



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dziedzina: **Nauki Ścisłe i Przyrodnicze**

Dyscyplina: **Nauki Chemiczne**

Magdalena Grzesiak

nr albumu: 272478

**Porowate kopolimery metakrylowe modyfikowane
przy użyciu polimeryzacji RAFT
(Porous methacrylic copolymers modified using RAFT
polymerization)**

Rozprawa doktorska przygotowywana pod kierunkiem naukowym
dr hab. Marty Grochowicz, prof. UMCS

w Instytucie Nauk Chemicznych

LUBLIN, 2026

Chciałabym serdecznie podziękować mojej Promotor
dr hab. Marcie Grochowicz, prof. UMCS
za wszechstronną pomoc, opiekę merytoryczną, cenne uwagi
oraz liczne sugestie udzielane mi podczas realizacji badań naukowych
oraz pomoc w przygotowaniu niniejszej pracy doktorskiej

Chciałabym również podziękować **koleżankom**
oraz wszystkim **pracownikom** Katedry Chemii Polimerów UMCS
za wsparcie i życzliwość podczas wykonywania pracy doktorskiej
oraz nieustanną motywację do realizowania celów naukowych.

Mężowi i rodzinie dziękuję za pomoc, cierpliwość
motywację i nieustającą wiarę we mnie.

Spis treści

Wstęp.....	6
Część literaturowa.....	7
1. Polimery porowate.....	8
1.1. Polimeryzacja strąceniowa.....	9
1.2. Polimeryzacja dyspersyjna.....	10
1.3. Polimeryzacja spęczniania	11
1.4. Emulsyfikacja membranowa/mikrokanalikowa	12
2. Czynniki wpływające na tworzenie mikrosfer polimerowych o porowatej strukturze.....	13
3. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych.....	15
3.1. Funkcjonalizacja aminami.....	16
3.2. Funkcjonalizacja kwasami karboksylowymi.....	17
3.3. Funkcjonalizacja tiolami	18
3.4. Funkcjonalizacja azydkami	20
3.5. Modyfikacja powierzchni polimerów metodami szczepienia	21
4. Polimeryzacja z addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT).....	22
4.1. Mechanizm polimeryzacji RAFT	23
4.2. Inicjatory stosowane w polimeryzacji RAFT.....	24
4.3. Monomery stosowane w polimeryzacji RAFT	24
4.4. Czynniki przenoszenia łańcucha w polimeryzacji RAFT	24
5. Zastosowanie mikrosfer polimerowych.....	28
5.1. Fazy stacjonarne do kolumn chromatograficznych i SPE.....	28
5.2. Nośniki do katalizy w fazie stałej	29
5.3. Sorpcja metali ciężkich	29
5.4. Sorpcja leków.....	30
Część doświadczalna.....	31
6. Cel pracy.....	32
7. Odczynniki.....	33
8. Preparatyka kopolimerów oraz substratów do ich syntezy	34
8.1. Synteza polistyrenu (PS)	34
8.2. Synteza monomeru 1,4-dimetakryloiloxybenzenu (1,4DMB).....	34
8.3. Synteza mikrosfer polimerowych poli(GMA-co-TRIM) oraz poli(GMA-co-1,4DMB)	35
8.4. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą kwasów tiokarboksylowych	36
8.5. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą amin.....	37
8.6. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych cyklopentadienylem sodu	37

8.7. Synteza czynnika przeniesienia łańcucha (CTA) pirydyno-2-karbonditionianu benzylu (BPDF).....	37
8.8. Synteza polimeru RAFT.....	38
8.9. Szczepienie poliGMA do powierzchni mikrosfer funkcjonalizowanych Cp z wykorzystaniem reakcji HDA.....	39
8.10. Szczepienie poliGMA do powierzchni mikrosfer funkcjonalizowanych grupami -SH.	39
8.11. Funkcjonalizacja szczepionych mikrosfer polimerowych grupami tiolowymi.....	39
8.12. Funkcjonalizacja szczepionych mikrosfer polimerowych grupami aminowym	40
9. Metodyka badawcza	40
10. Opis wyników badań i dyskusja	48
10.1. Charakterystyka mikrosfer polimerowych niemodyfikowanych poli(GMA-co-TRIM) i poli(GMA-co-1,4DMB).....	48
10.1.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów niemodyfikowanych.....	55
10.1.2. Badania selektywności kopolimerów niemodyfikowanych	71
10.2. Charakterystyka mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych grupami tiolowymi ..	77
10.2.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów modyfikowanych grupami -SH	83
10.2.2. Badania selektywności kopolimerów modyfikowanych grupami tiolowymi.....	95
10.2.3. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji IBU	99
10.2.4. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji metali szlachetnych.....	102
10.3. Charakterystyka mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych aminami.....	105
10.3.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów modyfikowanych grupami aminowymi	109
10.3.2. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy aminowe do sorpcji IBU	119
10.4. Charakterystyka mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych cyklopentadienylem sodu	121
10.4.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów funkcjonalizowanych Cp.....	123
10.5. Charakterystyka poliGMA otrzymanych za pomocą polimeryzacji RAFT	127
10.5.1. Badanie właściwości termicznych poliGMA z różnymi CTA	129
10.6. Charakterystyka kopolimerów funkcjonalizowanych Cp i szczepionych poliGMA ..	133
10.6.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych	135
10.7. Charakterystyka szczepionych za pomocą poliGMA mikrosfer zawierających grupy tiolowe.....	136
10.7.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych poliGMA.....	140
10.7.2. Badanie selektywności kopolimerów szczepionych poliGMA	148

10.8. Charakterystyka szczepionych mikrosfer polimerowych zawierających grupy tiolowe....	150
10.8.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych zawierających grupy tiolowe	155
10.8.2. Badanie selektywności kopolimerów szczepionych zawierających grupy tiolowe....	162
10.8.3. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji IBU	165
10.8.4. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji jonów srebra .	167
10.9. Charakterystyka mikrosfer szczepionych funkcjonalizowanych aminami	169
10.9.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych funkcjonalizowanych aminami	173
10.9.2. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy aminowe do sorpcji IBU	179
11. Podsumowanie i wnioski	183
Bibliografia	188
Streszczenie w języku polskim	206
Streszczenie w języku angielskim.....	208
Dorobek naukowy	210

Wstęp

Rozwój przemysłu chemicznego, farmaceutycznego oraz gospodarki komunalnej prowadzi do wzrostu emisji zanieczyszczeń (nieorganicznych i organicznych) do środowiska wodnego. Nawet śladowe ilości metali ciężkich (Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cr(VI), Cu(II)) wykazują wysoką toksyczność dla organizmów żywych. Ponadto zanieczyszczenia farmaceutyczne np. niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi typu ibuprofen prowadzą do chronicznej ekspozycji ekosystemów wodnych [2–4]. Tradycyjne metody usuwania zanieczyszczeń takie jak osadzanie chemiczne czy też membrany nanofiltracyjne często są niewystarczające, energochłonne oraz generują wtórne odpady - stanowi to potrzebę opracowania nowych, selektywnych i efektywnych materiałów sorpcyjnych. Spośród obecnie znanych materiałów sorpcyjnych wyróżnić można materiały takie jak: węgle aktywne, zeolity, silikażele, sorbenty polimerowe [4]. Sorbenty polimerowe cechuje wyjątkowa elastyczność projektowania struktury, co czyni je jednymi z najbardziej atrakcyjnych materiałów sorpcyjnych. Charakterystyczną podgrupę tworzą mikrosfery polimerowe o kontrolowanej wielkości cząstek i jednorodnym rozkładzie porów. Mikrosfery polimerowe zawierające w swojej strukturze reaktywne grupy funkcyjne np. pierścień oksiranowy można poddawać modyfikacjom chemicznym z wykorzystaniem wielu silnych i słabych nukleofilów. Ponadto zastosowanie wielofunkcyjnych monomerów sieciujących (np. TRIM) i odpowiednich środków porotwórczych umożliwia kształtowanie wewnętrznej struktury porowatej mikrosfer, a tym samym wpływa na ich właściwości takie jak powierzchnia właściwa, rozkład wielkości porów. Materiały polimerowe na bazie GMA (monomer funkcyjny) oraz TRIM lub 1,4DMB (monomer sieciujący) stanowią dogodną podstawę do dalszych modyfikacji chemicznych, które umożliwiają wprowadzenie określonych grup funkcyjnych odpowiedzialnych za selektywność sorpcji lub za charakter oddziaływań w układach chromatograficznych [1,5]. Wprowadzenie grup tiolowych i aminowych na powierzchnię mikrosfer pozwala na wykorzystanie ich jako sorbenty do usuwania i zateżniania jonów wybranych metali oraz zanieczyszczeń farmaceutycznych z roztworów wodnych [6], a także jako wypełnienia kolumn w chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (RP-HPLC) [7].

Część literaturowa

1. Polimery porowate

Mikrosfery polimerowe (ang. polymer microspheres) według IUPAC to kuliste cząstki makrocząsteczkowe o rozmiarach w zakresie mikrometrycznym, wykazujące regularną morfologię oraz kontrolowaną strukturę chemiczną i wewnętrzną [8].

Najważniejszymi cechami determinującymi zastosowanie materiałów porowatych jest ich budowa chemiczna, postać oraz formy morfologiczne. Polimery porowate, zwłaszcza te o kształcie kulistym, wykorzystywane są od dziesięcioleci [9].

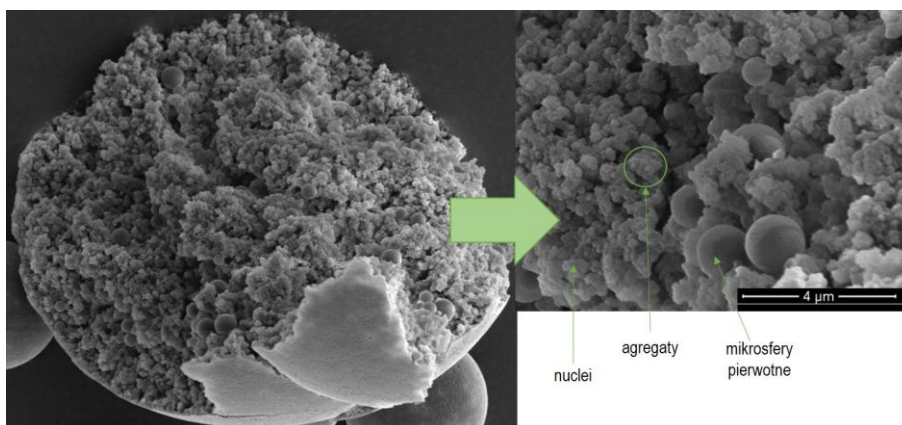
Mikrosfery polimerowe można sklasyfikować ze względu na strukturę wewnętrzną:

- Mikrosfery pełne - charakteryzują się zwartą strukturą (bez porów) o powierzchni właściwej poniżej $10 \text{ m}^2/\text{g}$, na których adsorpcja zachodzi jedynie na powierzchni.
- Mikrosfery porowate – charakteryzują się strukturą zawierającą pory o powierzchni właściwej od 10 do $800 \text{ m}^2/\text{g}$, w których możliwa jest sorpcja w objętości cząstek.
- Mikrosfery rdzeniowo-powłokowe – charakteryzują się rdzeniem o określonych właściwościach (np. magnetycznych). Ich powłoka jest funkcjonalizowana oraz wykazują właściwości wynikające z połączenia różnych materiałów.

Mikrosfery polimerowe można sklasyfikować w zależności od wielkości porów na:

- mikroporowate, zawierające w strukturze wewnętrznej mikropory o średnicach $< 2 \text{ nm}$
- mezoporowate, zawierające mezopory o średnicach $2\text{-}50 \text{ nm}$
- makroporowate, z porami o średnicach $> 50 \text{ nm}$ [10]

Trzeba jednak zaznaczyć, że najszerzej stosowaną grupą mikrosfer są tzw. makroporowate usieciowane mikrosfery polimerowe (zwane *macroporous copolymer networks*), które zwykle charakteryzują się szerokim rozkładem wielkości porów w zakresie od 2 nm nawet do 1000 nm , co wychodzi poza sztywną definicję IUPAC. Kopolimery makroporowate wykazują trójstopniową morfologię struktury porowatej [11,12], na którą składają się przestrzenie pomiędzy *nuclei*, mikrosferami pierwotnymi i ich agregatami (Rysunek 1-1). Sederel i De Jong wyróżnili mikroporowatość jako przestrzenie pomiędzy *nuclei*, podczas gdy makroporowatość obejmuje pory między mikrosferami i większymi aglomeratami [13]. W literaturze dotyczącej usieciowanych kopolimerów termin „makroporowaty” funkcjonuje jako uniwersalne określenie dla wszystkich usieciowanych polimerów porowatych w stanie suchym, bez rozróżniania na wielkość ich porów [14].



Rysunek 1-1 Obraz SEM wewnętrznej struktury makroporowatej mikrosfery polimerowej

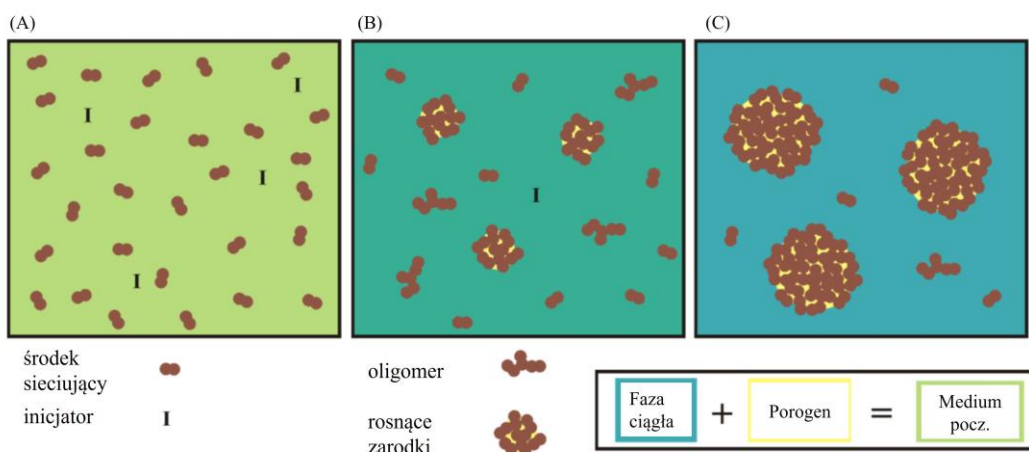
Porowata natura, wyższy stopień usieciowania, rozmiar cząstek oraz dyspersyjność rozmiarów, natura chemiczna i funkcjonalność odróżniają polimery porowate od nieporowatych. Polimery porowate wykazują dużą trwałość, nie rozpuszczają się w większości rozpuszczalników oraz są odporne na czynniki chemiczne i fizyczne. W zależności od zastosowań stosuje się różne kombinacje wspomnianych cech. Przykładowo do zastosowań w chromatografii konieczna jest wysoka monodispersyjność cząstek oraz jednolity rozmiar ($<5\ \mu\text{m}$), natomiast w przypadku syntezy peptydów w fazie stałej (SPPS) stosuje się mikrosfery o rozmiarze $100\text{--}200\ \mu\text{m}$, dla których monodispersyjność nie jest aż tak istotna. Jednak funkcjonalność jest konieczna w SPPS, ale może być niepożądana w chromatografii [9].

Należy wziąć pod uwagę fakt, że polimery porowate otrzymane na drodze polimeryzacji suspensyjnej obarczone są wadami takimi jak: dość nieregularny kształt ziaren oraz szeroki rozkład wielkości porów. Dlatego w celu uzyskania materiałów o pożądanych cechach na przestrzeni lat dokonano modyfikacji w polimeryzacji suspensyjnej materiałów porowatych, a także opracowano nowe metody syntezy. Wykorzystuje się między innymi: polimeryzację strąceniową i dyspersyjną, polimeryzację spęczniania, emulsyfikację membranową/mikrokanalikową [9].

1.1. Polimeryzacja strąceniowa

Polimeryzacja strąceniowa rozpoczyna się od jednorodnej mieszaniny monomeru, inicjatora i opcjonalnie rozpuszczalnika (Rysunek 1-2). Podczas procesu polimeryzacji powstają oligomery stanowiące zarodki polimeryzacji. Powstające oligomery są nadal rozpuszczalne w środowisku reakcji, natomiast zarodki wytrącają się, co powoduje

powstanie heterogenicznej mieszaniny. Dochodzi do pęcznienia zarodków pod wpływem porogenu, który dyfunduje z fazy ciągłej. W tej metodzie nie stosuje się dodatkowego stabilizatora, ponieważ zarodki są stabilizowane przez warstwę oligomerów, które pęcznieją pod wpływem fazy ciągłej. Polimeryzacja przebiega na granicy faza ciągła - cząstka. Zarodki rosną poprzez dodawanie monomeru i oligomerów z fazy ciągłej. Porogen, który w początkowej fazie był wchłaniany przez rosnącą fazę zarodków, oddziela się od cząstki i tworzy pory. Ze względu na to, że zarodki nie agregują uzyskuje się wysoce monodispersyjne cząstki o rozmiarach w zakresie 1-5 μm [9,15].

