



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0338

Pokročilá fotochemicky indukovaná radikálová polymerizácia s prenosom atómu tolerantná k prítomnosti kyslíka

Zodpovedný riešiteľ **Mgr. Jaroslav Mosnáček, DrSc.**

Príjemca **Ústav polymérov SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied, v.v.i.
2. Centrum pre využitie pokročilých materiálov Slovenskej akadémie vied, v.v.i.
3. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Univerzita Tomáša Baťu v Zlíne, Centrum polymérnych systémov, Česká republika
2. Lodz University of Technology, Department of Chemistry, Institute of Polymer and Dye Technology, Poland

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

Nie sú

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

1. MOSNÁČKOVÁ, Katarína** - MRLÍK, Miroslav - MIČUŠÍK, Matej - KLEINOVÁ, Angela - SASINKOVÁ, Vlasta - POPELKA, Anton - OPÁLKOVÁ ŠÍŠKOVÁ, Alena - KASÁK, Peter** - DWORAK, Claudia L. - MOSNÁČEK, Jaroslav**. Light-responsive hybrids based on carbon nanotubes with covalently attached PHEMA-g-PCL brushes. In *Macromolecules*, 2021, vol. 54, p. 2412-2426. (2020: 5.985 - IF, Q1 - JCR) : <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02701>
2. GALAZIEWSKA, Monika - HOLOŠ, Ana - ILČÍKOVÁ, Markéta** - MRLÍK, Miroslav - OSICKÁ, Josef - SRNEC, Peter - MIČUŠÍK, Matej - MOUČKA, Robert - CVEK, Martin - MOSNÁČEK, Jaroslav** - PIETRASIK, Joanna**. One-Pot Strategy for the Preparation of Electrically Conductive Composites Using Simultaneous Reduction and Grafting of Graphene Oxide via Atom Transfer Radical Polymerization. In *Macromolecules*, 2021, vol. 54, 10177-10188, [7] p. (2020: 5.985 - IF, Q1 - JCR); <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01668>
3. CVEK, Martin** - KOLLÁR, Jozef - MRLÍK, Miroslav - MASAR, Milan - SULY, Pavol - URBANEK, Michal - MOSNÁČEK, Jaroslav**. Surface-initiated mechano-ATRP as a convenient tool for tuning of bidisperse magnetorheological suspensions toward extreme kinetic stability. In *Polymer Chemistry*, 2021, vol. 12, iss. 35, p. 5093-5105. (2020: 5.582 - IF, Q1 - JCR); <https://doi.org/10.1039/d1py00930c>

4. ZAIN, Gamal - BUČKOVÁ, Mária - MOSNÁČKOVÁ, Katarína - DOHÁŇOŠOVÁ, Jana - OPÁLKOVÁ ŠIŠKOVÁ, Alena - MIČUŠÍK, Matej - KLEINOVÁ, Angela - MATÚŠ, Peter - MOSNÁČEK, Jaroslav**. Antibacterial cotton fabric prepared by surface-initiated photochemically induced atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with subsequent quaternization. In *Polymer Chemistry*, 2021, vol. 12, p. 7073-7084. (2020: 5.582 - IF, Q1 - JCR); <https://doi.org/10.1039/D1PY01322J>
5. ILČÍKOVÁ, Markéta** - MRLÍK, Miroslav - CVEK, Martin - BONDAREV, Dmitrij - KRONEKOVÁ, Zuzana - KRONEK, Juraj - KASÁK, Peter - MOSNÁČEK, Jaroslav**. Atom transfer radical polymerization of 2-isopropenyl-2-oxazoline in solution and from the surface of carbonyl iron particles toward fabrication of a cytocompatible magneto-responsive hybrid filler. In *Macromolecules*, 2023, vol. 56, p. 3904-3912. (2022: 5.5 - IF, Q1 - JCR); <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c00400>
6. ZAIN, Gamal - JORDANOV, Igor - BISCHOF, Sandra - MAGOVAC, Eva - OPÁLKOVÁ ŠIŠKOVÁ, Alena - VYKYDALOVÁ, Anna - KLEINOVÁ, Angela - MIČUŠÍK, Matej - MOSNÁČKOVÁ, Katarína - NOVÁČIKOVÁ, Jana - MOSNÁČEK, Jaroslav**. Flame-retardant finishing of cotton fabric by surface-initiated photochemically induced atom transfer radical polymerization. In *Cellulose*, 2023, vol. 30, p. 2529-2550. (2022: 5.7 - IF, Q1 - JCR); <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04982-z>
7. ABDUL-KARIM, Rubina - KRONEKOVÁ, Zuzana - PIPPIG, Falko - POPELKA, Anton - MIČUŠÍK, Matej - KLEINOVÁ, Angela - PATHIWADA, Darshak - KASÁK, Peter** - MOSNÁČEK, Jaroslav**. Facile fabrication of high thickness hydrophilic polymer brushes via surface-initiated microliter-scale copper mediated PhotoATRP toward antifouling surfaces. In *European Polymer Journal*, 2024, vol. 209, art. no. 112900, [14] p. (2023: 5.8 - IF, Q1 - JCR); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112900>

