

Streszczenie pracy doktorskiej

Temat: Synteza, struktura i polimeryzacja nowych metakrylowych estrów tiolowych pochodnych naftalenu

Wzrastające zainteresowanie polimerami zawierającymi siarkę ze względu na ich wszechstronne i często unikatowe możliwości aplikacyjne stanowiło impuls do podjęcia przeze mnie badań nad syntezą, strukturą i właściwościami jednej z klas polimerów siarkowych, tj. liniowych i usieciowanych politioestrów. Obecność atomów siarki w strukturze polimeru zwiększa szeroką gamę właściwości materiałowych, wśród których możemy wyróżnić dobre właściwości mechaniczne, elektryczne i optyczne, adhezję, termoodporność i biokompatybilność, etc. Jedną z interesujących klas związków siarkoorganicznych są tio(met)akrylany. Podstawowe zrozumienie ich syntezy i polimeryzacji oraz właściwości fizycznych jest nadal bardzo ograniczone, chociaż wprowadzenie tioestrów lub grup tiolowych zapewnia makromolekułom wyjątkowe funkcje. Transformacja grupy tioestrowej poprzez modyfikację post-polimeryzacyjną (PPM), umożliwia selektywną funkcjonalizację w inne ugrupowania funkcjonalne. Te i inne wyżej przedstawione, interesujące właściwości tioestrów pozwalają na ich użycie w nowatorskich, niezbadanych jak dotąd zastosowaniach w szeroko rozumianej chemii materiałów polimerowych. Między innymi znajdują one zastosowanie w reakcjach wymiany tiol-tioester (transtioestryfikacja), a także pośrednio w reakcjach tiol-en.

W zakres niniejszej pracy doktorskiej wchodzi studia nad syntezą, strukturą i właściwościami politioestrów powstającymi w kilkietapowym procesie. W pierwszym etapie uwagę poświęciłam syntezie czterech aromatycznych tioli pochodnych naftalenu zawierających w swojej strukturze jedną (2-NAF-SH i 2-NAF-CH₂SH) lub dwie (1,5-NAF-SH i 1,4(1,5)-NAF-CH₂SH) grupy tiolowe. W kolejnym etapie otrzymałam nowe, aromatyczne tioestry (2-NAF-S-Met; 2-NAF-CH₂S-Met; 1,5-NAF-S-Met i 1,4(1,5)-NAF-CH₂S-Met), w wyniku reakcji odpowiedniego tiolu z chlorkiem metakryloilu w środowisku zasadowym. Struktura chemiczna wszystkich związków na każdym etapie syntezy została potwierdzona za pomocą analizy elementarnej CHS i spektroskopowej (ATR/FT-IR, ¹H i ¹³C NMR). Następnie, przeprowadziłam polimeryzację w masie otrzymanych tioestrów z monomerami winylowymi (tj. metakrylanem metylu i styrenem), którą uzupełniłam

badaniami właściwości otrzymanych polimerów siarkowych, głównie właściwości fizykochemicznych, m.in. spektroskopowych, termicznych, mechanicznych i optycznych.

W następnej części badań zastosowałam otrzymane politioestry w reakcjach postpolimeryzacyjnej modyfikacji poprzez wymianę tiol-tioester (TTE). Reakcje wymiany tiol-tioester na otrzymanych liniowych polimerach St i MMA z 20% dodatkiem tioestrów (2-NAF-S-Met i 2-NAF-CH₂S-Met) zostały z powodzeniem przeprowadzone przy użyciu handlowych tioli i potwierdzone poprzez analizę pasm na widmach ATR/FT-IR, ¹H NMR, a także pomiar mas molowych metodą GPC. Analiza termiczna tych materiałów potwierdziła, że wymiana podstawników w szkielecie bocznym może być stosowana jako wygodna metoda poprawy odporności termicznej, a także skuteczna technika modyfikacji postpolimeryzacyjnej. Ze względu na możliwość reakcji TTE nowo zmodyfikowane polimery można łatwo otrzymać nadając im szereg interesujących i unikalnych właściwości. Usieciowane politioestry na bazie MMA i St (z 20% dodatkiem 1,5-NAF-S-Met i 1,4(1,5)-NAF-CH₂S-Met) poddano również modyfikacji poprzez reakcje wymiany tiol-tioester z 4,4'-tiobis(benzenotiolem). Uzyskane materiały w wyniku depolimeryzacji sieci zawierały w swojej strukturze wolne grupy tiolowe, co pozwoliło w kolejnym etapie przeprowadzić reakcje tiol-en. Do tych reakcji wykorzystano metakrylan 2-hydroksyetylu i dzięki nim otrzymano nowe produkty, często o różnych cechach fizycznych, a także o odmiennych właściwościach termicznych w porównaniu do wyjściowych materiałów. Inicjowana zarówno termicznie, jak i fotochemicznie reakcja tiol-en nie tylko zachęca do zielonej i zrównoważonej chemii „click”, ale także stanowi alternatywne i przyjazne dla środowiska podejście do modyfikacji i funkcjonalizacji nowych materiałów.