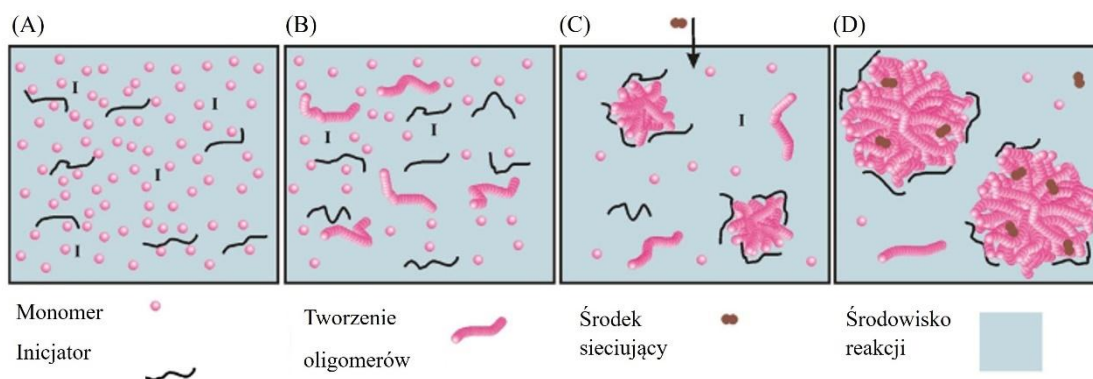


Rysunek 1-2 Schemat przebiegu polimeryzacji strąceniowej [9]

1.2. Polimeryzacja dyspersyjna

Jest to metoda głównie wykorzystywana do otrzymywania polimerów nieporowatych i nieusieciowanych, pomimo to można ją z powodzeniem wykorzystywać do otrzymywania porowatych mikrosfer polimerowych [16–18]. W pierwszym kroku polimeryzacji dyspersyjnej monomer, inicjator, porogen i stabilizator rozpuszcza się zazwyczaj w alkoholu (Rysunek 1-3). W wyniku wzrostu temperatury następuje rozpad inicjatora i tworzące się rodniki inicjują polimeryzację. Powstające oligomery wykazują zdolność do rozpuszczania się w środowisku reakcji, ale kiedy ich masy osiągają krytyczne wartości, zaczynają się wytrącać, tworząc zarodki (*nuclei*) końcowych cząstek. Stabilizator polimerowy dodany na początku reakcji stabilizuje powstałe *nuclei*, które agregują w większe cząstki. Jeśli nie zostaną na tym etapie wprowadzone inne substancje, to zarodki rosną poprzez wychwytywanie monomerów i oligomerów ze środowiska reakcji, aż do ich wyczerpania. Środek sieciujący należy wprowadzić do środowiska reakcji po etapie nukleacji. Po dodaniu środka sieciującego pęczniejące cząstki nadal rosną i tworzą wiązania sieciujące, w wyniku

czego powstają cząstki porowate [9]. Winnik i współ. [19] wyjaśnili, dlaczego środek sieciujący należy wprowadzić po etapie zarodkowania. Stwierdzili, że znaczny wpływ na wzrost cząstek ma środek sieciujący oraz monomery polarne, w związku z czym może dojść do utraty monodispersyjności. Najważniejszym etapem dla monodispersyjności cząstek końcowych jest nukleacja, dlatego wprowadzenie środka sieciującego po tym etapie umożliwia uzyskanie idealnie monodispersyjnych, usieciowanych cząstek.

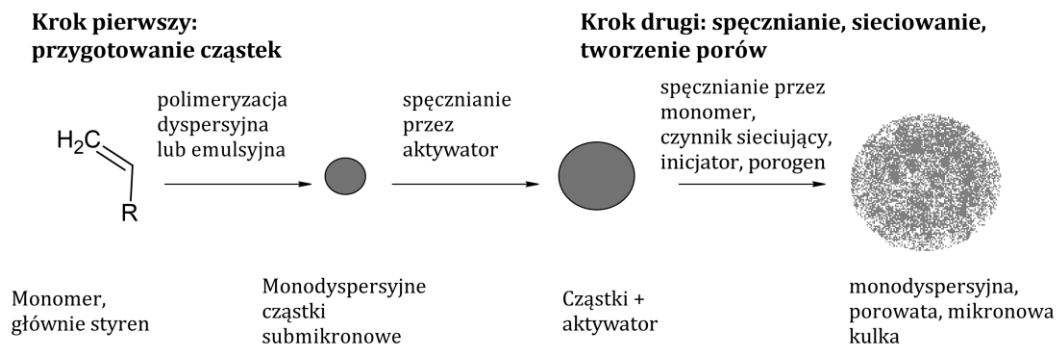


Rysunek 1-3 Schemat mechanizmu polimeryzacji dyspersyjnej [9]

1.3. Polimeryzacja spęzniania

Usieciowane mikrosfery polimerowe można otrzymać na drodze polimeryzacji spęzniania (ang. *seed polymerization*) [20–23]. W technice tej wykorzystuje się kilkuetapowe metody polimeryzacji, prowadzone w obecności ziarna polimerowego, które stanowi prekursor kształtu do nabudowania się właściwego polimeru (Rysunek 1-4). Najczęściej rolę ziarna pełnią mikrosfery polistyrenowe o średnicach 1-2 μm otrzymane w wyniku polimeryzacji dyspersyjnej lub emulsyjnej. Muszą być one nie tylko monodispersyjne, ale także nieusieciowane, aby umożliwić pęczenie w drugim etapie procesu polimeryzacji. Pierwsze prace na temat technik polimeryzacji w obecności ziarna polimerowego opublikowali Ugelstad i in. [24] w latach 70-tych XX wieku. Wykorzystanie polimeryzacji wielokrotnego spęzniania umożliwiło otrzymanie monodispersyjnych mikrosfer polimerowych o średnicy 1 – 20 μm . Grupa El-Aassera [25] dzięki zastosowaniu techniki *seed emulsion polymerization* otrzymała mikrosfery polimerowe ST-DVB o średnicy 10 μm . Tuncel i współ. [26,27] otrzymali mikrosfery ST-DVB oraz wprowadzili w ich strukturę funkcyjne monomery akrylowe, np. metakrylan glicydylu. Tak otrzymane materiały wykorzystano jako wypełnienia kolumn do HPLC. Grupa Sveca [28,29] wykorzystwała mikrosfery polistyrenowe jako prekursor kształtu oraz środek porotwórczy.

Otrzymali mikrosfery na bazie metakrylanu glicydydu i dimetakrylanu glikolu etylenowego o średnicach 3 i 10 μm , a następnie przeprowadzili reakcję hydrolizy grup epoksydowych. Zaprezentowaną technikę nazwali *staged templated suspension polymerization* lub *staged shape template polymerization*.

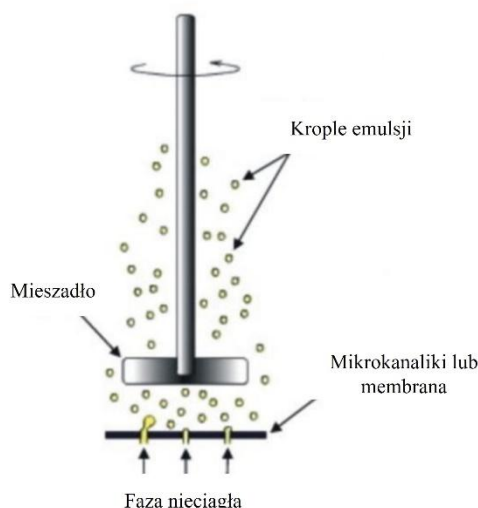


Rysunek 1-4 Schematyczny przebieg polimeryzacji strąceniowej [9]

1.4. Emulsyfikacja membranowa/mikrokanalikowa

Emulsyfikacja membranowa jest bardzo atrakcyjna ze względu na swoją prostotę, potencjalnie niższe zapotrzebowanie na energię, potrzebę mniejszej ilości surfaktantu i wynikające z tego wąskie rozkłady wielkości kropli [30].

W technice tej faza monomeru jest pompowana przez membranę/mikrokanaliki w kierunku fazy ciągłej, w celu utworzenia jednolitych kropeł, które następnie są polimeryzowane (Rysunek 1-5). Natura membrany/mikrokanalików jest bardzo ważna w odniesieniu do jakości emulsji, dlatego najczęściej stosuje się membrany hydrofilowe np. SPG (Shirasu Porous Glass). Jednorodne emulsje można otrzymać stosując metodę SPG dla monomerów hydrofobowych (np. styrenowych), natomiast monomery bardziej hydrofilowe (np. akrylany) zwilżają membranę, co jest niepożądane w tej metodzie [9,31].



Rysunek 1-5 Schematyczny przebieg emulsyfikacji membranowej/mikrokanalikowej [9]

2. Czynniki wpływające na tworzenie mikrosfer polimerowych o porowatej strukturze

Jednym z najistotniejszych aspektów mikrosfer polimerowych wykorzystywanych m.in. w katalizie czy chromatografii jest kontrola struktury porowatej. W układzie reakcyjnym stosowany do otrzymywania mikrosfer makroporowatych znajduje się monomer winylowy, monomer diwinylowy (czynnik sieciujący), inicjator oraz obojętny rozpuszczalnik. Rozkład inicjatora prowadzi do powstania rodników, które inicjują reakcje polimeryzacji i sieciowania. Po upływie określonego czasu reakcji może zacząć formować się trójwymiarowa sieć polimerowa o nieskończenie dużej wielkości [14]. W punkcie żelowania układ reakcyjny (mieszanina monomer-rozpuszczalnik) przechodzi ze stanu ciekłego w stan przypominający ciało stałe i dochodzi do separacji fazowej. Kontynuacja reakcji polimeryzacji i sieciowania zmniejsza ilość rozpuszczalnych składników reakcji, jednocześnie zwiększając zarówno ilość, jak i gęstość usieciowania powstającej sieci polimerowej. Po pełnej konwersji monomerów w polimer, w układzie reakcyjnym pozostają jedynie sieć polimerowa i rozpuszczalnik wypełniający wewnętrzne przestrzenie mikrosfer. Po zakończeniu polimeryzacji i usunięciu rozpuszczalnika we wnętrzu mikrosfer pozostają pory. Proces separacji faz może przebiegać w zależności od rodzaju użytego rozpuszczalnika (dobry lub niedobry rozpuszczalnik powstającego polimeru) oraz ilości monomeru sieciującego według mechanizmu makrosynerezy lub mikrosynerezy [14]. Model makrosynerezy zakłada, że rosnący żel ulega zapadnięciu w wyniku desorpcji rozpuszczalnika w punkcie krytycznym separacji faz i przekształca się w mikrożel (*nuclei*)

podczas gdy oddzielona ciecz pozostaje jako faza ciągła w mieszaninie reakcyjnej. W miarę postępu polimeryzacji, nowe *nuclei* są ciągle generowane na skutek sukcesywnego wydzielania się rosnących polimerów. Reagują one ze sobą poprzez winylowe grupy boczne oraz rodnikowe centra zlokalizowane na ich powierzchniach prowadząc do aglomeracji, w wyniku której powstaje żel heterogeniczny składający się z dwóch faz ciągłych: fazy żelowej i fazy rozpuszczalnika. Usunięcie rozpuszczalnika z żelu po syntezie tworzy puste przestrzenie (pory) o różnych rozmiarach. Tak powstaje makroporowata sieć kopolimerowa. W mikrosynerezie natomiast separacja faz prowadzi do utworzenia w układzie reakcyjnym dyspersji, gdzie faza ciekła w trakcie tworzenia żelu oddziela się w postaci drobnych kropelek wewnątrz żelu, stając się fazą nieciągłą. Dalsze reakcje polimeryzacji i sieciowania utrwalają tę dwufazową strukturę w materiale końcowym. Usunięcie rozpuszczalnika po zakończeniu polimeryzacji tworzy pory o mniejszych rozmiarach wewnątrz matrycy polimerowej [14].

Wpływ na strukturę porowatą mają trzy główne parametry procesu polimeryzacji: temperatura, rozpuszczalnik i inicjator.

➤ Wpływ temperatury

Zależność między temperaturą polimeryzacji a strukturą porowatą jest konsekwencją rosnącej szybkości rozkładu inicjatora wraz ze wzrostem temperatury. W niższych temperaturach szybkość polimeryzacji jest niska, etap zarodkowania przebiega wolniej i może nastąpić przeniesienie znacznej części monomerów z roztworu do zarodków (*nuclei*), co powoduje wzrost *nuclei* o większych rozmiarach i w efekcie powstawanie finalnych mikrosfer z dużymi porami [32]. Często powstają mniejsze cząstki o nieregularnych kształtach i większej chropowatości powierzchni. Natomiast zwiększenie temperatury przyspiesza rozpad inicjatora na rodniki i tym samym zwiększa się liczba *nuclei* i mikrosfer pierwotnych. Powoduje to zmniejszenie rozmiarów agregujących w mikrosfery pierwotne *nuclei* i sprawia, że w finalnym kulistym kopolimerze powstają mniejsze puste przestrzenie. Wzrost temperatury przesuwa rozkład wielkości porów w kierunku mniejszych porów i powoduje zwiększenie powierzchni właściwej finalnych mikrosfer [33]. Ponadto, wyższa temperatura ułatwia dyfuzję rozpuszczalnika do wnętrza agregujących cząstek, co sprzyja powstawaniu większych mikrosfer o większym rozrzucie ich wielkości. W wyższych temperaturach łatwiej można uzyskać regularny i sferyczny kształt [34].

➤ Wpływ rozpuszczalnika

Wpływ rozpuszczalnika na tworzenie porów w mikrosferach polimerowych jest kluczowy dla ich końcowej morfologii, wielkości i rozkładu. Mechanizm ten opiera się głównie na dynamice odparowywania, rozpuszczalności w fazie ciągłej oraz zjawisku separacji fazowej.

Rozpuszczalniki o wysokiej lotności (np. chloroform) prowadzą do szybkiego utwardzania powierzchni mikrosfery, co prowadzi do powstawania struktury porowatej w wyniku szybkiego odparowania rozpuszczalnika z wnętrza mikrosfery. Podczas stosowania rozpuszczalników słabo rozpuszczalnych w wodzie otrzymujemy mikrosfery o wysokiej porowatości. Wzrost mieszalności rozpuszczalnika z wodą prowadzi do powstawania struktur pustych w środku lub litych. Bardzo często do głównego rozpuszczalnika dodawany jest rozpuszczalnik pomocniczy. Podczas odparowywania głównego rozpuszczalnika zmniejsza się rozpuszczalność polimeru, co prowadzi do separacji fazowej i tworzenia wolnych przestrzeni (porów) w matrycy polimerowej [9,35].

➤ Wpływ inicjatora

Inicjator polimeryzacji pełni kluczową rolę w procesie tworzenia porów w mikrosferach polimerowych, wpływając głównie na kinetykę reakcji, która determinuje moment separacji fazowej – zjawiska odpowiedzialnego za powstawanie struktury porowatej.

W metodach takich jak polimeryzacja strąceniowa czy suspensyjna pory powstają poprzez oddzielenie porogenu od polimeru. Zastosowanie większego stężenia inicjatora lub inicjatora o niższej temperaturze rozkładu przyspiesza powstawanie łańcuchów polimerowych, co wymusza wcześniejszą separację fazową, w wyniku czego powstają mniejsze, ale gęściej upakowane pory. Ponadto wybór rodzaju inicjacji (termiczna lub UV) wpływa na geometrię i układ wolnych przestrzeni wewnątrz mikrosfery. Stosując inicjatory rodnikowe otrzymuje się struktury o zamkniętych i nieregularnych porach [36].

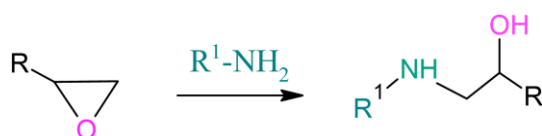
3. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych

Mikrosfery polimerowe zawierające w swojej strukturze grupy funkcyjne, które w łatwy sposób można przekształcić w inne pożądane ugrupowania można poddawać modyfikacji chemicznej. Do dalszych przekształceń chemicznych często wykorzystuje się grupę oksiranową, ponieważ może ona reagować zarówno ze słabymi jak i silnymi

nukleofilami, co zapewnia szerokie możliwości w projektowaniu struktury chemicznej polimeru. Wprowadzenie grup oksiranowych do struktury mikrosfery może odbyć się na drodze polimeryzacji metakrylanu glicydyłu (GMA) z monomerem sieciującym np. TRIM, 1,4DMB. Funkcjonalizacji takich mikrosfer można dokonać za pomocą grup aminowych, tiolowych, karboksylowych, azydkowych. Modyfikację mikrosfer można też przeprowadzić za pomocą polimeru liniowego poprzez reakcje szczeplenia. Wyróżnia się dwa podstawowe typy szczeplenia łańcuchów polimerowych na powierzchni mikrosfer: „szczeplenie do” i „szczeplenie z” powierzchni.

3.1. Funkcjonalizacja aminami

Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą amin przebiega na drodze substytucji nukleofilowej S_N2 (Rysunek 3-1). Jest to reakcja w której amina (nukleofil) atakuje jeden z atomów węgla w pierścieniu oksiranowym. Następuje rozerwanie pierścienia i powstaje produkt z grupą aminową oraz hydroksylową. Reakcję katalizują słabe kwasy karboksylowe, czy też fenole.



