

Uzyskanie kontroli nad przebiegiem polimeryzacji wolnorodnikowej poprzez chemiczną lub fizyczną modyfikację makrorodników zyskało miano niewątpliwie jednego z największych osiągnięć naukowych w chemii polimerów ostatniego dwudziestolecia. W tym celu opracowano kontrolowane metody polimeryzacji (CRP) nadające jej cechy polimeryzacji „*pseudo-żyjącej*”, w tym polimeryzacja z trwałym wolnym rodnikiem (SFRP), polimeryzacja rodnikowej z przeniesieniem łańcucha (ATRP) oraz polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT). Obecnie dominującym trendem w metodach CRP jest dążenie do zmniejszania i/lub eliminowania występujących w nich wad i ograniczeń, w tym m.in. konieczności stosowania toksycznych reagentów w układach katalitycznych np. związków metaloorganicznych. W ostatnim czasie, w odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie stosowania nietoksycznych reagentów najprężniej rozwijającymi się metodami CRP stały się polimeryzacje inicjowane światłem i fotochemicznie. Z uwagi na uniwersalność największe znaczenie zyskały foto-ATRP i foto-RAFT, które z powodzeniem zaadoptowano do syntezy dobrze zdefiniowanych polimerów. Nie mniej jednak zasadniczym ograniczeniem metod CRP utrudniającym syntezę polimerów o bardzo dużych ciężarach jest niskie stężenie rodników wpływające na małą szybkość reakcji. Dodatkowo spośród szerokiej gamy monomerów wyróżnić można tzw. „mniej aktywowane monomery” (ang. LAMs), do których zalicza się m.in. *N*-winylopirolidon (VP) i *N*-winylotriazole (VTA). Monomery te, ze względu na swoją budowę chemiczną (nieskonjugowana grupa *N*-winyłowa) charakteryzują się mniejszą aktywnością i polimeryzowalnością w porównaniu do tych o większej aktywności (ang. MAMs). Powyższe właściwości sprawiają, że polimeryzacja LAMs wobec klasycznej polimeryzacji wolnorodnikowej (FRP) oraz CRP jest utrudniona, a często niemożliwe jest uzyskanie wysokich konwersji, a także dobrze zdefiniowanych polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Warto nadmienić iż polimery na bazie LAMs stanowią interesującą grupę materiałów mających duże znaczenie w naukach biomedycznych (np. poli(*N*-winylopirolidon), PVP) lub elektronice i optoelektronice (np. poli(*N*-winylotriazole), poli(*N*-winylokarbazol).

Okazuje się, że zwiększenie konwersji oraz polimeryzowalności monomerów, w tym również posiadających zawadę steryczną następuje wskutek kompresji układu. Ponadto prowadzenie reakcji w warunkach podwyższonego ciśnienia znacznie zwiększa jej szybkość. Dodatkowo metody wysokociśnieniowe przyczyniają się do znacznego uproszczenia elementów układu reakcyjnego, przez co możliwe jest prowadzenie reakcji bez konieczności stosowania rozpuszczalników i katalizatorów. Pozwalają one również na ograniczenie kinetycznych i termodynamicznych czynników limitujących występujących w metodach CRP i otrzymanie polimerów o bardzo dużych ciężarach. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom w niniejszym projekcie proponujemy zastosowanie innowacyjnej metody obejmującej wysokociśnieniową klasyczną i kontrolowaną polimeryzację rodnikową indukowaną światłem wybranych monomerów typu LAMs, dodatkowo posiadających zawadę steryczną i/lub występujących w postaci monomerycznych cieczy jonowych. Dobór monomerów podyktowany był ich określonymi właściwościami fizyko-chemicznymi oraz potencjalnym wykorzystaniem jako materiałów specjalnych w naukach biomedycznych (substancja wiążąca lek np. PVP) i elektronice (polimery przewodzące na bazie poli(*N*-winylotriazoli), gdzie wymagane jest stosowanie makrocząsteczek o dobrze zdefiniowanej strukturze. Metoda ta bazuje na wykorzystaniu nieopisanej dotychczas w literaturze fotopolimeryzacji katalizowanej wysokim ciśnieniem. Głównym celem projektu będzie zatem ustalenie w oparciu o dane kinetyczne najbardziej optymalnych warunków wysokociśnieniowej, foto- i fotochemicznie inicjowanej polimeryzacji wybranych monomerów *N*-winyłowych prowadzących do uzyskania jonowych i niejonowych makrocząsteczek o ściśle określonych parametrach. Projekt również ma na celu zbadanie wpływu wysokiego ciśnienia na polimeryzowalność monomerów zawierających grupy funkcyjne obciążające go sterycznie oraz na właściwości fizyko-chemiczne i reologiczne polimerów. Otrzymanie polimerów o pożądanym ciężarze cząsteczkowym i małej dyspersyjności jest szczególnie istotne w przypadku badania m.in. właściwości fizyko-chemicznych i reologicznych polimerów. Warto podkreślić, że realizacja projektu pozwoli na stworzenie bezpośrednich zależności między poszczególnymi parametrami polimerów np. ciężarem a temperaturą zeszklenia, przewodnictwem, wytrzymałością mechaniczną. Ważnym elementem projektu będzie również wstępne zakwalifikowanie polimerów na podstawie uzyskanych wyników badań jako potencjalnych materiałów specjalnych do zastosowań biomedycznych i elektronicznych.