UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Streszczenie pracy doktorskiej
„Synteza i charakterystyka szczotek polimerowych otrzymywanych z wykorzystaniem metod kontrolowanych fotopolimeryzacji inicjowanych z powierzchni”

mgr Moniki Słowikowskiej

Powierzchniowo-inicjowana polimeryzacja ATRP, SI-ATRP (ang. Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization) należąca do grupy polimeryzacji rodnikowych z odwracalną dezaktywacją RDRP (ang. Reversible Deactivation Radical Polymerization) jest obecnie najczęściej używana do syntezy szczotek polimerowych o określonych grubościach, składzie i architekturze ze względu na komercyjną dostępność wszystkich reagentów, prostotę procedur eksperymentalnych oraz otrzymywanie dobrze zdefiniowanych łańcuchów polimerowych. Dotychczas w większości polimeryzacji SI-ATRP rolę katalizatora odwracalnej dezaktywacji pełniły związki kompleksowe miedzi, jednak obecność śladowych ilości miedzi nie jest pożądana w zastosowaniach biologicznych czy elektronicznych. Z tego względu istnieje potrzeba znajdowania nowych rozwiązań w syntezie szczotek polimerowych za pomocą SI-ATRP.

W obecnie stosowanych metodach ATRP, które umożliwiają zredukowanie ilości używanego katalizatora zawierającego jony metali przejściowych oraz zwiększających tolerancję polimeryzacji ATRP na obecność tlenu konieczne jest ciągłe odtwarzanie aktywatora czyli metalu na niższym stopniu utlenienia. Ciągłe odtwarzanie aktywatora może być realizowane poprzez dostarczenie do układu czynnika redukującego lub stosowanie metod, w których to zewnętrzne bodźce takie jak prąd, ultradźwięki czy światło umożliwiają

zredukowanie metalu na wyższym stopniu utlenienia. Zaletą metod wykorzystujących bodźce zewnętrzne jest możliwość „włączania” i „wyłączania” polimeryzacji na życzenie oraz fakt, że nie używa się dodatkowych czynników redukujących, które mogłyby wywoływać reakcje uboczne. Szczególnie interesujące w tego typu metodach jest wykorzystanie ogólnodostępnego źródła światła jakim jest słońce, a więc polimeryzacja w świetle widzialnym.

W toku badań dotyczących tematu pracy doktorskiej opracowano nową metodę polimeryzacji SI-foto-Fe-ATRP indukowaną przez światło widzialne z użyciem jako katalizatora fotoredoks reakcji aktywacji-dezaktywacji bromku żelaza (III), stanowiącą alternatywę dla najczęściej stosowanych polimeryzacji SI-ATRP wykorzystujących jako katalizatory związki miedzi. Opracowana metoda wykorzystywała bardzo niskie stężenie katalizatora (200 ppm). Podczas badań porównano kinetykę polimeryzacji foto-Fe-ATRP zachodzącej w roztworze i na powierzchni dla metakrylanu metylu (MMA). Zbadano wpływ wolnego inicjatora na wzrost szczotek PMMA i wykazano, że mimo braku obecności wolnego inicjatora w roztworze zostaje zachowana kontrola nad polimeryzacją dla krótszych czasów reakcji. Zoptymalizowane warunki SI-foto-Fe-ATRP dla szczotek PMMA wykorzystano do syntezy szczotek poli(metakrylanu 3-trimetylosilylu-2-propynylu) (PTPrM) i zachowano zabezpieczoną grupę acetylenową, która ulega odbezpieczeniu w polimeryzacji SI-ATRP z wykorzystaniem związków miedzi.

Kolejną metodę indukowaną przez światło w zakresie widzialnym SI-metal-free ATRP prowadzoną w mikrolitrowych objętościach z zastosowaniem niemetalicznego katalizatora fotoredoks N-fenylofenotiazyny (PTH) wykorzystano do syntezy szczotek PTPrM zawierających zabezpieczoną grupę acetylenową oraz izomerycznych szczotek poli(metakrylanu pirydyn-2-ylu) (P2MP), poli(metakrylanu pirydyn-3-ylu) (P3MP), poli(metakrylanu pirydyn-4-ylu) (P4MP) zawierających grupy pirydynowe o różnym położeniu podstawnika przyłączonego do głównego łańcucha polimerowego. Polimeryzacja monomerów zawierających ugrupowania pirydynowe jest utrudniona w przypadku klasycznej polimeryzacji wykorzystującej jako katalizatory odwracalnej dezaktywacji związki metali przejściowych ze względu na możliwość kompleksowania jonu metalu przez monomer, podobnie zabezpieczona grupa acetylenowa może ulegać odbezpieczeniu lub innym reakcjom pobocznym. Wykorzystanie polimeryzacji SI-metal-free ATRP umożliwiło otrzymanie szczotek polimerowych zawierających grupy pirydynowe o zadowalającej grubości jak i szczotek PTPrM z zachowaną zabezpieczoną grupą acetylenową. Dodatkowo porównano kinetykę wzrostu szczotek P2MP, P3MP, P4MP dla dwóch różnych stężeń. W eksperymentach tych