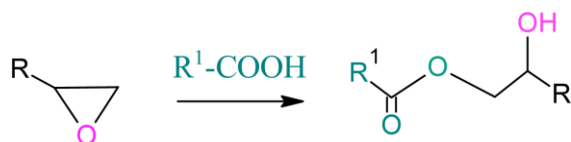
Rysunek 3-1 Schemat funkcjonalizacji pierścieni oksiranowych za pomocą amin [37]

Crotti i współ. [38] opracowali metodę otwierania pierścieni oksiranowych za pomocą amin drugorzędowych w środowisku acetonitrylu w obecności soli zawierających jony Li(I), Mg(II) lub Zn(II). Zastosowanie kationów metali jako katalizatora umożliwia uzyskanie wysokiej wydajności, a także wysoką enancjo- i regioselektywność. Popa i współ. [39] przedstawili reakcję otwierania pierścieni oksiranowych na drodze aminolizy z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego lub poprzez aktywację termiczną. Reakcje w reaktorze mikrofalowym prowadzili w wodnym roztworze amoniaku oraz współrozpuszczalnika. W celu przyspieszenia reakcji otwierania pierścienia wprowadzali do środowiska reakcji tetraoksydochloran(VII) litu. W takich warunkach reakcja zachodziła w ciągu 20 minut, natomiast w warunkach termicznych pełną konwersję uzyskiwali w ciągu 5 godzin. Vidal-Ferran i współ. [40] w celu otworzenia pierścieni oksiranowych przeprowadzili reakcję epoksyalkoholu z aminą drugorzędową w obecności tetraizopropoksydu w temperaturze pokojowej w środowisku dichlorometanu. Podkościelna i współ. [41–43] przedstawiła modyfikację mikrosfer usieciowanych zawierających grupy

oksiranowe na powierzchni z aminami: butylenodiaminą, dietylenotriaminą oraz trietylenotetraminą i wykorzystwała tak funkcjonalizowane materiały do sorpcji fenoli i barwników z roztworów wodnych oraz jonów metali ciężkich. Zaproponowano też wykorzystanie reakcji żywicy Epidian® 5 z trietylenotetraminą do syntezy sorbentu do usuwania toksycznego barwnika C.I. Acid Violet 1 [6]. Mikrosfery polimerowe otrzymywane na drodze polimeryzacji suspensyjno-emulsyjnej i bazujące na GMA były też modyfikowane dietylenotriaminą w celu poprawy ich zdolności sorpcyjnych jonów Cu(II), Zn(II), Pb(II) i Cd(II) [44]. Maciejewska i współ. przedstawiła również sposób modyfikacji mikrosfer bazujących na GMA za pomocą reakcji z pirolidonem, cyklicznym amidem [45–47]. Dietylenotriamina była też wykorzystana przez Nastasović i współ. do otwarcia pierścienia oksiranowego w mikrosferach bazujących na GMA i dimetakrylanie glikolu etylenowego. W wyniku modyfikacji otrzymano mikrosfery z dodatkiem magnetytu do usuwania oksyanionów Mo(VI) i Re(VII) z roztworów wodnych [48]. Ayahan i współ. wykorzystali reakcję mikrosfer zawierających grupy oksiranowe z aminą do wytworzenia ugrupowań reaktywnych z pentan-1,5-diałem aby finalnie immobilizować peroksydazę chrzanową [49].

3.2. Funkcjonalizacja kwasami karboksylowymi

Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą kwasu karboksylowego przebiega na drodze substytucji nukleofilowej S_N2 (Rysunek 3-2). W reakcji kwas karboksylowy protonuje oksiranowy atom tlenu, zwiększając polarność i osłabiając wiązanie C-O w pierścieniu. Anion karboksylanowy powstały w wyniku częściowej dysocjacji kwasu atakuje atom węgla w pierścieniu, co powoduje rozerwanie pierścienia. Reakcję mogą katalizować aminy trzeciorzędowe, fosfiny, sole niektórych metali.



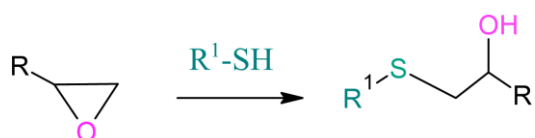
Rysunek 3-2 Schemat funkcjonalizacji pierścieni oksiranowych za pomocą kwasów karboksylowych [37]

Yan i współ. [50] przeprowadzili reakcję otwierania pierścieni oksiranowych za pomocą kwasu karboksylowego. W pierwszym kroku przygotowali karboksylan w reakcji kwasowo-zasadowej, który pełnił rolę katalizatora w reakcji otwierania pierścienia w epichlorohydrynie za pomocą kwasów karboksylowych. Ramspoth i współ. [51]

przeprowadzili reakcję otwierania pierścienia oksiranowego za pomocą kwasów karboksylowych z wykorzystaniem różnych katalizatorów (np. $\text{FeCl}_3/\text{DMAP}$, $\text{FeCl}_3/\text{pirydyna}$) w środowisku toluenu. Ponadto przedstawili $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{benzoesan})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ /węglan guanidynowy jako nietoksyczny, zrównoważony, wolny od halogenków układ katalityczny do reakcji otwierania pierścieni oksiranowych kwasami karboksylowymi. Mikrosfery bazująca na GMA i diwinylobenzenie modyfikowano w reakcji z bezwodnikami kwasów: ftalowego, bursztynowego i maleinowego i wprowadzono w ten sposób grupy karboksylowe do ich struktury [52]. W wyniku reakcji hydrolizy otrzymano sorbenty o charakterze kwasowych wymienniczy jonowych. Efektywne sorbenty do usuwania jonów $\text{Pd}(\text{II})$ były otrzymane na drodze otwierania pierścienia oksiranowego obecnego w mikrosferach poliGMA przez kwas piromelitowy [53].

3.3. Funkcjonalizacja tiolami

Otwieranie pierścienia oksiranowego za pomocą tioli przebiega na drodze substytucji nukleofilowej $\text{S}_\text{N}2$ (Rysunek 3-3). Tiole reagują łatwiej z pierścieniem oksiranowym niż odpowiadające im alkohole, ponieważ mają właściwości bardziej kwasowe. Reakcję katalizują zasady Lewisa, które wiążą proton grupy $-\text{SH}$, w wyniku czego powstaje reaktywny anion tiolanowy. Anion atakuje oksiran na mniej podstawionym atomie węgla, w wyniku czego powstaje anion alkoksylowy, który ulega protonacji przez wodę lub donor wodoru.



Rysunek 3-3 Schemat funkcjonalizacji pierścieni oksiranowych za pomocą tioli [37]

Strukturę mikrosfer zawierających ugrupowania oksiranowe można też wzbogacić w grupy tiolowe wykorzystując reaktywność pierścienia oksiranowego z innymi grupami funkcyjnymi. Li, Yan Liu, Xu i wsp. [54] wprowadzili grupy tiolowe do struktury usieciowanych mikrosfer magnetycznych poli(kwas akrylowy-*co*-diwinylobenzen) szczepionych liniowym kopolimerem poli(metakrylan glicydyłu-*co*-monometakrylan glicerolu). Obecne w szczepionej strukturze grupy oksiranowe ulegają reakcji z wodorosiarczkiem sodu w środowisku wodnym w czasie 24 godzin. Wydajność wprowadzania grup tiolowych tą metodą jest wysoka, jednak czas reakcji jest długi, a wodne

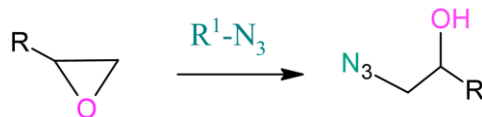
środowisko reakcji utrudnia dyfuzję reagenta do wnętrza struktury porowatej hydrofobowych mikrosfer. Inne podejście wprowadzenia grup -SH zaproponował Wenchao i wsp. [55] W dwuetapowej metodzie, mikrosfery liniowe poli(metakrylanu glicydylu) w pierwszym etapie poddano reakcji z dichlorowodorkiem cystaminy, a następnie zastosowano ditiotritol w celu redukcji mostków disiarczkowych do grup -SH. Zastosowana metoda jest wydajna, ale przebiega w dwóch etapach i jest czasochłonna.

W literaturze pojawiły się też przykłady kilkietapowych przekształceń prowadzących do otrzymania funkcjonalizowanych tiolami mikrosfer, które nie posiadały ugrupowań oksiranowych. Skupiają się one na kilkietapowej reakcji grupy halometylowej przyłączonej do struktur aromatycznych, głównie pochodzących od styrenu, z odpowiednim związkiem siarki do utworzenia pośredniego adduktu. W kolejnym etapie addukt jest hydrolizowany z wytworzeniem pożądanego tiolu. Kobayashi i wsp. [56] zaproponował reakcję grupy chlorometylowej obecnej w żywicy Merrifielda z tiooctanem potasu w DMF, a następnie redukcję otrzymanego estru tiolowego do grupy -SH. Natomiast Masquelin i wsp. [57] opisali procedurę, w której handlowa żywica polistyrenowa Merrifielda została przekształcona w sól izotiouroniową, a następnie w wyniku ogrzewania z pirolidyną we wrzącym DMF otrzymano grupy tiolowe w strukturze żywicy. Innym sposobem wprowadzenia grup -SH do struktury polistyrenu otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) jest konwersji końcowej grupy bromowej do soli izotiouroniowej w reakcji z tiomocznikiem [58]. Następnie reakcja soli z zasadą umożliwia rozszczepienie do tiolu. Sposób ten odnosi się tylko do polimerów otrzymywanych metodą ATRP. Znany jest też sposób jednoetapowy wprowadzenia grup -SH na powierzchnię usieciowanych mikrosfer polistyrenowych, zawierających ugrupowanie chlorometylowe, oparty na reakcji z *O,O*-dietylotiofosforanem potasu prowadzonej we wrzącym DMF [59]. W trakcie tej syntezy dochodzi bezpośrednio do hydrolizy i generowana jest grupa tiolowa. Sposób ten wymaga jednak obecności ugrupowania chlorometylowego w strukturze mikrosfer. To samo wymaganie strukturalne stawia metoda przedstawiona do modyfikacji powierzchni mikrosfer polimerowych, zarówno typu kopolimerów styrenu z monomerami metakrylowymi, jak i typu kopolimerów styrenu z diwinylobenzenem [60]. W pierwszy etapie, wprowadza się grupę chlorometylową do struktury mikrosfer, następnie przeprowadza się reakcję z tiomocznikiem i w końcu utworzoną sól tiouroniową przekształca się w wyniku hydrolizy w grupę tiolową. Zaproponowane metody pozwalają skutecznie wprowadzić grupy tiolowe do usieciowanych

mikrosfer polimerowych, ale są wieloetapowe i czasochłonne, a także wymagają obecności pierścieni aromatycznych w strukturze mikrosfer. Inne podejście do wprowadzenia grupy tiolowej do mikrosfer polimerowych przedstawili Becht, Wagner i wsp. [61]. Metoda ta zakłada łagodne warunki procesu dwuetapowego, jednak wymaga obecności ugrupowań aromatycznych w strukturze polimeru. W pierwszy etap otrzymuje się na drodze substytucji elektrofilowej z odpowiednio aktywowanym sulfotlenkiem, żywicę trifluorometanosulfonianową, którą następnie przeprowadza się w żywicę tiolową w wyniku dealkilacji prowadzonej w zasadowym środowisku. Wydajność wprowadzania grup -SH opisaną metodą jest wysoka. Jednak sposób ten wymaga stosowania rygorystycznych warunków bezwodnych, reakcje prowadzi się w obecności gazu obojętnego w niskiej temperaturze (około -50°C).

3.4. Funkcjonalizacja azydkami

Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą azydków przebiega na drodze substytucji nukleofilowej S_N2 (Rysunek 3-4). Anion azydkowy atakuje mniej podstawiony atom węgla w pierścieniu oksiranowym, w wyniku czego powstaje produkt przejściowy. Protonacja produktu przejściowego prowadzi do powstania β -azydoalkoholu.



Rysunek 3-4 Schemat funkcjonalizacji pierścieni oksiranowych za pomocą azydków [37]

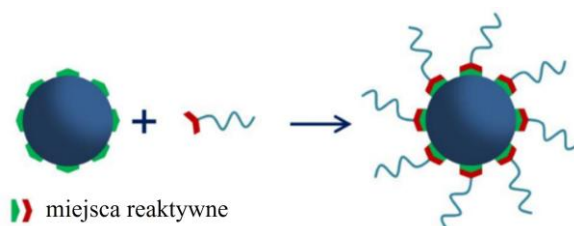
Metoda znana z opisu Matyjaszewski i współ. [62] oraz Zhao i współ. [63] zastosowali reakcję otwierania pierścienia oksiranowego obecnego w strukturze GMA za pomocą azydku sodu w obecności chlorku amonu. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C. Chlorek amonu zastosowali w celu zatrzymania polimeryzacji anionowej na drodze otwierania pierścienia oksiranowego. Slater i współ. [64] przeprowadzili modyfikację GMA-EGDMA za pomocą azydków na drodze otwierania pierścienia oksiranowego. Reakcję prowadzili przez 20 h w temperaturze 50°C, a środowisko reakcji stanowiła mieszanina woda-DMF. Następnie tak otrzymane mikrosfery wykorzystywali w reakcji azydkowo-alkinowej należącej do grupy reakcji „click”.

3.5. Modyfikacja powierzchni polimerów metodami szczepienia

Istnieją dwa podstawowe typy szczepienia łańcuchów polimerowych na powierzchni mikrosfer: „szczepienie do” i „szczepienie z”.

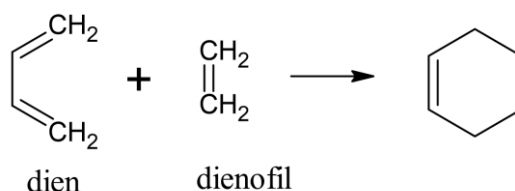
➤ „Szczepienie do”

W pierwszym kroku syntezuje się polimer liniowy, który zawiera na końcach łańcucha reaktywne grupy funkcyjne np. -SH, -COOH. Następnie polimer liniowy reaguje z miejscami reaktywnymi na powierzchni mikrosfer (Rysunek 3-5). W celu przeprowadzenia „szczepienia do” można zastosować reakcję Dielsa-Aldera [65–67], cykloaddycji azydku do alkilu [68,69], reakcję tiol-en/tiol-in [69,70] lub otwarcie pierścienia oksiranowego [71,72]. Ponadto zastosowanie metody „szczepienia do” umożliwia dużą wszechstronność immobilizacji polimerów na powierzchni cząstki. Wśród zalet tej metody można wyróżnić kontrolę nad masą molową polimeru liniowego oraz możliwość dokładnej charakterystyki jego struktury chemicznej, funkcjonalności, masy molowej i jej polidispersyjności. Dodatkowo jest to przyjazna metoda dla czułych powierzchni np. białek [73,74].



Rysunek 3-5 Schemat szczepienia polimerów za pomocą metody "szczepienie do" [74]

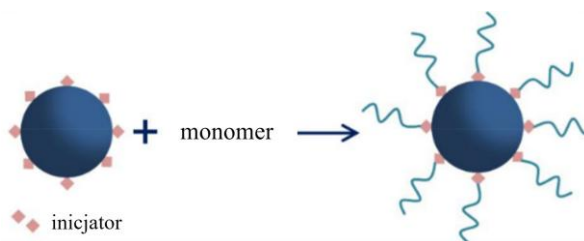
Reakcja Dielsa-Aldera opiera się na cykloaddycji podstawionego alkeny (dienofil) do sprzężonego dienu, w wyniku której dochodzi do utworzenia nienasyconego układu pierścieniowego. Jest to reakcja elektrocykliczna i obejmuje cykloaddycję $[4+2]$ - 4π -elektrony sprzężonego dienu i 2π -elektrony dienofila (Rysunek 3-6). W wyniku tej reakcji powstają nowe wiązania σ , które energetycznie są bardziej stabilne od wiązań π . W tej reakcji mogą brać udział dieny o różnorodnym szkielecie węglowym (cykliczne, acykliczne). Jedynym wymogiem dienu jest konieczność jego występowania w konformacji *s-cis*. Natomiast typowe dienofile posiadają co najmniej jedną grupę wyciągającą elektrony sprzężone z wiązaniem podwójnym np. pierścień aromatyczny czy też grupę karbonylową [66,75].



Rysunek 3-6 Schemat reakcji Dielsa-Aldera [75]

➤ „szczepienie z”

W podejściu „szczepienia z powierzchni” najpierw grupa inicjująca zostaje zakotwiczona na powierzchni mikrosfer, z której łańcuchy polimerowe rosną *in situ* (Rysunek 3-7). To podejście umożliwia otrzymanie wyższej gęstości szczepienia, ponieważ monomer może łatwo dyfundować do miejsc aktywnych. Jednakże w tej metodzie trudniej jest przeprowadzić charakterystykę łańcuchów polimeru liniowego, a także jest mniejsza kontrola nad masą molową powstających polimerów liniowych [73,74].



