

Rafał Strzelczyk

Promotor: dr hab. Radosław Podsiadły

Synteza i badanie właściwości nowych barwnikowych jednoskładnikowych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej

STRESZCZENIE

Technologia fotoutwardzania oparta jest na zasadzie fotoindukowanej polimeryzacji, konwersji ciekłej żywicy w nierozpuszczalny materiał polimerowy po napromienieniu źródłem światła. Aktywacja fotochemiczna jest jedną z najbardziej skutecznych metod tworzenia reaktywnych cząstek, a tym samym inicjowania reakcji chemicznych, które mogą prowadzić do syntezy nowych materiałów. Fotopolimeryzacja znalazła szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, między innymi w: stereolitografii, fotolitografii, technologiach powłok ochronnych, mikroelektronice, medycynie, stomatologii. Obecność w mieszaninie polimeryzującej odpowiedniego fotoinicjatora, zdolnego do wytworzenia inicjujących rodników, jest jednym z podstawowych warunków inicjowania polimeryzacji rodnikowej. W literaturze możemy znaleźć ogromną liczbę powszechnie stosowanych inicjatorów. Mimo to poszukiwanie nowych związków będących w stanie zapoczątkować proces polimeryzacji stanowi wyzwanie technologiczne.

Konwencjonalnie, w procesie inicjowania polimeryzacji rodnikowej używa się energii promieniowania z zakresu nadfioletu lub niebieskiego obszaru promieniowania widzialnego. Sensybilizacja panchromatyczna, czyli przesunięcie czułości fotoinicjatorów w kierunku fal dłuższych, wymaga zastosowania barwnika jako absorbera promieniowania.

Głównym celem pracy "Synteza i badanie właściwości nowych barwnikowych jednoskładnikowych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej" było opracowanie wydajnych metod syntezy i zastosowanie nowych związków jako inicjatorów polimeryzacji modelowych monomerów - wielofunkcyjnego monomeru akrylowego (TMPTA) oraz akrylanu metylu (MA), przy użyciu promieniowania z zakresu widzialnego. Po wybraniu odpowiednich grup chromoforowych wprowadzono do cząsteczek podstawniki tioalkilowe, działające jako donory atomu wodoru. Zastosowane chromofory oparte są na trzech cząsteczkach: 1,4-naftochinonu, benz[*cd*]indol-2(1*H*)-onu i 7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benz[*de*]izochinolin-7-

onu. Do wymienionych układów chromoforowych wprowadzono podstawniki -SH, -S(CH₂)₂SH, -S(CH₂)₂OH, lub -SCH₂COOH. Słabość wiązania S-H i wysoka reaktywność rodnika tylowego stanowią ważne parametry efektywności zaproponowanych inicjatorów. Struktury nowo zsyntezowanych związków potwierdzono metodami spektroskopii ¹H NMR i/lub ¹³C NMR oraz spektrometrii masowej.

W drugim etapie pracy określono właściwości spektroskopowe (widma absorpcyjne i fosforescencyjne) oraz określono molowe współczynniki absorpcji nowych jednoskładnikowych inicjatorów, jak również chromoforów macierzystych. Pozwoliło to wyznaczyć odpowiedni zakres promieniowania używanego do badań fotochemicznych. Ponadto, w przypadku związków, które wykazują fluorescencję tj. dla pochodnych benz[*cd*]indol-2(*1H*)-onu i 7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benz[*de*]izochinolin-7-onu, zarejestrowano widma fluorescencji, wyznaczono wydajności kwantowe fluorescencji i czasy życia stanów singletowych.

Potencjały redoks nowych związków oraz chromoforów określono metodą woltamperometrii cyklicznej. Przeprowadzono także modelowanie molekularne i obliczenia kwantowo-chemiczne, wykorzystując metody DFT.

Zgromadzenie wszystkich wcześniej wspomnianych danych dla nowych barwnikowych inicjatorów pozwoliło na właściwe ich zastosowanie w fotopolimeryzacji. Kompozycję składającą się z monomeru, rozpuszczalnika i odpowiedniego fotoinicjatora napromieniowano światłem widzialnym, stosując lampę ksenonową zaopatrzoną w filtr optyczny. Zbadano kinetykę fotopolimeryzacji. Pomiary szybkości polimeryzacji przeprowadzono techniką FT-IR stosując oprogramowanie umożliwiające przeprowadzenie badań kinetycznych lub zastosowano metodę kalorymetryczną, mierząc zmiany temperatury kompozycji w trakcie naświetlania.

W ostatniej części pracy badano chemiczną odporność na działanie rozpuszczalników organicznych. Zawartość żelu określono przez pomiar utraty masy po 24 h ekstrakcji w chloroformie w temperaturze pokojowej. W celu potwierdzenia, czy nowy inicjator jest przyłączony do fotousieciovanej sieci akrylanowej, przeprowadzono rozpuszczanie i ponowne wytrącanie polimeru.

Przeprowadzenie opisywanej pracy pozwoliło na zsyntezowanie 12 nowych barwnikowych jednoskładnikowych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej i zastosowanie ich z powodzeniem w reakcjach polimeryzacji rodnikowej monomerów akrylowych z użyciem światła widzialnego.

04.05.2017 Rafał Strelnyk