

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-15-0545****Fotochemicky indukovaná med'ou sprostredkovaná radikálová polymerizácia s prenosom atómu**Zodpovedný riešiteľ **Mgr. Jaroslav Mosnáček, PhD.**Príjemca **Ústav polymérov SAV**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied
2. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Univerzita Tomáša Ba'tu v Zlíne, Centrum polymérnych systémov, Česká republika
2. Lodz University of Technology, Department of Chemistry, Institute of Polymer and Dye Technology, Poland
3. Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Hungary

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

1. I. Lukáč, M. Danko, J. Mosnáček, Š. Chmela, „Spôsob sieťovania polystyrénu“. SK patent application PP 50057-2019

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

1. K. Borská, D. Moravčíková, J. Mosnáček „Photochemically induced ATRP of (meth)acrylates in the presence of air: The effect of light intensity, ligand, and oxygen concentration“, Macromol. Rapid Commun., Vol. 38, 1600639, DOI: 10.1002/marc.201600639 (2017), IF2015 = 4.265.
2. C. L. Savin, C. Peptu, Z. Kronekova, M. Sedlacik, M. Mrlik, V. Sasinkova, C. A. Peptu, M. Popa, J. Mosnacek „Polyglobalide-based porous networks containing poly (ethylene glycol) structures prepared by photoinitiated thiol-ene coupling“ Biomacromolecules, Vol. 19, pp. 3331-3342 (2018), IF2017 = 5.738.
3. D. Bondarev, K. Borská, M. Šoral, D. Moravčíková, J. Mosnáček „Simple tertiary amines as promoters in oxygen tolerant photochemically induced ATRP of acrylates“ Polymer Vol. 161, p. 122 (2019), IF2018 = 3.771.
4. E. Kutalkova, M. Mrlik, M. Ilcikova, J. Osicka, M. Sedlacik, J. Mosnáček „Enhanced and Tunable Electrorheological Capability using Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Modification with Simultaneous Reduction of the Graphene Oxide by Silyl-Based Polymer Grafting“ Nanomaterials Vol. 9, p. 308 (2019), IF2018 = 4.034.
5. G. Zain, D. Bondarev, J. Doháňošová, J. Mosnáček „Oxygen-tolerant photochemically induced atom transfer radical polymerization of the renewable monomer Tulipalin A“ ChemPhotoChem Vol. 3, p. 1138-1145 (2019).
6. K. Mosnáčková, J. Kollár, Y.-S. Huang, C.-F. Huang, J. Mosnáček „Synthesis Routes of

Uplatnenie výsledkov projektu

Kontrolované radikálové polymerizácie majú obrovský význam pri vývoji mnohých moderných technológií ako aj pri vývoji nových materiálov pre biomedicínu. Tieto polymerizácie umožňujú prípravu dobre definovaných polymérov s cieľovou molekulovou architektúrou a nanoštruktúrovanou morfológiou, čo umožňuje pripraviť polymérne materiály s požadovanými fyzikálnymi vlastnosťami pre špecifický typ aplikácie, preto je možné pripraviť nové materiály so zlepšenými alebo úplne novými vlastnosťami. Fotopolymerizácia predstavuje ekologickú alternatívu k tepelnému procesu, pretože pri tomto procese zvyčajne nevznikajú žiadne prchavé organické látky a jej výhodou je aj nízka aktivačná energia, čo umožňuje uskutočniť polymerizácie pri izbovej teplote, resp. i nižšej. FotoATRP technika, študovaná v rámci riešenia projektu využíva nízku koncentráciu katalyzátora a tým redukuje množstvo pre životné prostredie a zdravie škodlivých chemických činidiel a uľahčuje proces čistenia polymérneho materiálu od kovového katalyzátora. Napriek jej výhodám pri príprave nových polymérnych materiálov s cieľovými vlastnosťami, doteraz nebola využívaná priemyselne pri veľkovýrobe polymérnych materiálov. Metodiky vyvinuté v rámci riešenia projektu výrazne prispeli k riešeniu problému s vysokou citlivosťou katalyzátora na prítomnosť vzduchu a tým môžu prispieť k tomu, že táto technika sa stane v blízkej budúcnosti viac ekonomicky a ekologicky rentabilnou a bude využívaná priemyselne pre široké spektrum aplikácií.