Rysunek 3-7 Schemat szczepienia polimerów za pomocą metody "szczepienie z" [74]

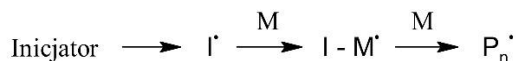
4. Polimeryzacja z addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT)

W latach 70-tych XX wieku pojawiły się pierwsze doniesienia o procesach addycji i fragmentacji rodnikowej. Wśród dobrze znanych przykładów można wyróżnić reakcję przeniesienia allilu z siarczkami allilu. W latach 80-tych XX wieku pojawiły się informacje o zastosowaniu (nieodwracalnych) przenośników łańcucha z addycją i fragmentacją np. etery winylowe czy też siarczki allilu, co umożliwiło kontrolę nad masą cząsteczkową i funkcjonalnością grup końcowych. Dopiero w latach 90-tych XX wieku zaczęto wykorzystywać związki tiokarbonylotio do kontrolowania polimeryzacji rodnikowej. W 1998 roku firma CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization*) wprowadziła polimeryzację RAFT [76].

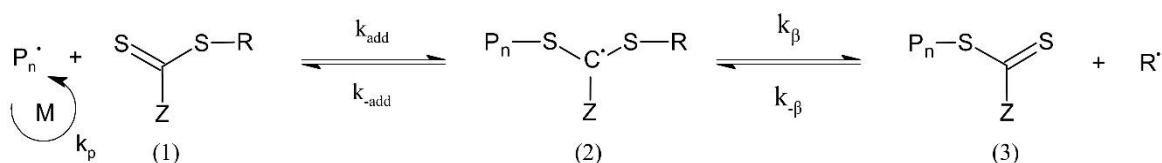
4.1. Mechanizm polimeryzacji RAFT

Mechanizm polimeryzacji RAFT przedstawia Rysunek 4-1. W procesie inicjacji rodniki powstałe z cząsteczek inicjatora reagują z cząsteczkami monomeru, dając rodniki pierwotne ($I-M^{\bullet}$) oraz oligomeryczne rodniki propagujące ($P_n^{\bullet}$). Powstałe rodniki ($P_n^{\bullet}$) reagują z cząsteczkami czynnika przenoszenia łańcucha (CTA, ang. *chain transfer agent*), w wyniku addycji do wiązania C=S powstaje nowy przejściowy rodnik. Powstały rodnik ulega fragmentacji, gdzie poprzez rozpad jednego wiązania C-S może dojść do otworzenia wyjściowego ditiowęgłanu i powstania rodnika ($R^{\bullet}$). Rodnik ($R^{\bullet}$) reaguje z cząsteczkami monomeru, dając początek wzrostu makrorodnika ($P_m^{\bullet}$) i tym samym reinicjując polimeryzację. Następnie dochodzi do szybkiego ustalenia równowagi dynamicznej pomiędzy aktywnymi rodnikami propagującymi ($P_n^{\bullet}$ i $P_m^{\bullet}$), a nieaktywnymi polimerycznymi związkami ditiowęgłanów, co zapewnia możliwość wzrostu wszystkich łańcuchów jednocześnie oraz umożliwia otrzymanie polimerów o wąskim rozkładzie średnich mas molowych. Ostatnim etapem polimeryzacji jest zakończenie łańcucha z udziałem rodników $P_n^{\bullet}$ i $P_m^{\bullet}$ [77–79].

Inicjacja



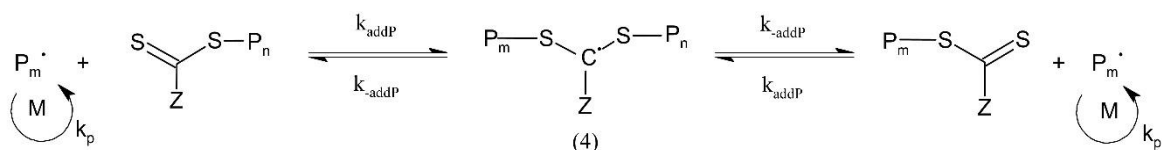
Odwracalne przeniesienie łańcucha



Reinicjacja



Równoważenie łańcuchów



Terminacja



Rysunek 4-1 Mechanizm polimeryzacji RAFT [77]

4.2. Inicjatory stosowane w polimeryzacji RAFT

W polimeryzacji RAFT do zainicjowania procesu wymagane jest źródło rodników, tak jak w przypadku tradycyjnej polimeryzacji rodnikowej. Najczęściej wykorzystywano inicjatory termiczne, fotochemiczne lub redoks w zakresie temperatur charakterystycznym dla polimeryzacji rodnikowej [80]. Ponadto istnieją metody generowania rodników bezpośrednio ze środka RAFT, w których wykorzystywana jest m.in. elektrochemiczna inicjacja, lub za pośrednictwem mediatora redoks [81,82].

4.3. Monomery stosowane w polimeryzacji RAFT

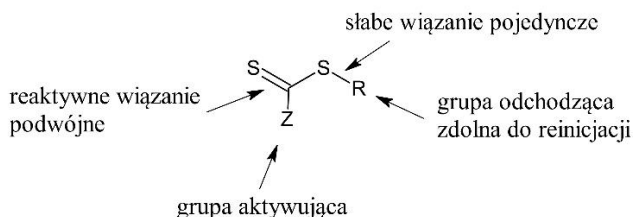
Polimeryzację RAFT można stosować dla większości monomerów polimeryzowanych za pomocą klasycznej polimeryzacji rodnikowej. Czynniki CTA toleruje w monomerze grupy funkcyjne takie jak: karboksylowe, hydroksylowe, amidowe, amin trzeciorzędowych, estrowe, karboksylanowe. Wyjątek stanowią monomery zawierające aminy pierwszorzędowe i drugorzędowe, ponieważ reagują z CTA i prowadzą do dekompozycji ditioestrów [83].

Monomery stosowane w polimeryzacji RAFT można podzielić na dwie większe grupy. Wyróżnia się monomery „bardziej aktywne” (MAM, ang. *more activated monomers*), gdzie wiązanie podwójne jest sprzężone z pierścieniem aromatycznym (np. winylopirydyna), grupą karbonylową (np. metakrylan metylu) lub nitrylową (np. akrylonitryl). Do drugiej grupy zaliczamy monomery „mniej aktywne” (LAM, ang. *less activated monomers*), gdzie wiązanie podwójne sąsiaduje z nasyconym atomem węgla (np. chlorek diallilodimetyloamoniowy), wolna para elektronowa tlenu lub azotu (np. *N*-winylopirolidon) lub heteroatomem pierścienia heteroaromatycznego (np. *N*-winylokarbazol) [76].

4.4. Czynniki przenoszenia łańcucha w polimeryzacji RAFT

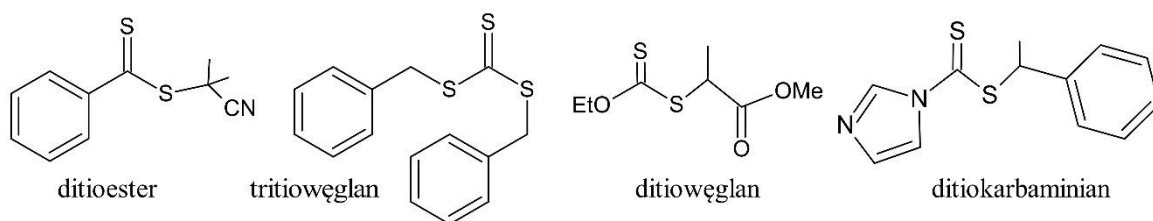
W polimeryzacji RAFT jako CTA najczęściej stosowane są związki organiczne o wzorze ogólnym przedstawionym na Rysunku 4-2. Rodzaj monomeru oraz właściwości

rodnikowej grupy opuszczającej R i aktywującej grupy Z determinują skuteczność zastosowanego CTA [76].



Rysunek 4-2 Wzór ogólny CTA [76]

W zależności od charakteru podstawnika Z jako CTA można stosować: ditioestry ($Z = R_1$), ditiowęgłany ($Z = OR_1$), tritiowęgłany ($Z = SR_1$) lub ditiokarbaminiany ($Z = NR_1R_2$) (Rysunek 4-3).



Rysunek 4-3 Przykładowe związki stosowane jako CTA [76]

Główną rolę w określeniu przebiegu polimeryzacji odgrywają grupy R i Z. Wpływają na kontrolę przenoszenia aktywności łańcucha, ponadto wpływają na szybkość addycji i fragmentacji. Właściwości CTA definiowane są za pomocą dwóch współczynników przeniesienia C_{tr} ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$) oraz C_{-tr} ($C_{-tr} = k_{-tr}/k_{iR}$), gdzie stałe szybkości k_{tr} i k_{-tr} zdefiniowane są poprzez stałe szybkości addycji rodników (k_{add} i k_{β}) oraz współczynnik podziału (φ), jak przedstawiono w Równaniach 1-3.

$$k_{tr} = k_{add} * \varphi = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}} \quad (1)$$

$$k_{-tr} = k_{-\beta} * (1 - \varphi) = k_{-\beta} \frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_{\beta}} \quad (2)$$

$$\varphi = \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}} \quad (3)$$

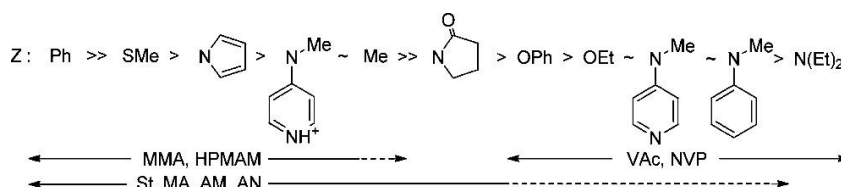
Współczynnik φ określa skłonność rodników pośrednich do fragmentacji w kierunku substancji wyjściowych lub produktów. Zastosowanie skutecznego CTA jest możliwe w przypadku gdy grupa R jest homolityczna w odniesieniu do rodnika propagującego, czyli

gdy $\phi > 0,5$. W przypadku makrorodników przejściowych powstałych w homopolimeryzacji współczynniki przeniesienia powinny być sobie równe, a ϕ będzie wynosić $\sim 0,5$. Najskuteczniejsze CTA mają współczynnik przeniesienia $C_{tr} > 100$.

Grupa Z kontroluje szybkość addycji rodników propagujących ($P_n^{\cdot}$) do tiokarbonylu (1 i 3) oraz szybkość fragmentacji rodników pośrednich (2 i 4) (Rysunek 4-1). Wśród najbardziej reaktywnych CTA wyróżnia się tritiowęglany i ditioestry, które w sąsiedztwie grupy tiokarbonylowej posiadają atom węgla lub siarki. Dużo niższą reaktywnością w addycji rodnikowej charakteryzują się środki RAFT z wolną parą elektronową na atomie azotu lub tlenu np. O-alkilowe ditiowęglany czy też *N*-alkilo-*N*-aryloditiokarbaminiany. Spadek reaktywności wiązania C=S S w powyższych przypadkach wynika ze stabilizacji układu poprzez powstawanie struktur rezonansowych. Podobną reaktywność do ditioestrów i tritiowęglanów wykazują ditiokarbaminiany, w których atom azotu występuje w pierścieniu aromatycznym lub sąsiaduje z grupą karbonylową w pozycji α .

Mniej reaktywne w addycji rodników są rodniki propagujące zawierające jednostkę monomeru MAM, o czym świadczą niższe stałe k_p i k_{add} , dlatego w celu kontroli średniej masy molowej i rozkładu masy (PDI) niezbędne jest zastosowanie bardziej aktywnych CTA. Opóźnienie spowodowane wyłącznie powolną fragmentacją jest mało prawdopodobne, gdy zostaną zastosowane rodniki propagujące poli(MAM), które są stosunkowo dobrymi homolitycznymi grupami opuszczającymi. Bardziej aktywne CTA (m.in. ditioestry, tritiowęglany) umożliwiają otrzymanie polimerów o niskiej dyspersji średniej masy molowej. Natomiast *N*-alkilo-narylditiokarbaminiany i *O*-alkiloksantogeniany ze względu na niższe stałe przenoszenia, wykazują gorszą kontrolę.

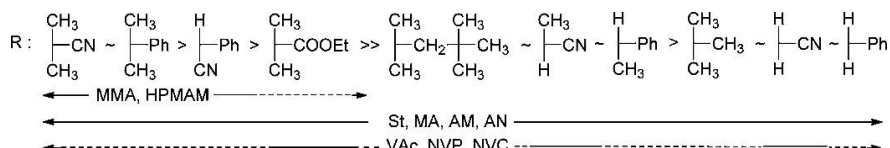
Rodniki propagujące zawierające mniej aktywną jednostkę monomeryczną LAM są reaktywniejsze w reakcjach addycji rodników (większe k_p i k_{add}). Zastosowanie mniej aktywnych CTA (np. O-alkiloweditiowęglany) wystarcza, żeby te czynniki miały wysokie stałe przenoszenia w polimeryzacji LAM. Ponadto rodniki propagujące poli(LAM) są stosunkowo słabymi homolitycznymi grupami opuszczającymi, dlatego też zastosowanie bardziej aktywnych CTA w polimeryzacji LAM powoduje, że fragmentacja jest powolna oraz występuje duże prawdopodobieństwo zahamowania lub opóźnienia reakcji polimeryzacji.



Rysunek 4-4 Wytyczne dotyczące wyboru grupy Z przenośników łańcucha dla różnych polimeryzacji. Linia przerywana wskazuje na częściową kontrolę (kontrolę nad masą molową, ale słabą kontrolę nad dyspersyjnością lub znaczne opóźnienie w przypadku LAM, tj. VAc, NVP) [76]

Wytyczne dotyczące wyboru grupy Z przedstawiono na Rysunku 4-4. Budowa grupy Z w CTA wpływa na wartości stałej przenoszenia C_{tr} . Grupa Z powinna charakteryzować się zdolnością do wyciągania elektronów z układu oraz powinna stabilizować sąsiednie centrum rodnikowe. Ponadto te same czynniki mogą zwiększać prawdopodobieństwo reakcji ubocznych. Określenie stabilności rodników pośrednich (2 i 4, Rysunek 4-1) jest ważną rolą grupy Z. Wykorzystanie jako Z grupy aryłowej powoduje, że związek pośredni jest stabilizowany rezonansem, a szybkość fragmentacji rodników pośrednich jest niższa niż w przypadku, gdy atomem łączącym grupę Z jest azot, tlen czy też węgiel w hybrydyzacji sp^3 . Aromatyczne ditioestry powodują opóźnienie polimeryzacji, nie zależnie od mechanizmu polimeryzacji. Najbardziej zauważalne jest to przy zastosowaniu środków RAFT o wyższym stężeniu (w celu uzyskania polimerów o niższej średniej masie molowej) i z szybciej propagującymi monomerami (np. akrylanami).

Współczynnik podziału ϕ determinuje charakter grupy R. Grupa R powinna być dobrą homolityczną grupą opuszczającą w odniesieniu do rodników propagujących P_n^* , co zapewnia kontrolę nad procesem polimeryzacji. Ponadto szybka fragmentacja związku pośredniego (2) umożliwia wytworzenie rodnika R^* i czynnika 3 (Rysunek 4-1). Powstały rodnik R^* powinien ponownie skutecznie zainicjować polimeryzację ($k_{(i,R)} > k_p$), inaczej dochodzi prawdopodobnie do opóźnienia procesu polimeryzacji. Wytyczne dotyczące wyboru grupy R pokazano na Rysunku 4-5. Przedstawiona kolejność oparta jest na pomiarach C_{tr}^{add} dla ditiobenzoesanowych czynników CTA w polimeryzacji styrenu i metakrylanu metylu [76,77].



Rysunek 4-5 Wytyczne dotyczące wyboru grupy R przenośników łańcucha dla różnych polimeryzacji. Linia przerywana wskazuje na częściową kontrolę (kontrolę nad masą molową, ale słabą kontrolę nad dyspersyjnością lub znaczne opóźnienie w przypadku LAM, tj. VAc lub NVP) [76]

5. Zastosowanie mikrosfer polimerowych

Mikrosfery polimerowe stanowią niezwykle wszechstronne materiały o szerokim spektrum zastosowań, m.in. w chromatografii, medycynie, sorpcji. Wynika to z kombinacji takich cech jak: różnorodna funkcjonalność, wysoka porowatość, łatwość modyfikacji chemicznej, stabilność termiczna oraz możliwość kontroli rozmiaru cząstek.

5.1. Fazy stacjonarne do kolumn chromatograficznych i SPE

W analityce farmaceutycznej, kosmetycznej, biochemicznej, środowiskowej i żywnościowej przeprowadzonej metodą RP HPLC dominują krzemionkowe żele powierzchniowo zmodyfikowane hydrofobowymi łańcuchami węglowodorowymi - przede wszystkim C₂, C₈, C₁₈, C₂₂ i C₃₀ [84,85] - oraz grupami aryłowymi o charakterze hydrofobowym [86,87]. Równolegle stosuje się fazy stacjonarne zawierające grupy polarne, takie jak -NH₂, -NO₂ i -CN [88,89], a także wypełnienia bifunkcyjne łączące właściwości hydrofobowe i hydrofilowe [90,91]. Wszystkie te materiały wiążą się jednak z istotnym ograniczeniem zakresu pH - zwykle 2 -10 - wynikającym z podatności żelu krzemionkowego na chemiczną degradację [92,93].

Ze względu na te ograniczenia, chromatograficzne analizy związków zasadowych, peptydów oraz jonowych przeprowadzane są przy użyciu kolumn wypełnionych mikrosferami polimerowymi, które zachowują stabilność w całym zakresie pH (1–14) [92]. Wypełnienia te stanowią przede wszystkim porowate kopolimery styrenu (ST) z diwinylobenzenem (DVB). Praktyczne doświadczenia z ich stosowania jako wypełnień do HPLC i sorbentów do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) wykazały jednak, że materiały ST-DVB wykazują ograniczoną zdolność retencji związków polarnych ze względu na zbyt wysoki charakter hydrofobowy. Prowadzi to do braku selektywności i słabych wydajności odzysku dla analitów polarnych [92].

