

Streszczenie pracy w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska zawiera wyniki badań, których celem była synteza α -(difluorometylo)styrenu (DFMST), sprawdzenie jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej, otrzymanie nowych materiałów fluoropolimerowych na jego bazie oraz badania zarówno struktury, możliwości modyfikacji, jak i wpływu difluorometylowej grupy funkcyjnej na właściwości fizykochemiczne polimerów. Uzyskane wyniki wpisują się w światowe trendy poszukiwania odpowiednich monomerów i syntez innowacyjnych materiałów fluoropolimerowych.

W pierwszym etapie badań opracowano wydajną metodę otrzymania α -(difluorometylo)styrenu (DFMST) w gramowej skali. Dostępność difluorowanego monomeru umożliwiła przeprowadzenie reakcji konwencjonalnych kopolimeryzacji rodnikowych ze styrenem (ST), w wyniku których otrzymano serię fluorowanych kopolimerów aromatycznych, o ogólnym wzorze poli(DFMST-*co*-ST), zawierających od 10 do 48 mol% meru DFMST w łańcuchu kopolimerowym. W toku badań zaobserwowano, że zwiększana ilość fluorowanego komonomeru użytego w reakcji, powodowała spadek wydajności polimeryzacji i drastycznie obniżenie wartości średnich ciężarów cząsteczkowych tworzonych kopolimerów. Co więcej, dla układu kopolimeryzacyjnego DFMST/ST przeprowadzono badania kinetyki reakcji, które umożliwiły wyznaczenie współczynników reaktywności. Ich wartości, w połączeniu z brakiem skłonności do tworzenia homopolimerów przez DFMST, dostarczyły informacji o reaktywności obu monomerów w badanym układzie kopolimeryzacyjnym. Zaobserwowano, że DFMST znacząco spowalnia proces polimeryzacji styrenu. Ponadto, ustalono, że otrzymane fluoropolimery poli(DFMST-*co*-ST) są zbudowane z oligostyrenowych mikrobloków poprzedzielanych losowo, pojedynczymi merami DFMST. Ważnym aspektem prowadzonych prac było scharakteryzowanie właściwości termicznych i powierzchniowych fluoropolimerów. Wykazano, że wprowadzenie nawet niewielkiej ilości merów DFMST wpływa znacząco na poprawę termostabilności. Natomiast analiza charakteru powierzchni tworzonych przez fluoropolimery poli(DFMST-*co*-ST) wykazała, że otrzymano materiały o właściwościach typowo hydrofobowo-lipofilowych. W badaniach przeprowadzono również reakcje sulfonowania wybranych polimerów poli(DFMST-*co*-ST), które skutkowały wprowadzeniem grup $-SO_3H$ do pierścieni aromatycznych niepolarnych polimerów. Analiza dostępnymi metodami fizykochemicznymi potwierdziła, że w przeprowadzonych reakcjach modyfikacji kopolimerów grupa sulfonowa wprowadzona była selektywnie, tylko do zaktywowanych pierścieni merów ST. Mery DFMST pozostały niepodstawione, ze względu

na dezaktywację pierścieni fenylowych wywołaną silnym efektem wyciągającym elektrony indukowanym przez grupę $-CF_2H$. W ostatnim etapie badań przeprowadzono serię reakcji kontrolowanej kopolimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu jodu (ITP) DFMST i ST. Technika kontrolowanej polimeryzacji ITP umożliwiła otrzymanie ω -jodo oraz α,ω -dijodo sfunkcjonalizowanych kopolimerów (semitelechelicznych oraz telechelicznych) o ogólnych wzorach odpowiednio $C_6F_{13}poli(DFMST-co-ST)I$ oraz $(C_3F_6poli(DFMST-co-ST)I)_2$. Co więcej, w pracy porównano efektywność działania dwóch czynników przeniesienia atomu jodu, 1-jodoperfluoroheksanu i 1,6-dijodoperfluoroheksanu, które wykazało, że w tego typu polimeryzacjach bardziej skuteczna jest pochodna zawierająca dwa atomy jodu. Wykazano, że badane reakcje kontrolowanej kopolimeryzacji rodnikowej fluorowanej pochodnej α -metylostyrenu ze styrenem zachodziły w sposób kontrolowany, co umożliwiło syntezę polimerów ściśle zdefiniowanych pod kątem ciężarów cząsteczkowych.

Otrzymane dotychczas fluorowane kopolimery aromatyczne ze względu na bardzo ciekawe właściwości termiczne oraz powierzchniowe mogą pretendować do bycia obiecującymi fluoropolimerami jonoprzewodzącymi, które mogłyby zostać wykorzystane w przyszłości w produkcji membran do selektywnej wymiany protonów w ogniwach paliwowych.