

## Rafał Januszewski

### „Synteza i właściwości nowych funkcjonalizowanych polimerów butadienowych”.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była funkcjonalizacja polibutadienu na drodze katalitycznego hydrosililowania organofunkcyjnymi wodorosilanami i siloksanami. Reakcja hydrosililowania wytypowana jako główne narzędzie syntetyczne, służące realizacji założeń pracy, jest jednym z najważniejszych procesów chemicznych stosowanych w syntezie związków krzemooorganicznych, cechującym się wysoką wydajnością, selektywnością i tolerancją dla szerokiego zakresu grup funkcyjnych. Stosując komercyjnie dostępny polibutadien, zawierający znaczny udział jednostek 1,2-winylowych, wykonano szereg testów katalitycznych w obecności powszechnie znanych kompleksów metali bloku d, pełniących rolę katalizatorów procesu hydrosililowania. Reakcje prowadzono zarówno z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych silanów i siloksanów jak i szeregu nowych, dotychczas nieznanymi i nieopisywanych w literaturze naukowej pochodnych krzemooorganicznych. Wymusiło to opracowanie nowych, efektywnych protokołów syntetycznych otrzymywania organofunkcyjnych dimetylowodorosilanów metodą one-pot oraz selektywnej funkcjonalizacji 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu szerokim wachlarzem olefin i związków winylosililowych oraz opis właściwości spektroskopowych nowo otrzymanych pochodnych. Ich wykorzystanie w badaniach procesu hydrosililowania polibutadienu doprowadziło z kolei do otrzymania grupy 38 funkcjonalizowanych polibutadienów, różniących się rodzajem grup organicznych i stopniem funkcjonalizacji.

Intensywne badania procesu w obecności szerokiego wachlarza reagentów pozwoliły na wskazanie wielu istotnych z technologicznego i mechanistycznego punktu widzenia korelacji, pomiędzy strukturą stosowanych związków krzemooorganicznych oraz ich reaktywnością w procesie syntezy funkcjonalizowanych polibutadienów, opartych na reakcji ich katalitycznego hydrosililowania. Wykazano między innymi, że zastosowanie związków krzemooorganicznych, zawierających podstawniki powodujące znaczną zawadę steryczną prowadzi do tworzenia produktów dehydrogenującego sililowania, natomiast wykorzystanie pochodnych dimetylosililowych o ogólnym wzorze  $\text{HSiMe}_2\text{R}$  zawsze kieruje reakcję w stronę tworzenia produktów nasyconych, jednakże podstawnik „R” determinuje reaktywność związku. Ponadto, na przykładzie alkoksy-, alkoksyalkilo-, trialkilo- i aryloalkilosilanów zbadano wpływ właściwości sterycznych i elektronowyciągających podstawników na reaktywność oraz selektywność

w reakcji hydrosililowania polibutadienu. Dodatkowo wykazano, że grupy funkcyjne odseparowane od rdzenia dimetylosililowego również wpływają na postęp reakcji. Jednym z ważniejszych osiągnięć jest także wykorzystanie po raz pierwszy procesu hydrosililowania polienu w jednoetapowej syntezie multifunkcjonalizowanych pochodnych tej grupy polimerów.

Zsyntezowane związki molekularne oraz polimerowe zostały scharakteryzowane spektroskopowo, a wyselekcjonowane funkcjonalizowane polibutadieny wykorzystano w syntezie materiałów powłokowych oraz jako reaktywne dodatki do żywic epoksydowych, określono także ich wpływ na właściwości termiczne i mechaniczne otrzymanych materiałów. Badaniom poddano także proces sieciowania addycyjnego polibutadienu związkami krzemoorganicznymi o różnej strukturze przestrzennej i określono wpływ struktury czynnika sieciującego na właściwości otrzymanych kauczuków.