Współczesne badania zmierzają do syntezy mikrosfer polimerowych o zmniejszonym charakterze hydrofobowym, otrzymywanych z bardziej polarnych monomerów. Takie materiały mogą zapewnić szerszą komplementarność wobec różnorodnych klas związków organicznych i znacznie poszerzyć zakres praktycznych zastosowań w analityce zaawansowanej, szczególnie w obszarze SPE.

5.2. Nośniki do katalizy w fazie stałej

Mikrosfery polimerowe wykorzystywane są do projektowania katalizatorów heterogenicznych o wysokiej selektywności, aktywności i odtwarzalności. Mają znaczącą przewagę nad katalizatorami tradycyjnymi ze względu na łatwość modyfikowania powierzchni, pełną odporność w szerokim zakresie pH (1-14), możliwość wielokrotnego użycia. W katalizie na nośniku stałym najczęściej wykorzystywany jest polistyren oraz kopolimery PS-DVB – dzięki stabilności termicznej i kontrolowanej porowatości. Ponadto wykorzystywany jest chitozan ze względu na wysoką zawartość grup hydroksylowych i aminowych. Zhao i współ. [94] w swojej pracy wykorzystali polistyren jako nośnik metalocenów, ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę oraz łatwą dostępność. Zastosowany katalizator na nośniku polimerowym umożliwił otrzymanie polietylenu o lepszej morfologii w porównaniu do katalizatora na nośniku nieorganicznym. Bashir i współ. [95] otrzymali kompozyt z zaadsorbowanym palladem na powierzchni mikrosfer polimocznikowych. Dzięki wysokiej aktywności katalitycznej oraz wysokiemu odzyskowi katalizator wykorzystali w degradacji barwników.

5.3. Sorpcja metali ciężkich

Szeroko stosowanymi materiałami do separacji metali szlachetnych są materiały polimerowe. Dużą rolę w oddziaływaniach między powierzchnią polimeru a jonami metali odgrywają centra kwasowe i zasadowe w strukturze polimeru. Wzrost nukleofilowości i pojemności powierzchniowej dla oddziaływań kwasowo-zasadowych umożliwiają grupy eterowe [96], aminowe [97–99] i siarczkowe [100,101]. Największy wpływ wywierają jednak atomy siarki, które umożliwiają tworzenie krótko zasięgowych oddziaływań z innymi atomami w wyniku przenoszenia gęstości elektronowej. Odnosząc się do teorii Pearsona, polimery zawierające atomy siarki wykazują wysokie powinowactwo do wiązania miękkich kationów (np. Ag^+ , Au^+ , Pt^{2+} , Pd^{2+}) [100]. W literaturze opisano szereg materiałów polimerowych zawierających grupy tiolowe, takich jak żywice tiomocznikowe [102], chitozan modyfikowany tiomocznikiem [103], usieciowane polistyreny z ligandami tiolowymi oraz sorbenty magnetyczne, które wykazują wysoką pojemność sorpcyjną i selektywność względem metali szlachetnych. Na przykład sorbenty na bazie 2-merkaptobenzoimidazolu, guanylotiomocznika lub bis-tiomocznika wykazały zdolność

do odzyskiwania Ag(I), Au(III) i Pd(II) z rzeczywistych roztworów, w tym elektrolitów niklowych i kwaśnych wycieków przemysłowych [104].

5.4. Sorpcja leków

W celu prawidłowej oceny wpływu substancji farmaceutycznych na organizmy żywe w ekosystemach wodnych, niezbędne jest ich precyzyjne oznaczenie ilościowe. Jednak wykrycie leków w zbiornikach wodnych w niskich stężeniach wymaga wstępnego zagęszczenia próbek w celu osiągnięcia wystarczającego sygnału analitycznego.

Jedną ze standardowych metod wykorzystywanych do wstępnego zagęszczenia i oczyszczania próbek wody jest technika SPE. Komercyjnie dostępne sorbenty oparte na zmodyfikowanej krzemionce — takie jak Strata X, C₁₈ oraz hydrofilowo-lipofilowe (HLB) sorbenty Oasis - są powszechnie wykorzystywane do zagęszczania ibuprofenu i ketoprofenu [105–109]. Jednak materiałów tych nie można stosować we wszystkich zakresach pH i zaleca się jedynie jednorazowe użycie. Sorbenty polimerowe stanowią zrównoważoną alternatywę ze względu na swoje właściwości, takie jak odporność chemiczna na kwasy, zasady, rozpuszczalniki organiczne, wytrzymałość mechaniczna i inne. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się polimery imprintowane (MIP), które charakteryzują się zwiększoną selektywnością w porównaniu do polimerów konwencjonalnych. Polimery imprintowane wobec ibuprofenu otrzymano przy użyciu różnych monomerów funkcyjnych np. kwasu metakrylowego [110], 2-winylopirydyny [111,112], a w kierunku ketoprofenu przy użyciu 4-winylopirydyny [113], kwasu metakrylowego i akrylamidu [114].

Część doświadczalna

6. Cel pracy

Celem rozprawy doktorskiej była synteza porowatych usieciowanych mikrosfer polimerowych o jednorodnych rozmiarach, zawierających na swojej powierzchni łańcuchy polimerów liniowych modyfikujących hydrofobowy charakter powierzchni oraz zbadanie ich wybranych właściwości fizykochemicznych i przedstawienie potencjalnych możliwości zastosowania.

Powyższy cel główny osiągnięto poprzez realizację następujących etapów badawczych:

1. Uzyskanie mikrosfer polimerowych na bazie metakrylanu glicydylu i środków sieciujących: 1,4-dimetakryloiloksybenzenu (1,4DMB) oraz trimetakrylanu trimetylolopropanu (TRIM) z wykorzystaniem polimeryzacji spęczniania. Do realizacji etapu zsyntezowano prekursor kształtu dla właściwych mikrosfer jakim były mikrosfery polistyrenowe.
2. Funkcjonalizację mikrosfer polimerowych przy użyciu kwasów tiokarboksylowych, etano-1,2-diaminy oraz cyklopentadienylu sodu.
3. Opracowanie metody szczepienia mikrosfer z grupami funkcyjnymi za pomocą podejścia „szczepienia do powierzchni” wykorzystując poliGMA zsyntezowany za pomocą polimeryzacji RAFT.
4. Otrzymanie na drodze polimeryzacji RAFT poliGMA posiadającego w swojej strukturze ugrupowania dienofilowe.
5. Opracowanie metody wprowadzania grup tiolowych oraz aminowych do struktury mikrosfer szczepionych łańcuchami poliGMA.
6. Ocenę możliwości praktycznego zastosowania syntezowanych mikrosfer w charakterze wypełnień kolumn do chromatografii cieczowej oraz sorbentów do usuwania ibuprofenu oraz jonów metali szlachetnych z roztworów wodnych.
7. Charakterystykę właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów: budowy chemicznej, morfologii, struktury porowatej, właściwości termicznych.

7. Odczynniki

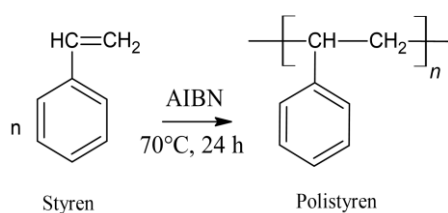
- Styren (St) > 99%, Fluka, CAS: 100-42-5;
- Etanol 96% cz., POCH, CAS: 64-17-5;
- Toluen 99,5% cz.d.a, POCH, CAS: 108-88-3;
- Metanol cz.d.a 99,8 %, POCH, CAS: 67-56-1;
- Tetrahydrofuran (THF) 99,8% cz.d.a , POCH, 109-99-9;
- Chloroform 98,5% cz.d.a, POCH, CAS: 67-66-3;
- Heksan 95% cz., POCH, CAS: 110-54-3;
- Acetonitryl cz.d.a, POCH, CAS: 75-05-8;
- 2,2'-azodiizobutyronitryl (AIBN) >98%, Sigma-Aldrich, CAS: 78-67-1;
- Poliwinylpirolidon (PVP 30), Mw 40000, Sigma Aldrich, CAS:9003-39-8;
- Dodecyloxitriwęglan 2-cyjano-2-propan-2-ylu (CPDB) 97%, Sigma Aldrich, CAS: 870196-83-1;
- Benzoditian 2-cyjano-2-propylu (BPDF), Katedra Chemii Polimerów UMCS;
- Chlorowodorek 2-(chlorometylo)pirydyny 98, Aldrich, CAS: 6959-47-3;
- Cyklopentadienyl sodu 2,4 M w THF, Sigma Aldrich, CAS: 4984-82-1;
- Sól sodowa kwasu benzenosiarkowego, Katedra Chemii Polimerów UMCS;
- Bromek tetrapropyloamoniowy 98%, Aldrich, CAS: 1941-30-6;
- 1,8-diazobicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) 98%, Aldrich, CAS: 6674-22-2;
- Siarka, Sigma Aldrich, CAS: 7704-34-9;
- *tert*-Butanolan potasu (*t*-BuOK) 98%, Aldrich, CAS: 865-47-4;
- Bromek benzylu 98%, Aldrich, CAS: 100-39-0;
- Żel krzemionkowy 60, Merck, CAS: 7631-86-9;
- Chlorek sodu cz.d.a, Chempur CAS: 7647-14-5;
- Metakrylan glicydyli $\geq 97\%$, Sigma Aldrich CAS: 106-91-2;
- Trimetakrylan trimetylopropanu 90%, Pol-Aura CAS: 3290-92-4;
- 1,4-bis(2-metyloprop-2-enianu) fenylu (1,4DMB), Katedra Chemii Polimerów UMCS;
- Chloroform-d 99,8% do NMR CDCl₃, Sigma-Aldrich, CAS: 865-49-6;
- Kwas chlorowodorowy 35-38% cz.d.a. Pol-Aura CAS: 7647-01-0;
- Benzeno-1,4-diol 99%, Sigma Aldrich CAS: 123-31-9;
- Trietyloamina, Sigma Aldrich CAS: 121-44-8;
- Chlorek metakryloilu 97%, Sigma Aldrich CAS: 920-46-7;
- Węglan sodu, Sigma Aldrich CAS: 497-19-8;
- Siarczan(VI) magnezu bezwodny > 99%, Pol-Aura CAS: 7487-88-9;
- Dodecylosiarczan sodu (SDS), Sigma Aldrich CAS: 151-21-3;
- Polistyren, Katedra Chemii Polimerów UMCS;
- Kwas tioglikolowy (TGA) $\geq 99\%$, Sigma Aldrich CAS: 68-11-1;
- Kwas 3-merkaptopropionowy (3-MPA), Sigma Aldrich CAS: 107-96-0;
- Etano-1,2-diamina >99%, Sigma Aldrich, CAS: 107-15-3;

- Aceton cz.d.a., Pol-Aura CAS: 67-64-1;
- Chlorek amonu $\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich CAS: 12125-02-9;
- *N,N* – dimetyloformamid bezwodny (DMF) 99,8%, Sigma Aldrich CAS: 68-12-2;
- Kwas trifluorooctowy (TFA) 99%, Sigma Aldrich CAS: 76-05-1;
- Chlorek benzylotrietyloamoniowy (TEBA) 99%, Sigma Aldrich CAS: 56-37-1;
- Kwas metanowy 95-97%, Sigma Aldrich CAS: 64-18-6;
- Acetonitryl do HPLC $\geq 99,9\%$, ChemLand CAS: 75-05-8;
- Metanol do HPLC $\geq 99,8\%$, ChemLand CAS: 67-56-1;
- Tetrahydrofuran do HPLC $\geq 99,8\%$, ChemLand CAS: 109-99-9;
- Ibuprofen (IBU) $\geq 98\%$, Sigma Aldrich CAS: 15687-27-1.

8. Preparatyka kopolimerów oraz substratów do ich syntezy

8.1. Synteza polistyrenu (PS)

Do kolby trójszyjnej umieszczonej na mieszadle magnetycznym i zaopatrzonej w termometr oraz chłodnicę zwrotną wprowadzono etanolowy roztwór PVP o stężeniu 3,8% stanowiący środowisko reakcji. Zawartość kolby utrzymywano w stanie ciągłego mieszania (100 obr/min) i ogrzano do temperatury 40°C. Następnie do kolby wprowadzono styren zawierający rozpuszczony inicjator polimeryzacji (AIBN), w ilości 4% masowych w stosunku do monomeru. Zawartość kolby ogrzewano w 70°C w stanie ciągłego mieszania przez 24 h. Następnie strącone w trakcie polimeryzacji mikrosfery PS wyizolowano poprzez odwirowanie oraz dekantację. Mikrosfery oczyszczono przemywając metanolem, po czym wysuszono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Schemat syntezy przedstawia Rysunek 8-1.

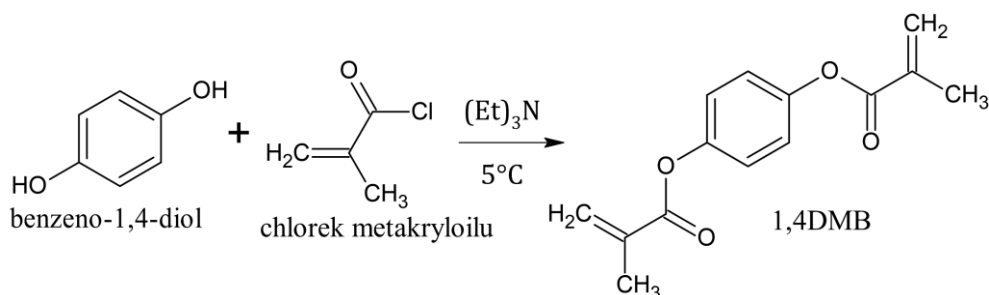


Rysunek 8-1 Schemat syntezy polistyrenu

8.2. Synteza monomeru 1,4-dimetakryloiloxybenzenu (1,4DMB)

Syntezę prowadzono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszałko mechaniczne oraz termometr. W kolbie umieszczono 11g (0,1 mola) benzeno-1,4-diolu, 100 ml chloroformu oraz 24,24 g (0,24 mola) trietyloaminy. Po rozpuszczeniu benzeno-1,4-diolu obniżono temperaturę do 5°C. Następnie wkroplono 23,46 cm³ (0,24 mola) chlorku metakryloilu,

kontrolując aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 5°C. Po dodaniu chlorku metakryloilu mieszaninę utrzymywano w 5°C w stanie ciągłego mieszania przez godzinę, a następnie w temperaturze pokojowej przez kolejną godzinę. Po zakończeniu reakcji wydzielony chlorowodorek trietyloaminy usunięto przez sączenie, a pozostałą ciecz przemyto kolejno 100 ml 10% roztworu kwasu solnego, 100 ml 10% wodnego roztworu węglanu sodu oraz dwukrotnie wodą (50 ml). Warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu, po czym oddestylowano chloroform pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie przeprowadzono krystalizację surowego produktu z metanolu. Otrzymane kryształy odsączono i przemyto schłodzonym metanolem. Schemat syntezy monomeru 1,4DMB przedstawia Rysunek 8-2.



Rysunek 8-2 Schemat syntezy 1,4DMB

8.3. Synteza mikrosfer polimerowych poli(GMA-co-TRIM) oraz poli(GMA-co-1,4DMB)

W zlewce przygotowano roztwór 0,45 g SDS w 180 ml wody. Następnie w 20 ml tego roztworu zawieszono mikrosfery PS, używając łaźni ultradźwiękowej. W drugiej zlewce przygotowano mieszaninę monomerów TRIM lub 1,4DMB, GMA, toluenu i AIBN. W Tabeli 8-1 przedstawiono szczegółowy skład mieszanin reakcyjnych. Mieszaninę zawierającą monomery przelano do zlewki zawierającej roztwór SDS. Mieszaninę zdyspergowano za pomocą homogenizatora. W kolejnym kroku zawartość zlewki przelano do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne oraz termometr. Mieszaninę utrzymywano w stanie ciągłego mieszania (100 obr/min). Po osiągnięciu temperatury 35°C wprowadzono do kolby zawiesinę PS w roztworze SDS. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 35°C przez 24 h. Następnie zwiększono temperaturę do 71°C na kolejne 24 h. Otrzymany polimer odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto gorącą wodą (1000 ml), acetonem i THF.

W celu usunięcia pozostałości PS z otrzymanych mikrosfer, prowadzono ich ekstrakcję wrzącym THF przez 6 h, utrzymując ciągłe mieszanie (250 obr/min). Po ekstrakcji mikrosfery odsączono, przemyto 20 ml THF i wysuszono.

