

STRESZCZENIE PRACY

W rozprawie doktorskiej składającej się z serii czterech artykułów naukowych przedstawiono wyniki badań, których celem było opracowanie unikalnych strategii syntetycznych, bazujących na tzw. podwójnej katalizie tj. wykorzystujących „wewnętrzne” nietoksyczne układy inicjująco/katalityczne oraz „zewnętrzny” czynnik fizyczny (w postaci podwyższonego ciśnienia), indukujące/kontrolujące przebieg procesu polimeryzacji różnego typu monomerów. Niniejsza praca skupia się głównie na metodach polimeryzacji monomerów zaliczanych do „trudno polimeryzujących” oraz tzw. „mniej aktywowanych”, ze szczególnym uwzględnieniem γ -butyrolaktonu (GBL) i 1-winylo-2-pirolidonu (VP) – będących prekursorami polimerów o ogromnym znaczeniu w kontekście zastosowań biomedycznych i farmaceutycznych. Głównym celem tej pracy było opracowanie innowacyjnych, wysoce wydajnych i co istotne kontrolowanych metod polimeryzacji (z otwarciem pierścienia – ROP GBL oraz wolnorodnikowej FRP VP), pozwalających na otrzymanie ultraczystych polimerów o ściśle zdefiniowanych parametrach (tj. celowanym ciężarze cząsteczkowym, dyspersyjności i topologii łańcucha).

Przeprowadzone badania dowiodły, że zastosowanie wysokiego ciśnienia, jako siły napędowej pozwala na wymuszenie procesu polimeryzacji ROP GBL, która w warunkach ciśnienia atmosferycznego nie jest możliwa lub przebiega z niewielką wydajnością, nawet w bardzo niskich temperaturach. Użycie wysokiego ciśnienia i odpowiednich warunków umożliwiło również przeprowadzenie procesu polimeryzacji FRP VP w sposób wysoce kontrolowany, a w efekcie otrzymanie ultraczystych polimerów o parametrach nieosiągalnych dla przemysłu (szeroki zakres ciężarów cząsteczkowych i niższa dyspersyjność) na drodze szybkiej i wydajnej syntezy bez użycia dodatkowych katalizatorów. Podstawowa charakterystyka otrzymanych w ten sposób makrocząsteczek z wykorzystaniem technik spektroskopowych (NMR, FT-IR, MALDI-TOF) i chromatograficznych (SEC-LALLS), została rozszerzona o kompleksowe, interdyscyplinarne badania (m.in. kalorymetryczne, reologiczne oraz biologiczne). Wykazano także, że topologia oraz długość łańcucha PVP ma kluczowe znaczenie podczas opracowywania nowych formułacji z substancjami aktywnymi (stopień załadowania leku, szybkość uwalniania).

Podsumowując, na podstawie wyników badań, omawianych w niniejszej rozprawie, można stwierdzić, że zastosowanie kompresji układu pozwala na *i)* przełamanie ograniczeń termodynamicznych trudno-polimeryzujących układów, *ii)* skrócenie czasu reakcji i znaczne zwiększenie jej wydajności, *iii)* syntezę polimerów „szytych na miarę”, o lepszych, a nawet unikalnych parametrach (większe ciężary cząsteczkowe i mniejsza dyspersyjność) w porównaniu do polimeryzacji w ciśnieniu atmosferycznym, *iv)* uproszczenie elementów układu reakcyjnego (co ogranicza konieczność stosowania toksycznych reagentów).