Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.
„Otrzymywanie (met)akrylanowych spoiw klejowych metodą fotopolimeryzacji w masie”.

mgr inż. Konrad Gziut

Promotor: Promotor: dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT

Żywice akrylanowe (ARs) są surowcem stosowanym do produkcji różnego rodzaju wyrobów (od klejów i powłok dekoracyjno-ochronnych, po materiały medyczne, opto-elektroniczne czy drukowane w 3D). Wytwarzane są z monomerów akrylanowych tj. kwasu akrylowego, metakrylowego oraz ich estrów. Szeroka gama dostępnych na rynku monomerów pozwala na projektowanie, w szerokim zakresie, właściwości ARs oraz produktów z nich wytwarzanych. Najczęściej żywice akrylanowe wytwarzane są metodą polimeryzacji rodnikowej w rozpuszczalniku. Proces ten prowadzi się przez kilka godzin w podwyższonej temperaturze (zazwyczaj 60-180°C), z wykorzystaniem inicjatora termicznego oraz rozpuszczalników organicznych.

Okazuje się, że proces syntezy ARs można znacznie usprawnić, wykorzystując do tego celu metodę fotopolimeryzacji, która kojarzona jest głównie z fotosieciowaniem / fotoutwardzaniem materiałów cienkowarstwowych. Rodnikowa fotopolimeryzacja w masie to metoda dająca możliwość skrócenia czasu syntezy żywic akrylanowych i wykluczenia rozpuszczalników organicznych, przy jednoczesnym, drastycznym obniżeniu zużycia energii. Proces ten prowadzi się w szklanym reaktorze, w atmosferze gazu obojętnego, bez udziału rozpuszczalników organicznych, a jako źródło światła UV wykorzystać można tanie i ogólnodostępne diody LED. Jak dotąd, nie opisano, jak warunki prowadzenia procesu rodnikowej fotopolimeryzacji w masie, służącej do wytwarzania żywic, tj. szybkość mieszania, intensywność promieniowania, rodzaj oraz ilość fotoinicjatora czy budowa chemiczna monomerów, wpływają na przebieg procesu oraz właściwości i strukturę polimerów, a także produktów z nich wytwarzanych. Określenie wpływu podstawowych parametrów prowadzenia procesu wydaje się więc niezbędne do dokładnego poznania i rozwinięcia tej metody otrzymywania ARs. Posiadając tę wiedzę można byłoby wytwarzać żywice w sposób zrównoważony i proekologiczny (znacznie szybciej, przy niższym zużyciu energii oraz drastycznym zmniejszeniu wykorzystywanych lotnych związków organicznych).

W niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na określeniu wpływu wybranych warunków prowadzenia procesu fotopolimeryzacji w masie, na przebieg procesu, właściwości

otrzymywanych żywic (met)akrylanowych oraz na właściwości termiczne i mechaniczne uzyskiwanych z nich termoutwardzalnych klejów konstrukcyjnych o właściwościach samoprzylepnych. Tego typu kleje stosowane są do łączenia elementów np. w konstrukcjach samolotów. Aplikowane są w formie filmu / taśmy samoprzylepnej, a po utwardzeniu termicznym tworzą wysoce wytrzymałe spoiny, o wytrzymałości na ścinanie wynoszącej minimum 7 MPa.

Takie założenia pracy determinowały wybór mieszaniny monomerów do procesu fotopolimeryzacji w masie, m.in. funkcyjnych akrylanów i metakrylanów (tj. z grupą epoksydową/oksetanową i hydroksylową). Dysertacje podzielono klasycznie, na część teoretyczną oraz doświadczalną. W części teoretycznej przedstawiono przegląd literaturowy dotyczący fotopolimeryzacji rodnikowej akrylanów oraz wykorzystywanych w tym procesie fotoinicjatorów i monomerów. Ujęto również informacje dotyczące klejów konstrukcyjnych, w szczególności tych o właściwościach samoprzylepnych. W części badawczej wyróżniono badania wstępne oraz badania właściwe. W części wstępnej zidentyfikowano kluczowe parametry procesu syntezy żywic i wstępnie określono ich wartości, które pozwoliły wytworzyć pierwsze żywice akrylanowe, a z nich pierwsze kleje. Dalszą część pracy poświęcono badaniom dotyczącym wpływu rodzaju fotoinicjatora, szybkości mieszania oraz dodatkowych monomerów na przebieg syntez oraz właściwości otrzymywanych produktów (żywic oraz klejów). W ramach badań, określano kinetykę reakcji fotopolimeryzacji (foto-DSC). Charakteryzowano otrzymywane ARs poprzez średnie ciężary cząsteczkowe kopolimerów (GPC), konwersję monomerów (NMR), zawartość części stałych (TGA) i lepkość dynamiczną. Wytwarzane z nich samoprzylepne taśmy konstrukcyjne testowano pod kątem właściwości samoprzylepnych (adhezja, kohezja oraz lepność), a po utwardzeniu termicznym określano ich właściwości termo-mechaniczne (DMTA) i wytrzymałość na ścinanie. Badano również proces samego utwardzania termicznego (DSC, FTIR) i określano gęstość usieciowania powstałych spoin klejowych.

Rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że metodą fotopolimeryzacji w masie można efektywnie i z wykluczeniem rozpuszczalników organicznych, uzyskiwać żywice akrylanowe o pożądanych właściwościach. Z wykorzystaniem żywic otrzymanych z akrylanu butylu (BA), akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA) oraz metakrylanu glicydylu (GMA) wytworzono samoprzylepne taśmy strukturalne o wytrzymałości na ścinanie powyżej 17,7 MPa. Ponadto uwidoczniono, jak duży wpływ na przebieg procesu i właściwości produktów odgrywają

zgłębiane parametry. Zwiększając szybkość mieszania wsadu reaktora, uzyskuje się efekt wydłużenia czasu reakcji (łagodniejszy, bardziej kontrolowany przebieg syntezy) oraz możliwość uzyskania wyższej konwersji monomerów bez wystąpienia efektu żelu. Co więcej, dobierając ilość fotoinicjatora oraz szybkość mieszania wsadu można uzyskać wyższą konwersję monomerów, a jednocześnie niższe średnie ciężary cząsteczkowe i lepkość. Wyraźne różnice w przebiegu syntez odnotowano również, w wyniku wprowadzenia do mieszaniny monomerów podstawowych (BA/HEA/GMA) niewielkiej ilości czwartego komonomeru. Największą zmianę spowodowało wprowadzenie styrenu, który wydłużył czas syntezy niemal 20-to krotnie (z 7 do 120 min). Konwersja monomerów wyniosła 64% przy lepkości 3,5 Pa·s (dla monomerów podstawowych uzyskano jedynie 37% przy lepkości 3 Pa·s, a próby uzyskania wyższej konwersji kończyły się pojawieniem żelu w układzie). Oprócz wprowadzanych monomerów duży wpływ ma oczywiście także rodzaj i ilość fotoinicjatora. Testowano różne fotoinicjatory I rodzaju, a najlepsze efekty (najwyższą efektywność) uzyskano z udziałem tlenków acylofosfiny.