Tabela 8-1 Ilości substancji użytych do syntezy mikrosfer polimerowych poli(GMA-*co*-TRIM) oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)

Kopolimer	stosunek molowy GMA:TRIM	TRIM [g]	GMA [g]	AIBN [g]	SDS [g]	woda [ml]	toluen [ml]	PS [g]
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/a	3:1	3,10	3,90	0,1	0,45	180	10	0,1
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/b	3:1	3,10	3,90	0,1	0,45	180	10	0,2
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/a	2:1	3,79	3,18	0,1	0,45	180	10	0,1
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/b	2:1	3,79	3,18	0,1	0,45	180	10	0,2
Kopolimer	stosunek molowy GMA:1,4DMB	1,4DMB [g]	GMA [g]	AIBN [g]	SDS [g]	woda [ml]	toluen [ml]	PS [g]
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)1/a	3:1	2,56	4,44	0,1	0,45	180	10	0,1
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)1/b	3:1	2,56	4,44	0,1	0,45	180	10	0,2
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)2/a	2:1	3,25	3,74	0,1	0,45	180	10	0,2

8.4. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą kwasów tiokarboksylowych

Mikrosfery polimerowe poli(GMA-*co*-TRIM) lub poli(GMA-*co*-1,4DMB) umieszczono wraz z TGA (lub 3-MPA) w stosunku objętościowym 1:1,5 w kolbie okrągłodennej na mieszadle magnetycznym. Zawartość kolby utrzymywano w stanie ciągłego mieszania w temperaturze 90°C przez 16 godzin. Następnie supernatant zawierający nieprzereagowany kwas zdekantowano, a mikrosfery ekstrahowano acetonem i metanolem w celu odmycia pozostałości kwasu tiokarboksylowego. Oczyszczone mikrosfery wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. W wyniku reakcji otrzymano mikrosfery funkcjonalizowane kwasami tiokarboksylowymi i oznaczono je jako: poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH oraz poli(GMA-*co*-TRIM)-SH.

8.5. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych za pomocą amin

W kolbie okrągłodennej umieszczono 1 g mikrosfer polimerowych poli(GMA-*co*-TRIM) lub poli(GMA-*co*-1,4DMB) wraz z nadmiarem etano-1,2-diaminy (192 mg) oraz toluen, który stanowił środowisko reakcji. Zawartość kolby utrzymywano w stanie ciągłego mieszania w temperaturze 80°C przez 16 godzin. Następnie supernatant zawierający nieprzereagowaną aminę i toluen zdekantowano, a mikrosfery przemyto etanolem i wodą w celu odmycia pozostałości aminy. Oczyszczone mikrosfery wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. W wyniku reakcji otrzymano mikrosfery funkcjonalizowane grupami aminowymi i oznaczono je jako: poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ oraz poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂.

8.6. Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych cyklopentadienylem sodu

W kolbie trójszyjnej umieszczono mikrosfery polimerowe (wysuszone w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C bezpośrednio przed reakcją) zawierające grupy epoksydowe oraz bezwodny THF. Mieszaninę ochłodzono do -7°C, a następnie wprowadzono kroplami Cp utrzymując -7°C. Reakcję prowadzono w atmosferze azotu w -7°C przez 1 h, a następnie przez 3h w temperaturze pokojowej. Reakcję zakończono przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej 150 ml nasyconego wodnego roztworu NH₄Cl. Następnie mikrosfery odsączono i przemyto kolejno: acetonem, mieszaniną etanol-woda (50:50), 5% wodnym roztworem HCl, wodą, THF i heksanem. W wyniku reakcji z Cp otrzymano mikrosfery oznaczone jako: poli(GMA-*co*-1,4DMB)-Cp oraz poli(GMA-*co*-TRIM)-Cp.

8.7. Synteza czynnika przeniesienia łańcucha (CTA) pirydino-2-karboditionianu benzylu (BPDF)

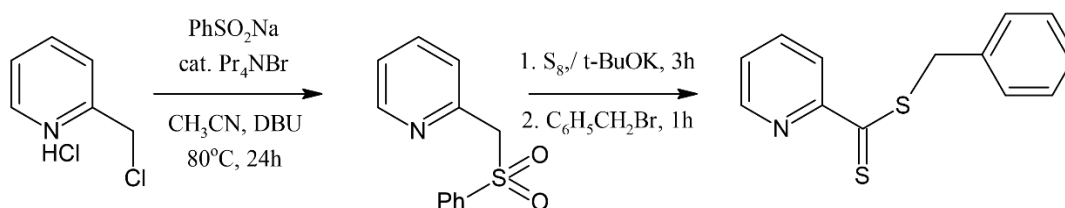
Etap 1

Do kolby kulistej umieszczonej na mieszadle magnetycznym i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz termometr wprowadzono 72,8 mmola chlorowodoru 2-(chlorometylo)pirydyny, 109,2 mmola soli sodowej kwasu benzenosiarkowego, 14,5 mmola bromku tetrapropyloamoniowego, 72,3 mmola DBU oraz 73 ml acetonitrylu. Zawartość kolby utrzymywano we wrzeniu w stanie ciągłego mieszania (100 obr/min) przez 12 h. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rozpuszczono w 140 ml dichlorometanu i przemyto 120 ml solanki. Roztwór suszono

bezwodnym MgSO_4 przez godzinę. Odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano osad 2-[(benzenosulfonylo)metylo]pirydyny.

Etap 2

Do kolby kulistej umieszczonej na mieszadle magnetycznym wprowadzono 10 mmoli produktu otrzymanego w etapie 1, 30 mmoli siarki i 10 ml THF. Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze pokojowej do momentu rozpuszczenia stałych reagentów. Następnie do mieszaniny wprowadzono 300 mmoli *t*-BuOK, co spowodowało zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej z czarnej na ciemnoczerwoną. Mieszaninę utrzymywano w stanie ciągłego mieszania w temperaturze pokojowej przez 3 h. Po tym czasie wkroplono 30 mmoli bromku benzylu i utrzymywano w stanie mieszania przez godzinę. Barwa mieszaniny uległa zmianie na pomarańczowo-czerwoną. Następnie oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość stałą rozpuszczono w 7 ml dichlorometanu. Otrzymaną mieszaninę oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (faza stacjonarna: silikażel, faza ruchoma: chloroform/heksan (3:2 v/v)). Schemat syntezy BPDF przedstawia Rysunek 8-3.



Rysunek 8-3 Schemat syntezy BPDF

8.8. Synteza polimeru RAFT

W kolbie Schlenka umieszczono GMA, CTA (BPDF lub CPDB), AIBN oraz DMF (Tabela 8-2). Reakcję prowadzono w atmosferze ochronnej azotu w stanie ciągłego mieszania przez około 6 godzin. Postęp reakcji polimeryzacji śledzono za pomocą analizy ^1H NMR. Następnie strącono polimer schłodzonym metanolem i osuszono na powietrzu.

Tabela 8-2 Ilości substancji użytych do syntezy poliGMA

	Stosunek molowy GMA:CTA:AIBN	GMA [g]	BPDF [mg]	CPDB [mg]	AIBN [mg]	DMF [ml]
poliGMA (BPDF)	25:1:0,5	0,5	34,0	-	11,5	1
	100:1:0,2	2,5	43,0	-	5,8	4
	120:1:0,4	1,0	14,4	-	3,8	4
	250:1:0,2	1,0	6,9	-	1,0	1
	400:1:0,2	5,0	21,5	-	2,9	4
	400:3:0,2	2,3	11,7	-	1,8	3
poliGMA (CPDB)	100:1:0,2	5,1	-	78,0	12,0	8
	120:1:0,4	1,0	-	12,8	3,8	4
	400:1:0,2	5,0	-	19,4	2,9	3,5

8.9. Szczepienie poliGMA do powierzchni mikrosfer funkcjonalizowanych Cp z wykorzystaniem reakcji HDA

Do kolby umieszczonej na mieszadle magnetycznym wprowadzono 0,1 g poliGMA, 5 ml chloroformu. Zawartość kolby utrzymywano w stanie ciągłego mieszania w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia polimeru. Następnie dodano 0,15 g mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych Cp oraz 30 μ L TFA. Reakcję prowadzono w 50°C w stanie ciągłego mieszania. Po zakończeniu reakcji mikrosfery polimerowe odsączono i przemyto THF w celu odmycia pozostałości nieprzereagowanego polimeru liniowego. Produkt reakcji oznaczono jako poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-co-1,4DMB)-Cp.

8.10. Szczepienie poliGMA do powierzchni mikrosfer funkcjonalizowanych grupami -SH

W kolbie okrągłodennej rozpuszczono 1 g poliGMA oraz 20 ml THF. Następnie dodano 2 g polimeru poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA) (lub poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA)) oraz katalityczne ilości TEA i TEBA. Reakcję prowadzono przez 16 h w 35°C. Po reakcji mikrosfery odsączono, przemyto 20 ml THF i acetonu w celu odmycia nieprzereagowanego poliGMA i wysuszono. Produkty reakcji oznaczono jako poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-co-TRIM) i poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-co-1,4DMB).

8.11. Funkcjonalizacja szczepionych mikrosfer polimerowych grupami tiolowymi

Mikrosfery polimerowe poliGMA-*graft*-poli(GMA-co-TRIM) (lub poliGMA-*graft*-poli(GMA-co-1,4DMB)) umieszczono wraz z TGA w stosunku objętościowym 1:1,5

w kolbie okrągłodennej. Syntezę prowadzono w temperaturze 90°C przez 16 h utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie ciągłego mieszania. Następnie supernatant zawierający nieprzereagowany kwas tiokarboksyłowy zdekantowano, a mikrosfery ekstrahowano acetonem i metanolem w celu odmycia pozostałości kwasu. Otrzymane w wyniku syntezy materiały oznaczono jako poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH i poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH.

8.12. Funkcjonalizacja szczepionych mikrosfer polimerowych grupami aminowym

W kolbie okrągłodennej umieszczono 1 g mikrosfer polimerowych poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) lub poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) wraz z etano-1,2-diaminą (192 mg) w środowisku toluenu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w stanie ciągłego mieszania w temperaturze 80°C przez 16 h. Następnie supernatant zawierający nieprzereagowaną aminę i toluen zdekantowano, a mikrosfery ekstrahowano etanolem i wodą w celu odmycia pozostałości aminy. Otrzymane w wyniku syntezy materiały oznaczono jako poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ i poli(GMA)-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂.

9. Metodyka badawcza

- Spektroskopia FTIR techniką ATR oraz DRIFTS

Strukturę chemiczną otrzymanych materiałów potwierdzono na podstawie widm FTIR otrzymanych za pomocą spektrometru FT-IR TENSOR 27 (Bruker, Niemcy) techniką całkowitego osłabionego odbicia (ATR). Aparat wyposażony jest w kryształ diamentowy. Widma rejestrowano w zakresie 4000-600 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹. Dla każdego widma wykonano 16 skanów. Widma FTIR techniką DRIFTS wykonano za pomocą spektrometru Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific, USA). Widma rejestrowano w zakresie 4000-400 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹ (50 skanów).

- Spektroskopia Ramana

Do analizy struktury chemicznej otrzymanych materiałów wykorzystano też spektroskopię Ramana. Badania przeprowadzono przy użyciu Via Reflex Raman microscope (Renishaw, UK). Widma zbierano w zakresie 3200 - 400 cm⁻¹.

- Analiza elementarna CHNS

Analizę elementarną przeprowadzono za pomocą analizatora CHN/CHNS EuroEA3000 (EuroVector, Włochy). Zasada działania oparta jest na metodzie dynamicznego spalania Dumasa, po której następuje separacja chromatograficzna frakcji gazowych będących wynikiem spalania, następnie ich analiza z wykorzystaniem katarometru. Pomiar próbki powtarzano dwukrotnie.

- Chromatografia żelowa (GPC)

Średnie masy molowe polimerów liniowych wyznaczono przy użyciu chromatografu żelowego GPCMax (Viscotek, UK) zawierającego system poczwórnej detekcji (TDA 305). Fazę ruchomą stanowił THF, objętościowe natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło 1 ml/min. Badano próbki polimerów liniowych o stężeniu 2-3 mg/ml rozpuszczonych w THF. Liczbowo i wagowo średnie masy molowe polimerów liniowych wyznaczono korzystając z oprogramowania OmniSec 5.0, bazując na uniwersalnej kalibracji.

- Analiza termograwimetryczna (TG)

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono za pomocą analizatora termicznego STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Niemcy) sprzężonego ze spektrometrem FTIR TENSOR 27 z przystawką TGA (Bruker, Niemcy). Rozwiązanie to pozwala na identyfikację substancji lotnych wydzielających się w trakcie pomiaru (analiza wydzielanych gazów - EGA). Analizy prowadzono w powietrzu syntetycznym oraz helu w zakresie temperatur 35-700°C z natężeniem przepływu gazów 25 ml/min. Szybkość narostu temperatury wynosiła 10°C/min. Badano próbki o masie ok. 10 mg w otwartych tyglach wykonanych z Al₂O₃, a jako tygiel referencyjny wykorzystano pusty tygiel z Al₂O₃. Widma FTIR gazowych produktów rozkładu rejestrowano, co 10°C (16 skanów) w zakresie 4000-600 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹.

- Analiza ¹H NMR

Do analizy ¹H NMR polimerów liniowych i gazowych produktów rozkładu termicznego kopolimerów wykorzystano spektrometr NMR Bruker Ascend (500 MHz). Próbkę polimerów liniowych do badania pobierano bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej i rozpuszczano w CDCl₃. Gazowe produkty rozkładu polimerów pobierano bezpośrednio z analizatora STA. Gazy do analizy zbierano rurką teflonową, stanowiącą wylot z układu

STA, do próbki zawierającej 1 ml schłodzonego do -40°C (kąpiel acetonitryl/suchy lód) CDCl_3 . Rozpuszczone w CDCl_3 organiczne produkty rozkładu poddano analizie $^1\text{HNMR}$.

- Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Analizy metodą DSC przeprowadzono przy użyciu kalorymetru skaningowego DSC 204 (Netzsch, Niemcy) pracującego w trybie dynamicznym. Analizę DSC wykonywano w trzech cyklach: I – ogrzewanie od temperatury pokojowej do 150°C (usunięcie zaadsorbowanej wilgoci), II – chłodzenie do 20°C , III – ogrzewanie do 550°C . Szybkość nagrzewania/chłodzenia wynosiła $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pomiarów wykonywano w atmosferze helu z natężeniem przepływu $30\text{ ml}/\text{min}$. Badano próbki o masie ok. 10 mg w zamkniętych tygłach aluminiowych z przekłutą przykrywką umożliwiającą odprowadzenie wydzielanych gazów z próbki. Jako próbkę referencyjną wykorzystano pusty tygiel aluminiowy.

- Analiza porozymetryczna ASAP

Parametry charakteryzujące porowatość próbek polimerów usieciowanych wyznaczono za pomocą analizatora adsorpcji-desorpcji azotu ASAP 2420 (Micrometrics, USA). Przed pomiarem próbki odgazowywano przez 12 godzin pod próżnią w 60°C . Powierzchnię właściwą S_{BET} wyznaczono za pomocą standardowej metody Brunauer-Emmett-Teller (BET). Objętości porów i ich wielkości wyznaczono za pomocą metody BJH (Barret, Joyner, Halenda).

- Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Analizę morfologii materiałów porowatych przeprowadzono metodą SEM za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowo-jonowego QuantaTM 3DFEG (FEI Company, USA) przy napięciu przyspieszającym 5 kV . Przed pomiarem SEM próbki napyłono palladem w celu poprawy przewodności elektrycznej.

- Pakowanie kolumn do HPLC

Kolumny do badań chromatograficznych zapakowano stosując systemu Pack in a Box (SSI, USA). Puste kolumny wykonane ze stali nierdzewnej o długości 100 mm i średnicy wewnętrznej $4,6\text{ mm}$ pakowano zawiesziną otrzymanych mikrosfer w metanolu. Do pakowania zastosowano jako fazę ruchomą metanol, tak sterując przepływem, aby nie zostało przekroczone ciśnienie 20 MPa .

- Chromatografia cieczowa HPLC

Analizę HPLC przeprowadzono za pomocą chromatografu cieczowego HPLC Ultimate 3000 z detektorem DAD (Dionex, USA). Badania chromatograficzne właściwości wypełnień metodą odwróconej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz przeprowadzono stosując kolumny zapakowane badanymi mikrosferami polimerowymi. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl – bufor fosforanowy (pH = 7) (50/50 v/v). Chromatogramy rejestrowano przy użyciu detektora UV ($\lambda = 254$ nm) przy różnych objętościowych natężeniach przepływu od 0,75 do 1,5 ml/min. Analizowano roztwory substancji testowych oraz mieszanin testowych przygotowanych w ACN, w których stężenie analitów wynosiło 0,1%.

Indeksy retencji substancji testowych (I_x) wyznaczono za pomocą Równania 4:

$$I_x = a * \log t'_R + b \quad (4)$$

gdzie: t'_R – zredukowany czas retencji badanej substancji.

Do badań związanych z sorpcją ibuprofenu wykorzystano handlową kolumnę Hypersil Gold (150 x 4,6 mm) termostatowaną w temperaturze 30°C, fazę ruchomą stanowił acetonitryl – 0,2% roztwór wodny kwasu mrówkowego (60/40 v/v) z natężeniem przepływu 1 ml/min i objętością nastrzyku 10 μ L.

