

Nina Bartoszek

„Zastosowanie metod radiacyjnych do badania kinetyki reakcji rodnikowych w wodnych roztworach monomerów i polimerów”

## STRESZCZENIE

Intensywny rozwój wielu gałęzi przemysłu, które wykorzystują zaawansowane technologie, sprawił, że pojawiło się zapotrzebowanie na nowe polimery funkcjonalne, których struktura jest projektowana tak, by osiągnąć z góry założone konkretne właściwości i funkcje użytkowe wytwarzanych z nich wyrobów. Aby sprostać tym wymaganiom, powstają nowe metody otrzymywania polimerów o kontrolowanej strukturze i właściwościach, w tym techniki oparte na kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, które wymagają precyzyjnej wiedzy na temat kinetyki i mechanizmu reakcji polimeryzacji i sieciowania.

Niniejsza praca dotyczyła kinetyki reakcji rodnikowych w układach polimerowych. Podjęto się zbadania takich zagadnień jak kinetyka reakcji rodników z makrocząsteczkami oraz kinetyka międzycząsteczkowej rekombinacji rodników polimerowych w roztworach rozcieńczonych, a także opracowania i przetestowania nowej metody wyznaczania stałych szybkości propagacji w polimeryzacji rodnikowej.

Pierwszym zagadnieniem było zbadanie kinetyki kontrolowanej dyfuzyjnie reakcji małych rodników (tj. rodników zlokalizowanych na cząsteczkach o niskim ciężarze cząsteczkowym) z modelowymi makrocząsteczkami. Jako modelowy mały rodnik wybrano rodnik hydroksylowy  $\cdot\text{OH}$ , natomiast jako modelowy polimer poli(*N*-winylopirolidon) – PVP. Badania przeprowadzone zostały dla standardów PVP o różnych masach cząsteczkowych. Korzystając z metod opartych na rozpraszaniu światła laserowego zmierzono parametry fizykochemiczne standardów PVP, takie jak masa cząsteczkowa, promień bezwładności i pomiar hydrodynamiczny. Natomiast do wyznaczenia stałych szybkości reakcji rodnika  $\cdot\text{OH}$  z polimerem wykorzystano radiolizę impulsową z zastosowaniem kinetyki konkurencyjnej. Zbadano wpływ długości łańcucha oraz stężenia polimeru na stałą szybkości. Wykazano, że wraz ze zwiększającym się stężeniem polimeru wzrasta stała szybkości reakcji rodnika z polimerem, co w zestawieniu z danymi z literatury potwierdziło, że efekt ten jest ogólną cechą reakcji małych rodników z makrocząsteczkami. Zauważono, że dla stałego, niskiego stężenia polimeru (poniżej hydrodynamicznego stężenia krytycznego) stała szybkości



związana jest z rozmiarem makrocząsteczki. Porównując wartości promienia reakcji wyliczone z równania Smoluchowskiego na podstawie zmierzonych stałych szybkości z parametrami fizykochemicznymi makrocząsteczek stwierdzono, że dobrym przybliżeniem promienia reakcji makrocząsteczek, w ich kontrolowanych dyfuzyjnie reakcjach z małymi substratami w roztworach rozcieńczonych, jest promień bezwładności.