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

V priebehu riešenia projektu sa uskutočnili experimenty v rámci všetkých štyroch pracovných balíkov. Výskum v rámci projektu splnil hlavné ciele stanovené v projekte:

1. Optimalizovali sa podmienky pre fotoATRP metakrylátov bez potreby odstránenia kyslíka z polymerizačnej zmesi a navrhol sa mechanizmus fotoATRP a vplyvu rôznych faktorov na spotrebu kyslíka prítomného v polymerizačnej zmesi, pred samotným naštartovaním polymerizácie.
2. Optimalizovali sa podmienky pre fotoATRP akrylátov ako aj pre obnoviteľný vinylový monomér, ktorý zvyšuje ekologický význam výsledkov projektu.
3. Pripravili sa blokové kopolyméry (met)akrylátov, čím sa potvrdilo zachovanie vysokého podielu koncových funkčných skupín napriek počiatočnej prítomnosti kyslíka v polymerizačnej zmesi. Vysokú živosť ako aj iniciačnú účinnosť potvrdili aj polymerizácie uskutočnené použitím nasýtených fluorescenčných ATRP iniciátorov v kombinácii s gélovou permeačnou chromatografiou s pripojeným fluorescenčným detektorom.
4. FotoATRP akrylátov sa aplikovala i pri polymerizácii v prítomnosti uhlíkových nanotrubičiek, pričom sa stanovil limit koncentrácie nanotrubičiek, nad ktorým polymerizácia nie je aplikovateľná. Jasne sa však preukázala výhoda fotoATRP v prítomnosti nanotrubičiek v porovnaní s iným typom ATRP využívajúcim redukčné činidlo na obnovu katalyzátora. Okrem toho sa optimalizovala fotoATRP (met)akrylátov i na ekologickejšie podmienky, t.j. emulznú polymerizáciu, ktorá umožňuje použitie vody namiesto organického rozpúšťadla.

Výsledky získané v rámci riešenia projektu boli zosumarizované v 17 publikáciách v medzinárodných SCI časopisoch, citovaných doteraz viac ako 60 krát.

Nový spôsob fotochemického sieťovania tenkých vrstiev polystyrénu, ktorý sa vyvinul v rámci riešenia projektu bol spísaný a podaný vo forme SK patentovej prihlášky.

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

During the project implementation, experiments within all four work packages were performed. It can be stated that the main goals of the project were fulfilled:

1. The conditions for photoATRP of methacrylates without the need to remove oxygen from the polymerization mixture were optimized and the mechanism of photoATRP and the influence of various factors on the consumption of oxygen present in the polymerization mixture before initiation of the polymerization was proposed.

2. Optimization of the conditions was achieved also in the case of photoATRP of acrylates as well as for the renewable vinyl monomer, which increases the ecological significance of the project results.

3. Block copolymers of (meth)acrylates were prepared, confirming the high fidelity of the terminal functional groups despite the initial presence of oxygen in the polymerization mixture. High viability as well as initiation efficiency were also confirmed by polymerizations performed using saturated fluorescent ATRP initiators in combination with analysis of the polymers using gel permeation chromatography with attached fluorescence detector.

4. PhotoATRP of acrylates was also applied in the presence of carbon nanotubes, setting a concentration limit for nanotubes above which the polymerization is not applicable. The advantage of photoATRP in the presence of nanotubes compared to another type of ATRP, using a reducing agent for catalyst recovery, has been clearly demonstrated. In addition, photoATRP of (meth)acrylates was optimized for more environmentally friendly conditions, i.e. emulsion polymerization, which allows the use of water instead of an organic solvent. The results obtained within the project implementation were summarized in 17 publications in international SCI journals, cited more than 60 times so far.

A new method of photochemical crosslinking of thin layers of polystyrene, which was developed within the project implementation, was written and submitted in the form of a SK patent application.