{n,app}^{3)}$ $\cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n^{3)}$	$k_{p,app}^{2)}$ $h^{-1}$
PBA100	200/1/0,020	0,35	88	22,8	19,4	1,08	0,747
PBA75	200/1/0,015	0,26	85	22,1	19,0	1,10	0,592
PBA50	200/1/0,010	0,17	78	20,3	18,1	1,11	0,486
PBA25	200/1/0,005	0,09	75	19,5	17,5	1,13	0,480
PBA10	200/1/0,002	0,03	71	18,5	17,2	1,15	0,413

<sup>\*)</sup> Warunki polimeryzacji: WE = siatka platynowa, CE = siatka platynowa (żel Tylose MH = 300), RE = NEK,  $[BA] = 3,5$  M (w DMF), nadchloran tetrabutylamoniowy (TBAP) = 0,2 M,  $T = 50$  °C,  $E_{app} = E_{pc} - 80$  mV (vs. NEK),  $t = 3$  h,  $V_{tot} = 20$  cm<sup>3</sup>,  $f = 1100$  rpm.

<sup>\*)</sup> Polymerization conditions: WE = platinum mesh, CE = platinum mesh (gel Tylose MH = 300), RE = NEK,  $[BA] = 3.5$  M (in DMF), tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) = 0.2 M,  $T = 50$  °C,  $E_{app} = E_{pc} - 80$  mV (vs. NEK),  $t = 3$  h,  $V_{tot} = 20$  cm<sup>3</sup>,  $f = 1100$  rpm.

<sup>1)</sup> L = TPMA.

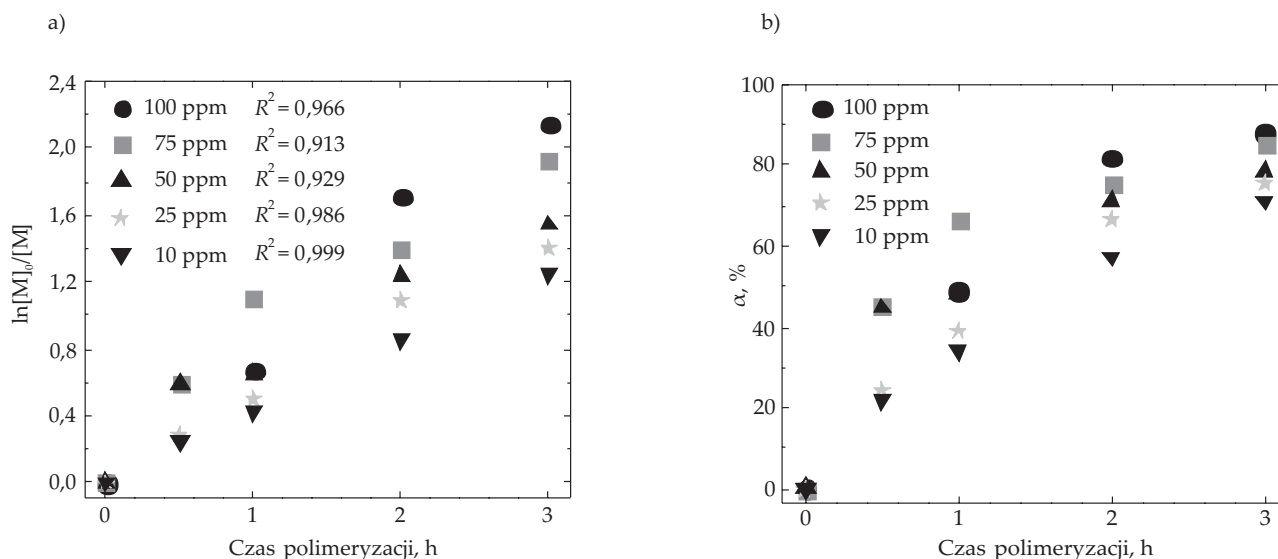
<sup>2)</sup> Konwersja BA ( $\alpha$ ) i pozorna stała szybkości propagacji  $k_{p,app}$  (obliczone na podstawie chromatogramów GC, z wykorzystaniem równań omówionych szczegółowo pracach [14, 25]).

<sup>2)</sup> Conversion BA ( $\alpha$ ) and apparent propagation rate constant  $k_{p,app}$  (calculated from GC chromatograms, using the equations described in detail in [14, 25]).

<sup>2)</sup>  $M_{n,th} = ([BA]_0/[EBiB]_0) \cdot \alpha \cdot M_{BA} + M_{EBiB}$ .

<sup>3)</sup> MWD i  $M_{n,app}$  wyznaczone z wykorzystaniem chromatografii GPC.

<sup>3)</sup> MWD and  $M_{n,app}$  determined using GPC chromatography.