Kolejnym zagadnieniem w pracy była kinetyka międzycząsteczkowej rekombinacji rodników polimerowych. Badania polegały na impulsowym, radiacyjnym generowaniu pojedynczych rodników na makrocząsteczkach o jednakowej długości, a następnie śledzeniu szybkości ich rekombinacji na podstawie zmian absorbancji w czasach od nano- do milisekund. Wybrany układem modelowym była rekombinacja rodników poli(*N*-winylopirolidonu) w rozcieńczonych, odtlenionych roztworach wodnych. Wybrano takie warunki reakcji (stężenie polimeru nieco poniżej krytycznego stężenia hydrodynamicznego oraz zakres dawek impulsów elektronów od ok. 20 do 80 Gy), aby poszczególne łańcuchy, które w roztworze przyjmują postać kłębków, były od siebie odseparowane a średnia liczba rodników wygenerowanych na każdym łańcuchu była mniejsza od 1. Następnie analizowano otrzymane przebiegi kinetyczne oraz próbowano dopasować dane doświadczalne modelami kinetycznymi. Stwierdzono, że przebieg zaniku rodników dla polimeru nie daje się dobrze dopasować przy użyciu prostej, homogenicznej kinetyki drugorzędowej. Dużo lepsze dopasowanie otrzymano przy użyciu modelu Płonki (kinetyka dyspersyjna) oraz przy złożeniu dwu reakcji drugorzędowych, przy czym dla tego ostatniego modelu dopasowanie było najlepsze. Przyjmując model złożenia dwu reakcji drugorzędowych, wyznaczono stałe szybkości reakcji szybszej i wolniejszej oraz udziały tych reakcji w całym procesie zaniku rodników. Stwierdzono, że udział szybkiego procesu nie zależy silnie od początkowego stężenia rodników, natomiast spada ze wzrostem długości łańcucha. Zasugerowano, że reakcja szybka jest przestrzennie związana z powierzchnią kłębka, a wolniejsza z jego wnętrzem (im większy jest kłębek, tym mniejsze prawdopodobieństwo, że rodnik będzie zlokalizowany w pobliżu jego powierzchni). Zauważono, że zarówno dla szybszej jak i wolniejszej reakcji zależność stałej szybkości od długości łańcucha ma podobny charakter. Uzyskane wartości stałych szybkości są wyraźnie niższe od wartości oczekiwanych dla modelu zakładającego, że szybkość reakcji jest kontrolowana przez dyfuzję translacyjną kłębków. Dlatego uznano, że decydujący wpływ na szybkość międzycząsteczkowej rekombinacji rodników polimerowych w rozcieńczonych roztworach ma dyfuzja segmentalna, czyli wzajemne przemieszczanie się segmentów makrocząsteczki.



W ostatniej części pracy zaproponowano i przetestowano nową metodę wyznaczania stałych szybkości propagacji stosując do tego radiolizę impulsową. Metodę, opartą na poddaniu próbki serii impulsów szybkich elektronów oraz chromatograficznej analizie produktów, nazwano PEP-SEC (*Pulsed Electron Polymerization - Size Exclusion Chromatography*). Jako monomer wybrano *N*-winylopirolidon. Badano jego polimeryzację w roztworach wodnych o temperaturze pokojowej. W pierwszej kolejności ustalono warunki polimeryzacji (dawkę w impulsie równą 0,25 Gy, krótki całkowity czas napromieniania – do 1 minuty oraz częstotliwość impulsów promieniowania jonizującego – 20 Hz). Polimeryzację radiacyjną przeprowadzono dla różnych stężeń wyjściowych monomeru, a powstałe w jej wyniku łańcuchy polimerów analizowano metodą chromatografii żelowej (GPC). Otrzymane rozkłady mas cząsteczkowych posłużyły do wyznaczenia stałej szybkości propagacji za pomocą równania stosowanego w metodzie PLP-SEC (metoda stosująca do inicjowania polimeryzacji impulsy światła laserowego). Wykazano, że zaproponowana metoda działa i że prowadzi do poprawnych wyników liczbowych, które porównano z danymi literaturowymi. Zauważono, że wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody PEP-SEC nie tylko dobrze odtwarzają poszczególne wartości stałej szybkości propagacji otrzymane standardową techniką PLP-SEC, ale również wykazują tę samą tendencję zmian względem stężenia monomeru. W obu przypadkach wartość  $k_p$  maleje wraz ze stężeniem monomeru. Zaletą nowej metody w stosunku do znanej metody PLP-SEC jest brak konieczności stosowania fotouczulaczy oraz – w przyszłości – możliwość zastosowania do badania układów nieprzezroczystych.

W pracy wykazano, że techniki radiacyjne są cennym narzędziem do prowadzenia badań w dziedzinie kinetyki i mechanizmu reakcji rodnikowych w układach polimerowych.

25.11.2015 Nina Batorska