- Badania sorpcji ibuprofenu

Badanie kinetyki adsorpcji IBU

W probówkach wirówkowych typu Falcon o pojemności 50 cm³ sporządzono odważki polimerów funkcjonalizowanych grupami tiolowymi oraz aminowymi po około 25 mg każda. Następnie przygotowano roztwory wodne IBU o stężeniu 20 mg/L. Roztwory te zakwaszono za pomocą stężonego HCl do pH = 3, co kontrolowano pH-metrem. Wcześniejsze prace pokazały, że sorpcja ibuprofenu jest efektywna w środowisku kwaśnym o pH = 3, ze względu na kwasowy charakter IBU (pKa = 5,30) [2]. W środowisku kwaśnym IBU ulega protonowaniu, natomiast w środowisku obojętnym jak i zasadowym grupa karboksylowa ulega deprotonacji, co powoduje, że cząsteczki leku nie są w stanie efektywnie oddziaływać z sorbentem [111,112]. Każdą z przygotowanych odważek zalano 10 cm³ (dla polimerów funkcjonalizowanych grupami – SH) oraz 50 cm³ (dla polimerów funkcjonalizowanych grupami -NH₂) roztworu IBU i wytrząsano odpowiednio: 30 s; 60 s; 90 s; 120 s; 5 min; 7,5 min; 10 min; 20 min; 40 min; 60 min; 90 min i 120 min. Po tym czasie

mieszaninę odwirowano i roztwór z nad osadu przeniesiono do fiolek chromatograficznych, w celu oznaczenia stężenia IBU za pomocą HPLC.

Do obliczenia zdolności adsorpcyjnej IBU wykorzystano Równanie 5:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_i) * V}{m} \quad (5)$$

gdzie: q_e – ilość IBU zaadsorbowanego w czasie t [mg/g], C_0 – początkowe stężenie IBU [mg/L], C_i – stężenie IBU w roztworze po czasie t [mg/L], V – objętość roztworu zawierającego IBU [L], m – masa adsorbentu [g].

Badanie wpływu stężenia na wielkość adsorpcji IBU

W probówkach wirówkowych typu Falcon o pojemności 50 cm³ sporządzono odważki polimerów funkcjonalizowanych grupami tiolowymi oraz aminowymi po około 25 mg każda. Następnie przygotowano roztwory IBU o stężeniach od 1 mg/L do 400 mg/L, w wodzie z dodatkiem 10% objętościowych metanolu w celu zwiększenia rozpuszczalności IBU. Każdy roztwór zakwaszono za pomocą stężonego HCl do pH = 3, co kontrolowano pH-metrem. Każdą z przygotowanych odważek zalano 10 cm³ (dla polimerów funkcjonalizowanych grupami – SH) oraz 50 cm³ (dla pozostałych polimerów) roztworu o odpowiednim stężeniu. Następnie tak przygotowane próbki wytrząsano przez 20 minut w temperaturze pokojowej. Po tym czasie mieszaninę odwirowano i roztwór z nad osadu przeniesiono do fiolek chromatograficznych, w celu oznaczenia stężenia IBU za pomocą HPLC.

Do doświadczalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji IBU dopasowano modele izoterm Langmuira, Freundlicha.

Izoterma Langmuira

Zgodnie z izotermą Langmuira adsorpcja monowarstwowa zachodzi na jednorodnej powierzchni i nie występują interakcje pomiędzy cząsteczkami sorbatu [115]. Liniową postać równania Langmuira (Równanie 6) można przedstawić następująco:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

gdzie: q_e (mg/g) to ilość adsorbentu zaadsorbowana w stanie równowagi, q_m (mg/g) to maksymalna pojemność sorpcyjna, C_e (mg/L) to stężenie równowagowe, a K_L (L/mg) to

stała związana z energią wiązania w układzie sorpcyjnym. Parametry q_m i K_L obliczono z nachylenia i wyrazu wolnego wykresu liniowego $1/q_e$ w funkcji $1/C_e$ [116,117].

Dodatkowo wyznaczono współczynnik rozdziału (bezwymiarowy), nazywany również parametrem równowagi lub współczynnikiem separacji R_L za pomocą, którego określono, czy model izotermy Langmuira jest korzystny dla danego procesu adsorpcji (Równanie 7):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

gdzie: C_0 to początkowe stężenie adsorbentu [mg/L].

Adsorpcja jest niekorzystna, gdy $R_L > 1$, liniowa, gdy $R_L = 1$; korzystna, gdy $R_L < 1$ oraz nieodwracalna, gdy $R_L = 0$ [116,117].

Izoterma Freundlich'a

Model ten wykorzystywany jest do opisu nieidealnej adsorpcji na wysoce heterogenicznych powierzchniach posiadających miejsca adsorpcyjne o zróżnicowanych powinowactwach [116]. Izoterma Freundlich'a opisuje zależność pomiędzy q_e , a C_e w postaci funkcji potęgowej [118]. Za pomocą tej izotermy wyraża się wykładniczy rozkład miejsc aktywnych i ich energii oraz heterogeniczność powierzchni. Liniową postać izotermy Freundlich'a przedstawia Równanie 8 [117,119]:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (8)$$

gdzie K_F - stała równowagi Freundlich'a [L/mg].

Dostarcza informacji o pojemności adsorpcyjnej, natomiast parametr $1/n$ znany jest jako indeks heterogeniczności. Dla materiałów jednorodnych $1/n$ wynosi 1, co świadczy o adsorpcji liniowej, a gdy wartości $1/n$ zbliżają się do zera, to wnioskuje się o heterogenicznym charakterze sorbentu. Adsorpcję uznaje się za korzystną, gdy stała n mieści się w przedziale od 1 do 10 [117,118,120]. Parametry te wyznacza się na podstawie nachylenia i punktu przecięcia wykresu zależności $\log q_e$ od $\log C_e$.

Równanie pseudo-pierwszego rzędu (PFO)

Model PFO opisuje zależność między szybkością sorpcji, a czasem równowagi. Model ten opisuje Równanie 9:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (9)$$

gdzie q_t i q_e reprezentują ilość zaadsorbowanych cząsteczek [mg/g] odpowiednio w czasie t i w stanie równowagi, a k_1 oznacza stałą szybkości sorpcji (1/min).

Stałą szybkości sorpcji można obliczyć z wykresu zależności $\log(q_e - q_t)$ w funkcji czasu.

Równanie pseudo-drugiego rzędu (PSO)

Model PSO zakłada, że adsorpcja kontrolowana jest przez proces chemisorpcji, który zachodzi poprzez współdzielenie albo poprzez wymianę elektronową. Model ten można opisać za pomocą Równania 10:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

gdzie k_2 to stała szybkości sorpcji (1/min), q_t i q_e reprezentują ilość zaadsorbowanych cząsteczek [mg/g] odpowiednio w czasie t i w stanie równowagi. Wykres t/q w funkcji czasu t daje wartości stałych k_2 (g/mg·h). Możliwe jest również wyznaczenie q_e [121,122].

Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (IPD)

Model dyfuzji IPD zakłada, że gdy proces adsorpcji regulowany jest przez dyfuzję wewnątrzcząsteczkową, to wykres q_t w funkcji $f(\sqrt{t})$ powinien być liniowy. Model ten można opisać za pomocą Równania 11 [123,124]:

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (11)$$

gdzie: k_i – stała szybkości IPD, C – grubość warstwy granicznej.

Suma kwadratów błędu (SSE)

SSE oznacza sumę kwadratów różnic między rzeczywistymi wartościami, a wartościami przewidywanymi przez model regresji. Im wartość SSE jest mniejsza, tym lepiej model dopasowuje dane (Równanie 12).

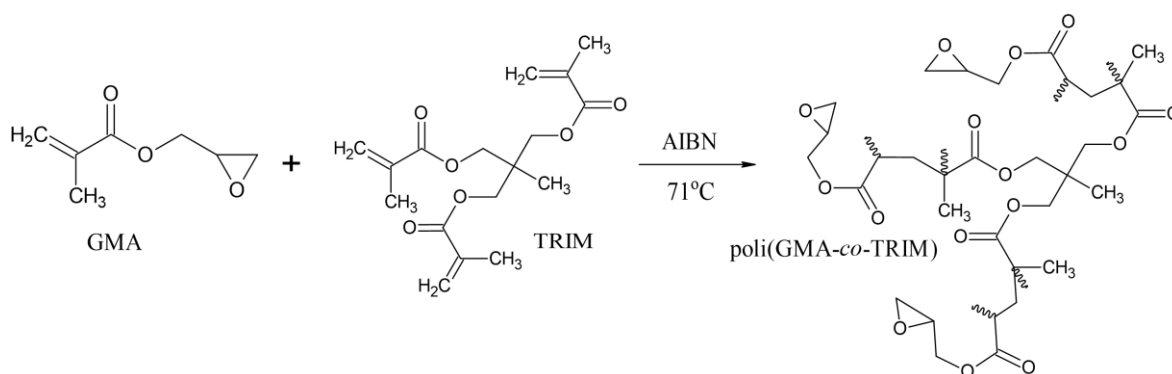
$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (12)$$

gdzie: n – liczba obserwacji, x_i – wartość i -tej obserwacji, $\bar{x}$ – wartość średnia

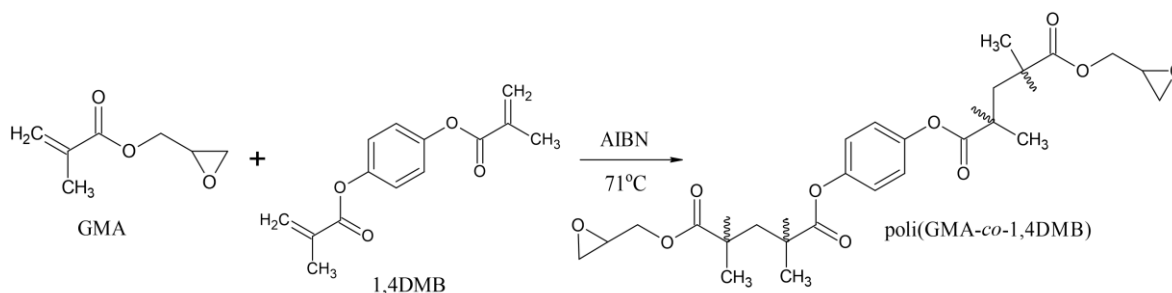
10. Opis wyników badań i dyskusja

10.1. Charakterystyka mikrosfer polimerowych niemodyfikowanych poli(GMA-*co*-TRIM) i poli(GMA-*co*-1,4DMB)

Mikrosfery polimerowe poli(GMA-*co*-TRIM) oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB) otrzymano wykorzystując polimeryzację spęczniania (Rysunek 10-1 i Rysunek 10-2). Metoda ta pozwala na otrzymanie usieciowanych mikrosfer o wąskim rozkładzie średnic i trwale rozwiniętej strukturze porowatej. Celem badań było otrzymanie porowatych, usieciowanych mikrosfer polimerowych, które będą posiadały grupy oksiranowe w swojej strukturze, dlatego jako monomeru funkcyjnego użyto GMA a jako monomeru sieciującego – TRIM lub 1,4DMB, w stosunkach molowych 3:1 oraz 2:1.



Rysunek 10-1 Schemat syntezy mikrosfer poli(GMA-*co*-TRIM)



Rysunek 10-2 Schemat syntezy mikrosfer poli(GMA-*co*-1,4DMB)

Obecność grup oksiranowych w strukturze mikrosfer jest niezwykle ważna ze względu na wykorzystanie ich w dalszych etapach badań. Zawartość grup oksiranowych (liczbę epoksydową) obliczono na podstawie wyników otrzymanych z miareczkowania odwrotnego mikrosfer przy użyciu roztworu HCl w dioksanie. Wartości eksperymentalnych i teoretycznych zawartości grup oksiranowych przedstawiono w Tabeli 10-1. Wyznaczone wartości doświadczalne są niższe od teoretycznych dla obu typów badanych mikrosfer. Jedną z możliwych przyczyn jest niecałkowite przereagowanie grup oksiranowych z HCl,

szczególnie tych obecnych we wnętrzu mikrosfer. Drugim czynnikiem może być częściowa hydroliza grup oksiranowych w trakcie procesu polimeryzacji, co zostało wcześniej opisane w literaturze przez Parka i współpracowników [5]. Dodatkowo przypuszczenie to potwierdzają widma FTIR (Rysunek 10-6) mikrosfer, na których w zakresie drgań grup hydroksylowych obserwuje się szerokie pasma absorpcji. Należy jednak wziąć pod uwagę, że pasmo to może pochodzić również od cząsteczek wody zaabsorbowanych w porach kopolimerów, co jest charakterystyczne dla polimerów porowatych [125].

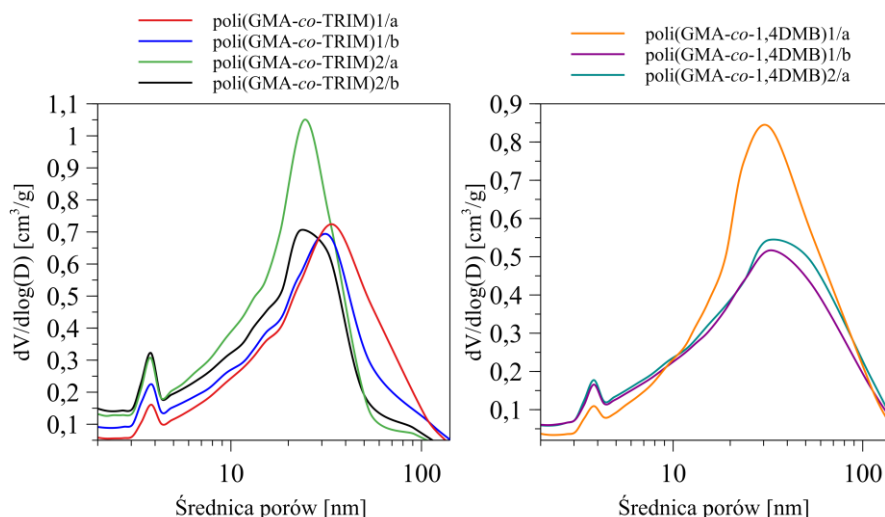
Tabela 10-1 Parametry charakteryzujące porowatość próbek: powierzchnia właściwa S_{BET} , całkowita objętość porów V_p , średnica porów w maksimum PSD (PSD_{max}) oraz stężenie grup oksiranowych.

Kopolimer	Zawartość grup oksiranowych [mmol/g]		S_{BET} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	PSD_{max} [nm]
	doświadczalna	teoretyczna			
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/a	1,23	3,93	165	0,59	3,8/34
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/b	2,28	3,93	207	0,57	3,8/33
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/a	1,05	3,20	285	0,68	3,8/24
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/b	1,06	3,20	300	0,70	3,8/23
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)1/a	1,24	4,46	156	0,68	3,8/32
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)1/b	1,23	4,46	156	0,52	3,4/33
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)2	1,08	3,74	159	0,56	3,8/32

Zastosowanie metody niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu umożliwiło zbadanie struktury porowatej mikrosfer polimerowych. Określono powierzchnię właściwą (S_{BET}), całkowitą objętość porów (V_p) oraz średnicę porów w maksimum PSD (PSD_{max}), a wyniki pomiarów przedstawia Tabela 10-1. Powierzchnia właściwa mikrosfer poli(GMA-*co*-TRIM) mieści się w przedziale 165-300 m²/g w zależności od stosunku molowego monomerów oraz ilości użytego PS. Natomiast mikrosfery poli(GMA-*co*-1,4DMB) wykazują zbliżone wartości S_{BET} około 156 cm³/g. Szczególnie w przypadku kopolimerów bazujących na TRIM zauważono wzrost wartości S_{BET} ze wzrostem ilości monomeru sieciującego w mieszaninie monomerów poddanych polimeryzacji. Takie zachowanie jest związane z mechanizmem formowania struktury porowatej w trakcie polimeryzacji spęczniania. Mechanizm ten, zaproponowany przez Cheng'a [25], opiera się na separacji faz mającej miejsce pomiędzy ciekłą fazą diluenta tworzoną przez monomery i rozpuszczalnik porotwórczy (zawierający toluen i rozpuszczony w nim liniowy PS), a powstającą stałą

siecią kopolimerową. W przypadku zastosowania większej ilości monomeru sieciującego (TRIM lub 1,4DMB) tworzą się mikrozele (tzw. *nuclei* [14]) o znacznym stopniu usieciowania, małych średnicach cząstek, które mają ograniczoną zdolność do rozpuszczania w fazie diluenta, co prowadzi do wydajnej separacji faz. W wyniku aglomeracji mikrozelei powstaje wewnętrzna rozbudowana struktura małych sfer, które tworzą zwartą i równomierną sieć prowadzącą do finalnej mikrosfery. Wolne przestrzenie pomiędzy małymi sferami tworzą połączony system mikro- i mezoporów. Natomiast mniejsza zawartość monomeru sieciującego w mieszaninie polimeryzacyjnej utrudnia separację faz, ponieważ powstające słabo usieciowane *nuclei* ulegają wzajemnemu rozpuszczaniu i absorbują znaczne ilości rozpuszczalnika. W efekcie powstają większe aglomeraty z szerszymi porami, co uwidoczniło się na wykresach PSD (Rysunek 10-3). Poza tym, na strukturę porowatą otrzymanych mikrosfer wpływa również ilość użytego do syntezy ziarna PS. Oba rodzaje mikrosfer wykazały wzrost wartości powierzchni właściwej ze wzrostem ilości PS użytego w procesie polimeryzacji. Ziarno PS stanowiło szablon kształtu dla powstających mikrosfer, ale po zabsorbowaniu monomerów i toluenu, doszło do rozpuszczenia liniowego PS, który w dalszym etapie procesu syntezy mikrosfer stanowił z toluenem mieszaninę rozpuszczalników porotwórczych. Zastosowanie większej ilości ziarna PS powoduje późniejszą separację faz, przy większej konwersji monomerów do polimeru. Efektem tego procesu jest powstanie sieci ściśle upakowanych małych sfer, a w konsekwencji – wysoko rozwiniętej porowatości finalnych mikrosfer. Natomiast użycie mniejszej ilości PS (przy stałej objętości toluenu) skutkuje zmniejszeniem ilości rozpuszczalników porotwórczych. Przekłada się to na szybszą separację faz i powstawanie większych makrozelowych aglomeratów, co w efekcie wpływa na zmniejszenie porowatości mikrosfer.

