

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **-0562-07**

Syntéza a vlastnosti funkcionalizovaných nanoštruktúrálnych polymérov.

Zodpovedný riešiteľ **Štefan Chmela**
Príjemca **Ústav polymérov SAV**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Ústav polymérov SAV
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moleculaire et Macromoleculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France
- 2.
- 3.

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

- 1.
- 2.
- 3.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. CHMELA Š., HRČKOVÁ L. Nitroxide mediated styrene radical polymerization using a fluorescence marked mediator. European Polymer Journal 2009, 45, p. 2580–2586
2. KOLLÁR J., HRDLOVIČ P., CHMELA Š. Synthesis and spectral characteristics of substituted 1,8-naphthalimides: Intramolecular quenching by mono-nitroxides. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2009, 204, p. 191–199
3. HUSÁR B., COMMEREUC S., CHMELA Š., VERNEY V. Characterization of networks from photoreactive copolymers: an attempt to correlate chemical composition to network structure. Polymer International 2010, 59, 1563–1570
4. KOLLÁR J., HRDLOVIČ P., CHMELA Š. Spectral properties of bichromophoric pyrene

derivatives: Monomer vs. excimer fluorescence. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2010, 214, p. 33–39.

5. HUSÁR B., LUKÁČ I., CHMELA Š., CANET J.L., TROIN Y.

Synthesis of 1-phenylbut-3-ene-1,2-dione and its attempted radical polymerization. Chemical Papers 2010, 64, 499-503.

Uplatnenie výsledkov projektu

Získali sa nové poznatky v oblasti fotofyziky a fotochémie vybraných chromofórov v polymérnych systémoch. Zosyntetizované nové fluorescenčné značky využité ako sondy v polymérnych systémoch umožnili charakterizáciu mikroprostredia. Zmeny spektrálnych charakteristík sondy, vďaka citlivým metódam ako absorpčná a fluorescenčná spektroskopia umožnili sledovanie zmien v polymérnych systémoch ako funkcie teploty, pH a pod. V problematike kontrolovanej radikálovej polymerizácie regulovanej stabilnými nitroxidmi resp. alkoxyamínmi sa zosyntetizovalo a spektrálne charakterizovalo niekoľko sérií regulátorov, obsahujúcich jeden, prípadne dva chromofóry. Spektrálne najvhodnejšia kombinácia predstavuje pyrén a benzotioxantén. Použitie tohto typu regulátora umožnilo kvantifikovať značené začiatky a konce polymérneho reťazca. Takáto kvantifikácia umožní efektívny výber získaného polyméru ako makroiniciátora pre prípravu blokových kopolymérov. Iba polymér kompletne značený je zárukou úspešnej prípravy blokového kopolyméru. Pri fotochemickom sieťovaní nízko-hustotného polyetylénu sú ľahkoprístupné 4-alkylacetofenónové deriváty rovnako účinné ako často používané benzofenónové štruktúry. Navyše molekuly obsahujúce dve acetofenónové štruktúry sú omnoho účinnejšie. Proces sieťovania je možné použiť aj pre iné polyméry. Nové typy značiek sú využiteľné pri výskume kontrolovanej radikálovej polymerizácii, monitorovaní oxidačných procesov v biosystémoch, radikálových degradačných procesoch a pri štúdiu chemiluminiscencie.

CHARAKTERISTIKA VÝSLEDKOV

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Na základe chromofórov, ktoré vykazujú špecifickú absorpciu a fluorescenciu sa pripravili nové fluorescenčné značky, ktoré sa využili jednak na charakterizáciu makromolekulových systémov a ako regulátory pre kontrolovanú radikálovú polymerizáciu v súlade s cieľmi projektu. Chromofóry tvorili deriváty pyrénu, ftalimidu, kumarínu, 1,8-naftylimidu, benzotioxanténu a 1,2-diketóny. Novým typom sú značky s dvoma funkčnými centrami, ktoré sa porovnali so štruktúrne podobnými monofunkčnými typmi. Viacfunkčné fluorescenčné značky založené na vnútramolekulovom zhášaní sa spektrálne charakterizovali v roztokoch a polymérnych matriciach. Kovalentné spojenie chromofórov so štruktúrnou jednotkou poskytujúcou reakčné centrum na báze stéricky tienenej amínu poskytlo regulátory kontrolovanej radikálovej polymerizácie. Prítomnosť chromofórov v štruktúre regulátora umožnila kvantifikáciu značených začiatkov a koncov polymérnych reťazcov a tým určiť rozsah aktívnych koncov t.j. „živost“ procesu. „Živost“ klesá s konverziou. Vďaka extrémnemu nárastu viskozity sa potláčajú terminačné reakcie a dosahuje sa konštantná úzka polydisperzita. Zhodnotila sa účinnosť rôznych typov diketónov ako efektívnych iniciátorov sieťovania polyetylénu. Originálna fotoperoxidácia 1,2-benzilu sa aplikovala na viazaný chromofór ako bočná štruktúrna jednotka v kopolyméri a sledoval sa vplyv nitroxilových radikálov na polymerizáciu a následne na hustotu siete. Myslíme, že súhrn výsledkov svedčí o splnení cieľov projektu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

New fluorescence probes for the characterization of macromolecular systems were prepared. These chromophores show specific absorbance and fluorescence. These probes were used for characterization of macromolecular systems as well as regulators for control radical

polymerization in accordance with the goals of project. Pyrene, phthalimide, 1,8-naphthylimide, benzothioxanthene and 1,2 diketones were used. New type of probes involves two functional centers, which were compared with nonfunctional probes. Multifunctional probes based on intramolecular quenching were spectrally characterized in solutions and polymer matrix. Chromophore covalently bonded with reaction centre based on sterically hindered amine afforded regulators for living radical polymerization. The presence of chromophores in the structure of regulators permitted quantification of marked beginnings and ends of polymer chains. The extent of active polymer chain ends – “livingness” was estimated. “Livingness” of the process decreased with conversion. Termination reaction are suppress thanks to extreme rising of viscosity and constant narrow polydispersity is reached. Efficiency of different di-ketones as effective initiators of polyethylene cross-linking was evaluated. Original photo-peroxidation of pendant benzil was applied in copolymers. The influence of nitroxyl radicals on polymerization and on the density of network was evaluated. We hope, that the summary of results is evidence about fulfilment of project objectives.

Svojím podpisom potvrdzujem, že údaje uvedené v záverečnej karte sú pravdivé a úplné a súhlasím s ich zverejnením.

Zodpovedný riešiteľ

prom. chem. Štefan Chmela, PhD.

V Bratislava 27. 01. 2011

Štatutárny zástupca príjemcu

Ing. Igor Lacík, DrSc. riaditeľ

V Bratislava 27. 01. 2011

.....
podpis zodpovedného riešiteľa

.....
podpis štatutárneho zástupcu príjemcu