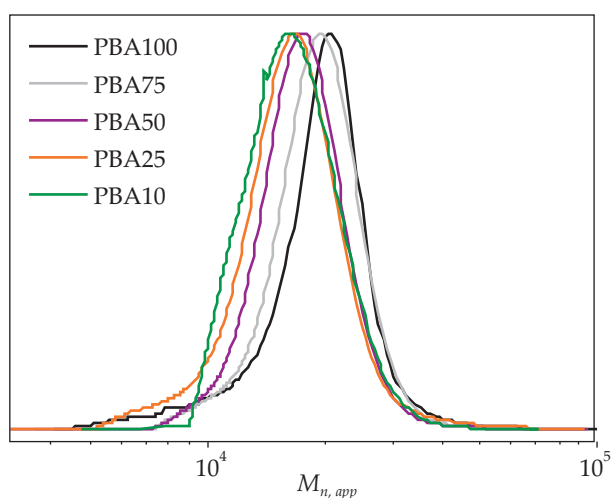
Rys. 3. Zależności: a)  $\ln([M]_0/[M])$  – czas polimeryzacji, b)  $\alpha$  – czas polimeryzacji akrylanu butylu w funkcji różnych stężeń kompleksu katalitycznego Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>/2TPMA; R – współczynnik korelacji liniowej

Fig. 3. Comparison of: a)  $\ln([M]_0/[M])$  – polymerization time, b)  $\alpha$  – polymerization time plots for the polymerization of butyl acrylate at different concentrations of Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>/2TPMA catalyst complex; R – linear correlation coefficient

dzących z mniejszą częstotliwością podczas poszczególnych cykli aktywacji–dezaktywacji.

W wypadku, gdy zastosowano mniejsze stężenie kompleksu katalitycznego (10 ppm) uzyskano transparentną mieszaninę reakcyjną, stwierdzono też 5–40-krotnie mniejsze stężenie [X–Cu<sup>II</sup>/L] niż stężenie kompleksu obserwowane w innych pracach, gdzie w polimeryzacji ATRP używano kompleksu w stężeniu 50–400 ppm [12, 14, 16]. Znacznie zwiększa to możliwości wykorzystania metody *e*ATRP do syntezy dających się łatwo oczyścić kopolimerów przeznaczonych do wielu aplikacji, np. w biomedycynie.

Strukturę chemiczną syntetyzowanego homopoli-



Rys. 4. Krzywe rozkładu ciężarów cząsteczkowych próbek poliakrylanów: PBA100, PBA75, PBA50, PBA25 i PBA10

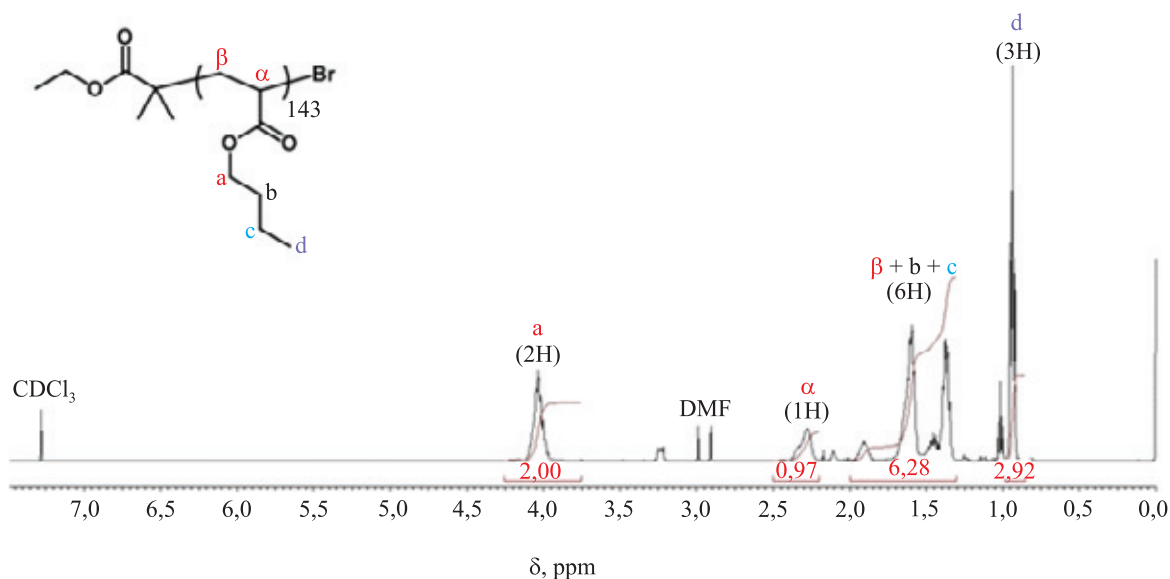
Fig. 4. Molecular weight distribution curves of polyacrylates: PBA100, PBA75, PBA50, PBA25 and PBA10

meru PBA (rys. 5) potwierdzono metodą spektroskopii <sup>1</sup>H NMR. W widmie można wyróżnić charakterystyczne sygnały protonów grup tworzących łańcuch analizowanego PBA: –OCH<sub>2</sub>– (a; 3,75–4,30 ppm), –CH– (α; 2,20–2,48 ppm), –CH<sub>2</sub>– (β+b+c; 1,30–1,98 ppm) i –CH<sub>3</sub> (d; 0,83–1,00 ppm).

