

W obecnych czasach coraz większe znaczenie w przemyśle związane jest z projektowaniem i prowadzeniem procesów w sposób proekologiczny. Nie inaczej jest w przypadku wytwarzania materiałów polimerowych. Stymuluje to bardzo duże zainteresowanie metodami opierającymi się na procesach inicjowanych fotochemicznie. Tworzywa takie otrzymywane są przy użyciu światła z pominięciem konieczności stosowania wysokich temperatur, co pozwala na ograniczenie zużycia energii potrzebnej do przeprowadzenia procesu. Fotopolimeryzacje prowadzi się również bez wykorzystania rozpuszczalników co doskonale wpisuje się w wiodące trendy zielonej chemii.

Obecnie procesy fotopolimeryzacji stanowią jedne z najbardziej wydajnych metod otrzymywania materiałów polimerowych, a dodatkowo cały czas jest to dziedzina prężnie się rozwijająca. Najczęściej stosowaną metodą polimeryzacji z użyciem światła jest fotopolimeryzacja rodnikowa. Fotopolimeryzacja rodnikowa polega na otrzymaniu produktu w wyniku łączenia się pojedynczych cząsteczek monomeru w długie łańcuchy. Aby to osiągnąć konieczne jest wprowadzenie do układu fotoinicjatorów, związków chemicznych, które pod wpływem światła ultrafioletowego (UV) lub widzialnego (Vis) ulegają rozpadowi, tworząc centra aktywne (rodniki). Fotoinicjator jest elementem nie tylko inicjującym cały proces, ale także determinującym konieczne do zastosowania warunki i parametry procesowe. Szczególnie istotne jest naświetlenie całej kompozycji światłem o długości odpowiadającej widmu absorpcji zastosowanego inicjatora, aby mógł on ulec fotodysocjacji do postaci reaktywnych rodników.

Początkowo proces fotopolimeryzacji prowadzono z wykorzystaniem światła UV i używano go przede wszystkim w przemyśle powłokotwórczym. Na dzień dzisiejszy jednak, proces ten zyskuje znaczenie również w innych dziedzinach przemysłu, np. w fotolitografii, medycynie, mikroelektronice, a najszybciej technologia ta rozwija się w druku 3D. Niestety powyższe gałęzie przemysłu mocno ograniczają możliwości użycia fotoinicjatorów działających w zakresie UV. Wynika to m. in. ze względu na szkodliwość tego promieniowania na człowieka, czy w przypadku druku 3D, braku możliwości osiągnięcia odpowiednich głębokości utwardzenia. Z drugiej strony obecnie nie znajduje się wiele dostępnych inicjatorów, które w sposób wydajny działałyby pod wpływem światła widzialnego, a najwydajniejsze są związki oparte na tlenkach fosfin, które według ostatnich doniesień literaturowych określane są jako związki silnie toksyczne. Raporty wskazują na konieczność wycofania wspomnianych związków z licznych zastosowań do końca 2022 roku. Wspomniane fakty ukazują konieczność poszukiwania nowych, innowacyjnych rozwiązań.

Dlatego też tematem planowanych prac w niniejszym projekcie jest otrzymanie wysokowydajnych jednoskładnikowych fotoinicjatorów rodnikowych wykazujących aktywność w zakresie światła widzialnego. Idea syntezy nowych inicjatorów opiera się na rozszerzeniu układu sprzężonego znanych i z powodzeniem stosowanych rozwiązań używanych w zakresie UV – inicjatorów benzoinowych, co zapewni im wysoką wydajność inicjacji procesu fotopolimeryzacji. Rozszerzenie układu sprzężonego pozwoli na batochromowe przesunięcie widma, dzięki czemu inicjatory działać będą pod wpływem diod LED z maksimum emisji w świetle widzialnym. W przypadku braku osiągnięcia zakładanego widma absorpcji, zaplanowane zostaną dalsze modyfikacje polegające na wprowadzeniu grup funkcyjnych, które przesuną widmo jeszcze bardziej. Otrzymane inicjatory są związkami nowymi, wcześniej nie opisanymi w literaturze.

Nowe inicjatory zostaną scharakteryzowane spektroskopowo. Dla każdego zostanie wyznaczone widmo absorpcji, wyliczony molowy współczynnik absorpcji i przeprowadzony test fotolizy aby sprawdzić zdolność zaproponowanych układów do fotodysocjacji pod wpływem światła widzialnego. Kinetyka procesu fotopolimeryzacji oraz stopnie konwersji zostaną wyznaczone przy pomocy techniki FT-IR, a dodatkowe pomiary DSC, fotoreologiczne oraz elektrochemiczne pozwolą na dokładniejsze zrozumienie przebiegu procesu polimeryzacji z użyciem zaproponowanych układów. Kolejny etap badań zostanie przeprowadzony dla związków wykazujących najlepsze właściwości i będzie polegał na zbadaniu ich cytotoxycywności. Ostatnim etapem badań będzie przetestowanie najlepszych fotoinicjatorów pod kątem możliwości ich wykorzystania aplikacyjnego – w typ przypadku druku 3D.

Dodatkową korzyścią z prac prezentowanych w tym projekcie będzie poszerzenie aktualnego stanu wiedzy na temat procesów fotopolimeryzacji oraz systemów biorących udział w tych procesach.