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 cieľenou 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. Fotochemicky indukovaná radikálová polymerizácia s prenosom atómu (fotoATRP), študovaná v rámci riešenia projektu, využíva nízku koncentráciu katalyzátora a tým redukuje množstvo pre životné prostredie a zdraviu škodlivých chemických činidiel, uľahčuje proces čistenia polymérneho materiálu od kovového katalyzátora, a je aplikovateľná aj v prítomnosti vzduchu. Napriek jej výhodám pri príprave nových polymérnych materiálov s cieľenými vlastnosťami, doteraz nie je využívaná priemyselne pri veľkovýrobe polymérnych materiálov. Výskum v rámci projektu ukázal aplikovateľnosť fotoATRP za rôznych špecifických podmienok, pričom bolo možné dosiahnuť špecifické povrchové vlastnosti anorganických aj organických (nano)materiálov, ako napr. antibakteriálne vlastnosti, nezanášajúce sa povrchy, materiály so zníženou horľavosťou, materiály podporujúce biomineralizáciu, alebo povrchy pre selektívnu interakciu s nádorovými bunkami. Optimalizovali sa i podmienky pre rýchlu fotopolymerizáciu za vzniku gélov aplikovateľnú pri zubných výplniach a potenciálne i pri 3D fotoprintingu. FotoATRP za heterogénnych podmienok zase umožňuje prípravu polymérnych (nano)častíc aplikovateľných ako nosičov liečiv.

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 hlavný cieľ rozšírenia aplikovateľnosti fotoATRP tolerantnej k prítomnosti vzduchu v pokročilých polymerizačných metódach s cieľom vývoja ekonomickú a ekologicky efektívnejšej techniky pre dosiahnutie materiálov s požadovanými vlastnosťami:

1. Optimalizovali sa podmienky pre fotoATRP vinylových monomérov z povrchu rôznych anorganických a organických (nano)materiálov, pričom sa úspešne modifikovali vlastnosti povrchov a nanočastíc. V závislosti od typu naočkovanej polyméru sa získali antibakteriálne vlastnosti, nezanášajúce sa povrchy, materiály so zníženou horľavosťou, materiály podporujúce biomineralizáciu, alebo povrchy pre selektívnu interakciu s

nádorovými bunkami.

2. Optimalizovali sa podmienky pre fotoATRP vinylových monomérov pre syntézu polymérov v heterogénnych podmienkach, pričom vznikali (nano)častice s funkčnými skupinami na povrchu, prístupnými pre ďalšiu postfunctionalizáciu.

3. Optimalizovali sa podmienky prietokovej fotoATRP pre polymerizáciu akrylátov, čo umožňuje kontinuálnu syntézu homopolymérov ako aj (blokových) kopolymérov, čím sa urýchlil celý proces syntézy dobre definovaných polymérov. Prietoková fotoATRP sa taktiež použila na prípravu blokových kopolymérov s vlastnosťami termoplastických elastomérov.

4. Optimalizovali sa podmienky fotoATRP dimetakrylátov, pričom sa dosiahla vysoká rýchlosť polymerizácie pri súčasnom dosiahnutí bodu zgélovatenia pri vyšších konverziách dvojitej väzby. Vďaka tomu vznikajúci polymérny gél vykazuje nižšie zmršťovanie, rovnomernejšiu veľkostnú distribúciu pórov, lepšie mechanické vlastnosti a nižšiu mieru žltnutia na svetle v porovnaní s polymérnym gélom pripraveným pomocou voľnoradikálovej fotopolymerizácie. Preukázala sa vhodnosť použitia vyvinutého systému pri vytvrdzovaní zubných výplní.

Výsledky získané v rámci riešenia projektu boli zosumarizované v 23 publikáciách v medzinárodných SCI časopisoch, citovaných doteraz viac ako 80 krát.

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

Within the project implementation, planned experiments were carried out within all four work packages. Research within the project fulfilled the main goal to extend the applicability of the oxygen tolerant photoATRP to advanced polymerization methods with the aim of developing a cost-effective, environmentally friendly more efficient technique for preparation of materials with the required properties:

1. The conditions for photoATRP of vinyl monomers from the surface of various inorganic and organic (nano)materials were optimized, while the properties of surfaces and nanoparticles were successfully modified. Depending on the type of grafted polymer, antibacterial properties, non-fouling surfaces, materials with reduced flammability, materials supporting biomineralization, or surfaces for selective interaction with tumor cells were obtained.

2. The conditions for the photoATRP of vinyl monomers for the synthesis of polymers in heterogeneous conditions were optimized, creating (nano)particles with functional groups on the surface, accessible for further post-functionalization.

3. The conditions of flow photoATRP for the polymerization of acrylates have been optimized, which allows the continuous synthesis of homopolymers as well as (block) copolymers, thereby speeding up the whole process of synthesis of well-defined polymers. Flow photoATRP has also been used to prepare block copolymers with properties of thermoplastic elastomers.

4. The photoATRP conditions of dimethacrylates were optimized, achieving a high rate of polymerization while simultaneously reaching the gelation point at higher double bond conversions. As a result, the resulting polymer gel exhibited lower shrinkage, more uniform pore size distribution, better mechanical properties, and a lower rate of yellowing in light compared to the polymer gel prepared by free radical photopolymerization. The suitability of using the developed system for curing dental fillings has been proven.

The results obtained as part of the project were summarized in 23 publications in international SCI journals, cited more than 80 times so far.