## PODSUMOWANIE

Przy użyciu metody *e*ATRP syntetyzowano poliakrylany. Kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji uzyskano z zastosowaniem stężenia katalizatora na poziomie 10 ppm. Na podstawie analizy mechanizmu *e*ATRP stwierdzono rosnącą liniowo krzywą zależności wyrażenia  $\ln([M]_0/[M])$  od czasu polimeryzacji, potwierdzając kontrolowany charakter polimeryzacji. W warunkach mniejszego stężenia kompleksu katalitycznego w wyniku polimeryzacji uzyskano polimery charakteryzujące się szerszym rozkładem ciężarów cząsteczkowych MWD. Metodą <sup>1</sup>H NMR potwierdzono strukturę chemiczną syntetyzowanych homopolimerów.

*Praca naukowa finansowana przez Politechnikę Rzeszowską w ramach działalności statutowej (U-553/DS). Widma NMR wykonane w Wydziałowym Laboratorium Spektrometrii Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej, finansowano ze środków na utrzymanie potencjału badawczego.*



Rys. 5. Widmo <sup>1</sup>H NMR homopolimeru PBA (PBA10,  $M_n = 17\,200$ ,  $M_w/M_n = 1,15$ ) po oczyszczeniu w CDCl<sub>3</sub>.  
 Fig. 5. <sup>1</sup>H NMR spectrum of PBA homopolymer (PBA10,  $M_n = 17\,200$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ) after purification in CDCl<sub>3</sub>.

#### LITERATURA

- [1] Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015. <http://dx.doi.org/10.1021/ma3001719>
- [2] Jakubowski W., Matyjaszewski K.: *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4482. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200600272>
- [3] Hansson S., Ostmark E., Carlmark A., Malmstrom E.: *ACS Applied Materials and Interfaces* **2009**, *1*, 2651. <http://dx.doi.org/10.1021/am900547g>
- [4] Matyjaszewski K., Jakubowski W., Min K. i in.: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **2006**, *103*, 15 309. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0602675103>
- [5] Toloza Porras C., D'Hooge D.R., Reyniers M.-F., Marin G.B.: *Macromolecular Theory and Simulations* **2013**, *22*, 136. <http://dx.doi.org/10.1002/mats.201200074>
- [6] Matyjaszewski K., Dong H., Jakubowski W. i in.: *Langmuir* **2007**, *23*, 4528. <http://dx.doi.org/10.1021/la063402e>
- [7] Zhang Y., Wang Y., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2011**, *44*, 683. <http://dx.doi.org/10.1021/ma102492c>
- [8] Erel I., Cianga I., Serhatli E., Yagci Y.: *European Polymer Journal* **2002**, *38*, 1409. [http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00006-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00006-x)
- [9] Tasdelen M.A., Uygun M., Yagci Y.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 2036. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201100267>
- [10] Magenau A.J.D., Strandwitz N.C., Gennaro A., Matyjaszewski K.: *Science* **2011**, *332*, 81. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1202357>
- [11] Bortolamei N., Isse A.A., Magenau A.J.D. i in.: *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11 391. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201105317>
- [12] Magenau A.J.D., Bortolamei N., Frick E. i in.: *Macromolecules* **2013**, *46*, 4346. <http://dx.doi.org/10.1021/Ma400869e>
- [13] Li B., Yu B., Huck W.T.S. i in.: *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1708. <http://dx.doi.org/10.1021/ja3116197>
- [14] Park S., Cho H.Y., Wegner K.B. i in.: *Macromolecules* **2013**, *46*, 5856. <http://dx.doi.org/10.1021/Ma401308e>
- [15] Jin G.-P., Fu Y., Bao X.-C. i in.: *Journal of Applied Electrochemistry* **2014**, *44*, 621. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-014-0666-2>
- [16] Park S., Chmielarz P., Gennaro A., Matyjaszewski K.: *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 2388. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201410598>
- [17] Chmielarz P., Park S., Simakova A., Matyjaszewski K.: *Polymer* **2015**, *60*, 302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.051>
- [18] Chmielarz P., Krysz P., Park S., Matyjaszewski K.: *Polymer* **2015**, *71*, 143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.042>
- [19] Chmielarz P., Sobkowiak A., Matyjaszewski K.: *Polymer* **2015**, *77*, 266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.038>
- [20] Nicolay R., Kwak Y., Matyjaszewski K.: *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 541. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905340>
- [21] Krol P., Chmielarz P.: *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77*, 913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.027>
- [22] Krol P., Chmielarz P.: *Polimery* **2011**, *56*, 429.
- [23] *Pat. USA 0183 055* (2014).
- [24] Xia J.H., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **1999**, *32*, 2434. <http://dx.doi.org/10.1021/Ma981694n>
- [25] Krol P., Chmielarz P.: *Polimery* **2015**, *60*, 316. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.316>
- [26] Chan N., Cunningham M.F., Hutchinson R.A.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1797. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200800328>