wykazano, że monomery 2MP, 3MP, 4MP różnią się aktywnością, co odzwierciedlało się w grubości otrzymywanych warstw. Zbadano wpływ powierzchni na kinetykę wzrostu szczotek P3MP. Szczotki P3MP otrzymane na powierzchni krzemu cechowały się liniowym wzrostem wraz z postępem czasu, natomiast na powierzchni ITO (tlenku indowo-cynowego, ang. indium tin oxide) zbliżonym do ekspotencjonalnego. Szczotki P2MP, P3MP, P4MP ze względu na obecność w swojej strukturze grup pirydynowych prezentują właściwości słabych zasad, z tego względu zbadano wpływ pH na konformację szczotek P3MP. Wykazano, że szczotki P3MP należą do polielektrolitów o charakterze słabych zasad, które reagują nagłą zmianą konformacji na zmianę pH środowiska w okolicach pK_a.

Szczotki PTPrM zawierają boczne zabezpieczone grupy acetylenowe, które po odpowiedniej modyfikacji mogą prowadzić do otrzymania skoniugowanych szczotek na bazie poliacetylenu posiadających właściwości przewodzące. Takie właściwości powodują, że skoniugowane, przewodzące szczotki PTPrM mogą znaleźć zastosowanie w wielu układach elektronicznych takich jak diody OLED, tranzystory FET czy ogniwach fotowoltaicznych. Ze względu na przyszłe wykorzystanie skoniugowanych, przewodzących szczotek istotne było określenie ich właściwości mechanicznych oraz trybologicznych w różnych środowiskach jak i dokładniejsze zbadanie ich architektury. W tym celu zsyntezowano szczotki PTPrM za pomocą innej z metod RDRP, powierzchniowo-inicjowanej polimeryzacji mediowanej fotoiniferterem SI-PIMP (ang. Surface-Initiated Photoinferter Mediated Polymerization), która była indukowana przez światło z zakresu UV. Następnie boczne grupy acetylenowe odbezpieczono i poddano polimeryzacji matrycowej prowadzącej do otrzymania drabinowych, skoniugowanych szczotek PTPrM. Właściwości mechaniczne liniowych i drabinowych szczotek polimerowych PTPrM były charakteryzowane za pomocą metod mikroskopii sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy): nanoindentacji, ilościowego mapowania właściwości mechanicznych, mikroskopii sił bocznych w powietrzu, izopropanolu (złym rozpuszczaniku), acetonitrylu (dobrym rozpuszczalniku). Na podstawie pomiarów nanoindentacji wykazano, że liniowe szczotki PTPrM charakteryzaują się głębokim odkształceniem plastycznym, natomiast drabinowe szczotki odkształceniem elastycznym, pozostając przy tym sztywne. Drabinowe szczotki PTPrM wykazują sztywną strukturę niezależnie od środowiska, w którym się znajdują, natomiast w przypadku liniowych szczotek obserwuje się znaczące zmiany w wartościach modułu Younga przy przejściu ze złego do dobrego rozpuszczalnika. Pomiary trybologiczne przeprowadzone za pomocą mikroskopii sił bocznych wykazały, że zarówno liniowe jak i drabinowe szczotki prezentują zwiększone

właściwości lubrykacyjne w dobrym rozpuszczalniku, przy czym drabinowe szczotki nie zachowują się jak typowe usieciowane szczotki polimerowe, w których obserwowane są znaczne różnice w wartościach współczynnika tarcia wraz ze wzrostem usieciowania. W celu określenia stopnia międzycząsteczkowego usieciowania, które może występować podczas polimeryzacji matrycowej dokonano kontrolowanego odszczepiania liniowych oraz drabinowych, skoniugowanych szczotek PTPrM z powierzchni. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów odszczepiania udowodniono, że polimeryzacja matrycowa liniowych szczotek PTPrM prowadzi do otrzymania w większości izolowanych, drabinowych struktur z małą ilością struktur połączonych mostkami poliacetylenowymi. Dodatkowo potwierdzono obecność drabinowej struktury szczotek PTPrM poprzez charakteryzację za pomocą spektroskopii FT-IRRAS.