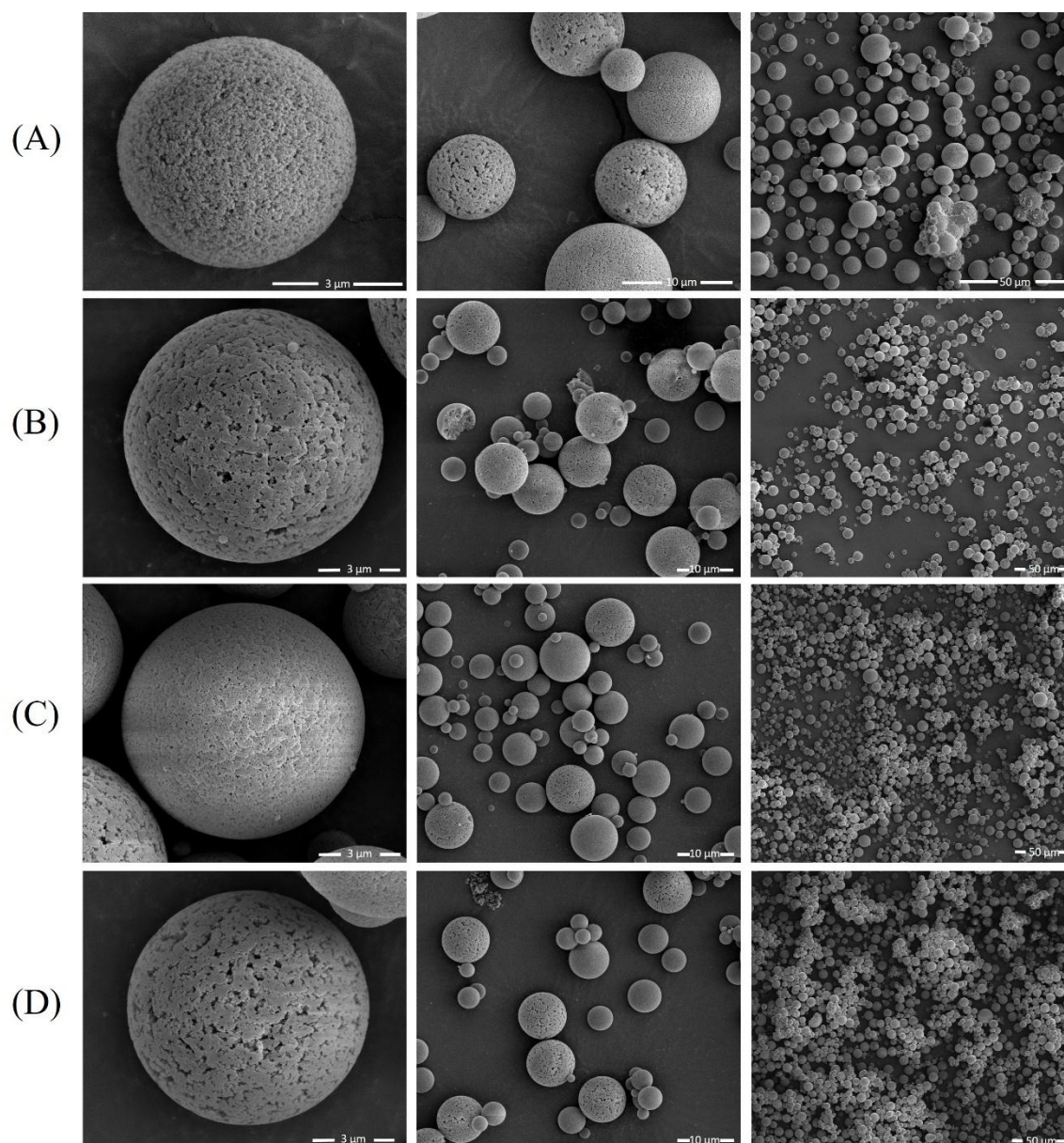
Na wykresach PSD (Rysunek 10-3) widoczne są dwa maksima dla każdego badanego kopolimeru. Pierwsze z nich obserwowane jest przy około 4 nm. Jest to pik charakterystyczny dla kopolimerów metakrylowych otrzymywanych w wyniku polimeryzacji suspensyjnej jak i spęczniania [126–128]. Obecność tego piku związana jest z regularną strukturą polimerów na poziomie mikrostrukturalnym i odzwierciedla obecność w materiałach porów pomiędzy *nuclei* [126]. Natomiast maksimum drugiego piku znajduje się w zakresie 23-34 nm, co świadczy o obecności mezoporów w strukturze wewnętrznej badanych mikrosfer.



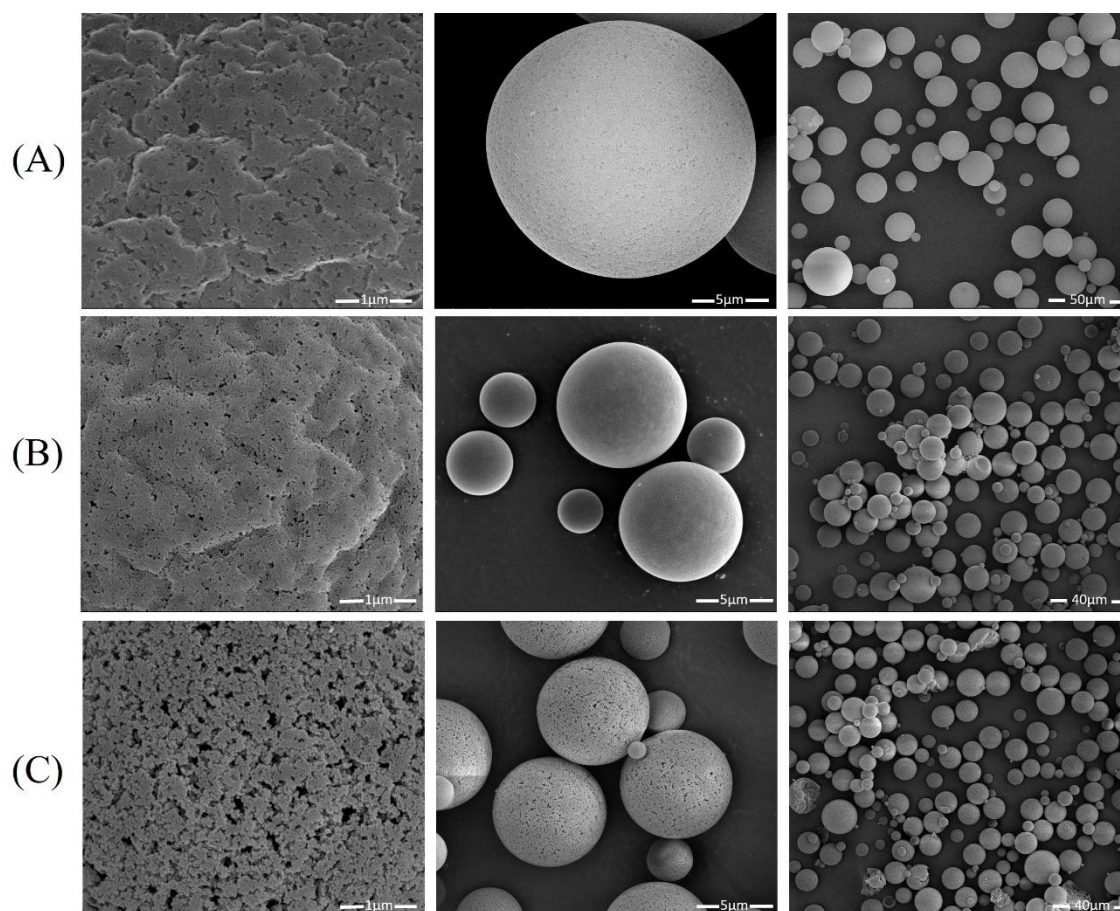
Rysunek 10-3 Rozkład wielkości porów kopolimerów poli(GMA-co-TRIM) i poli(GMA-co-1,4DMB)

Morfologię mikrosfer określono za pomocą analizy SEM. Rysunek 10-4 i Rysunek 10-5 przedstawiają mikrografie SEM zsyntezowanych kopolimerów. Widoczne jest, że mikrosfery bazujące na obu typach monomerów sieciujących posiadają kulisty kształt, jednakże pomimo zastosowania polimeryzacji spęczniania, nie udało się otrzymać ziaren o monodispersyjnym rozkładzie średnic. Dla obu rodzajów mikrosfer obserwuje się obecność mikrosfer bardzo małych, o średnicach poniżej $2\text{ }\mu\text{m}$. Jednak mikrosfery bazujące na 1,4DMB wykazują dużo mniej ziaren o małych średnicach niż te bazujące na TRIM. Analiza obrazów SEM wykazała, że średnie średnice mikrosfer bazujących na 1,4DMB wynoszą $8,5\text{ }\mu\text{m}$, a tych otrzymanych z TRIM – $7,8\text{ }\mu\text{m}$.

Ponadto, analiza SEM pokazała, że otrzymane mikrosfery mają porowatą budowę. Na ich powierzchni znajdują się duże makropory, a przełamane fragmenty pokazują, że wewnętrzną strukturę mikrosfer stanowią mikroziarniste agregaty z siecią porów pomiędzy nimi.

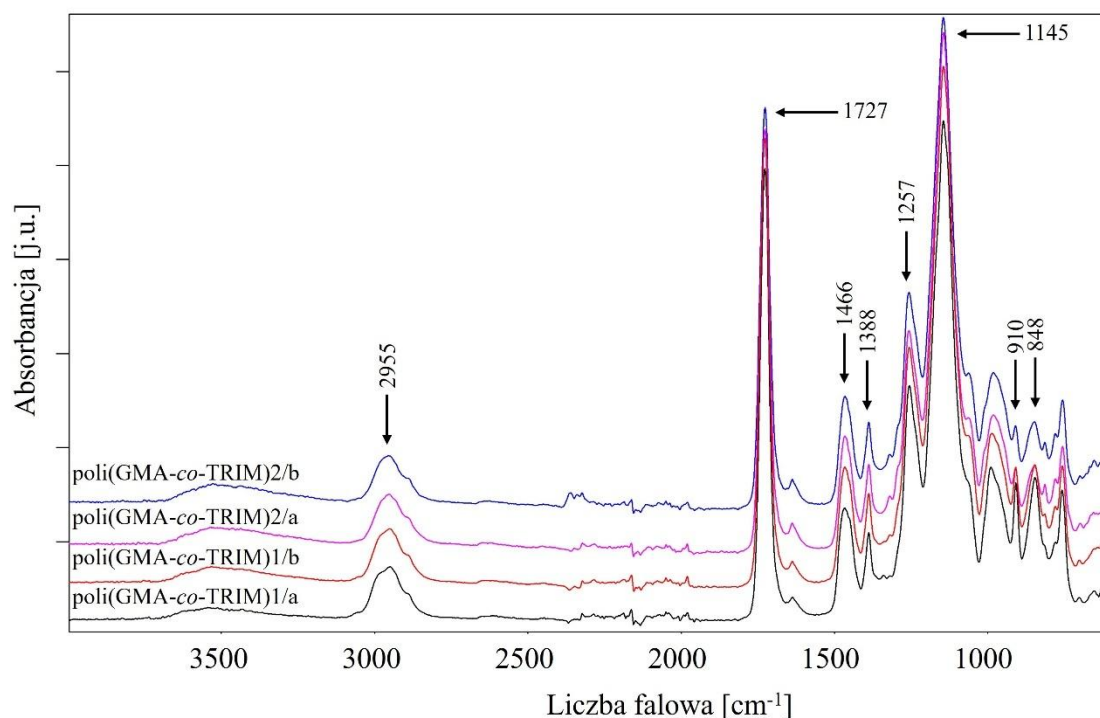


Rysunek 10-4 Zdjęcia SEM dla mikrosfer: *poly(GMA-co-TRIM)1/a* (A), *poly(GMA-co-TRIM)1/b* (B), *poly(GMA-co-TRIM)2/a* (C), *poly(GMA-co-TRIM)2/b* (D)



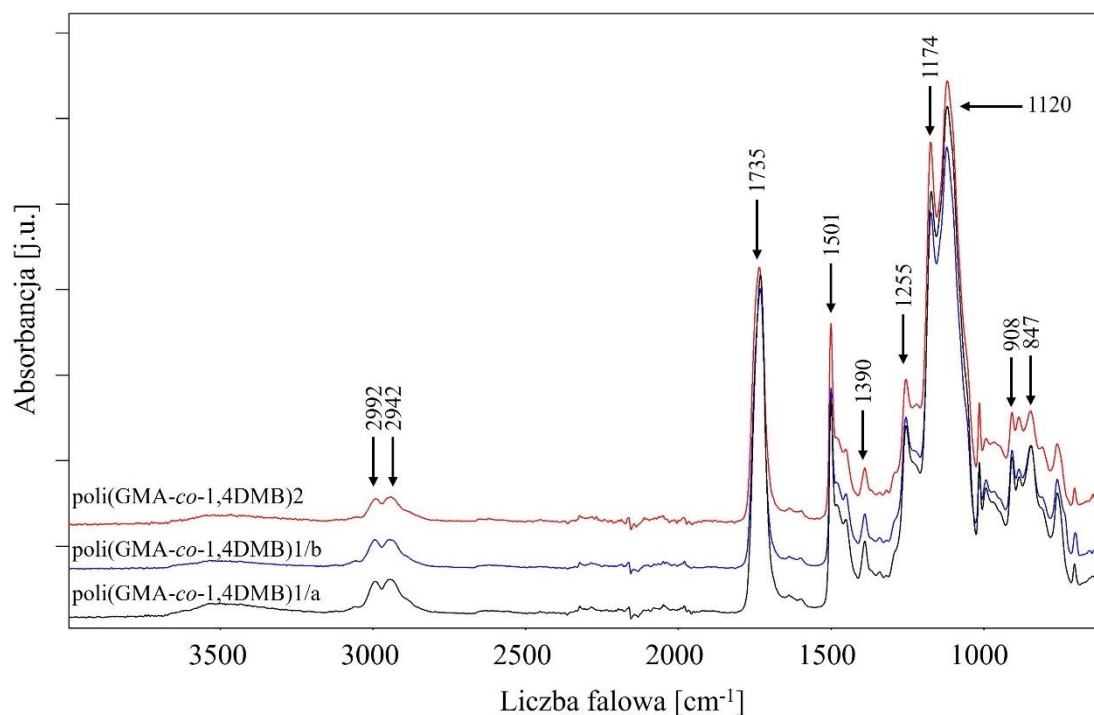
Rysunek 10-5 Zdjęcia SEM dla mikrosfer: poli(GMA-co-1,4DMB)1/a (A), poli(GMA-co-1,4DMB)1/b (B), poli(GMA-co-1,4DMB)2 (C)

Analiza spektroskopowa FTIR pozwoliła na potwierdzenie struktury chemicznej otrzymanych polimerów. Rysunek 10-6 przedstawia widma kopolimerów poli(GMA-co-TRIM) otrzymanych w różnych stosunkach molowych monomeru funkcyjnego do monomeru sieciującego. Na widmach obserwuje się pasma absorpcji przy: 2955 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi grup metylowych i metylenowych, 1727 cm^{-1} - pasmo związane z drganiami grupy karbonylowej, 1466 i 1388 cm^{-1} - związane z drganiami grup metylowych i metylenowych, 1257 cm^{-1} - związane z drganiami rozciągającymi pierścienia oksiranowego, 1145 cm^{-1} - związane z drganiami grupy C-O-C w estrach, a także 910 i 848 cm^{-1} - związane z drganiami pierścienia oksiranowego.



Rysunek 10-6 Widma FTIR dla mikrosfer polimerowych poli(GMA-*co*-TRIM) otrzymanych w różnych stosunkach molowych TRIM do GMA

Rysunek 10-7 przedstawia widma FTIR kopolimerów poli(GMA-*co*-1,4DMB) otrzymanych w różnych stosunkach molowych monomeru funkcyjnego do monomeru sieciującego. Na widmach obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań grup metylowych i metylenowych przy 3000-2900 cm^{-1} , pasmo związane z drganiami grupy C=O przy 1735 cm^{-1} , pasmo związane z drganiami rozciągającymi C=C w pierścieniu aromatycznym przy 1501 cm^{-1} , przy 1255 cm^{-1} pasmo związane z drganiami rozciągającymi pierścienia oksiranowego, pasmo pochodzące od drgania grup C-O-C w estrach przy 1174-1120 cm^{-1} , przy 908 i 847 cm^{-1} pasma związane z drganiami pierścienia oksiranowego.



Rysunek 10-7 Widma FTIR dla mikrosfer polimerowych poli(GMA-*co*-1,4DMB) otrzymanych w różnych stosunkach molowych 1,4DMB do GMA

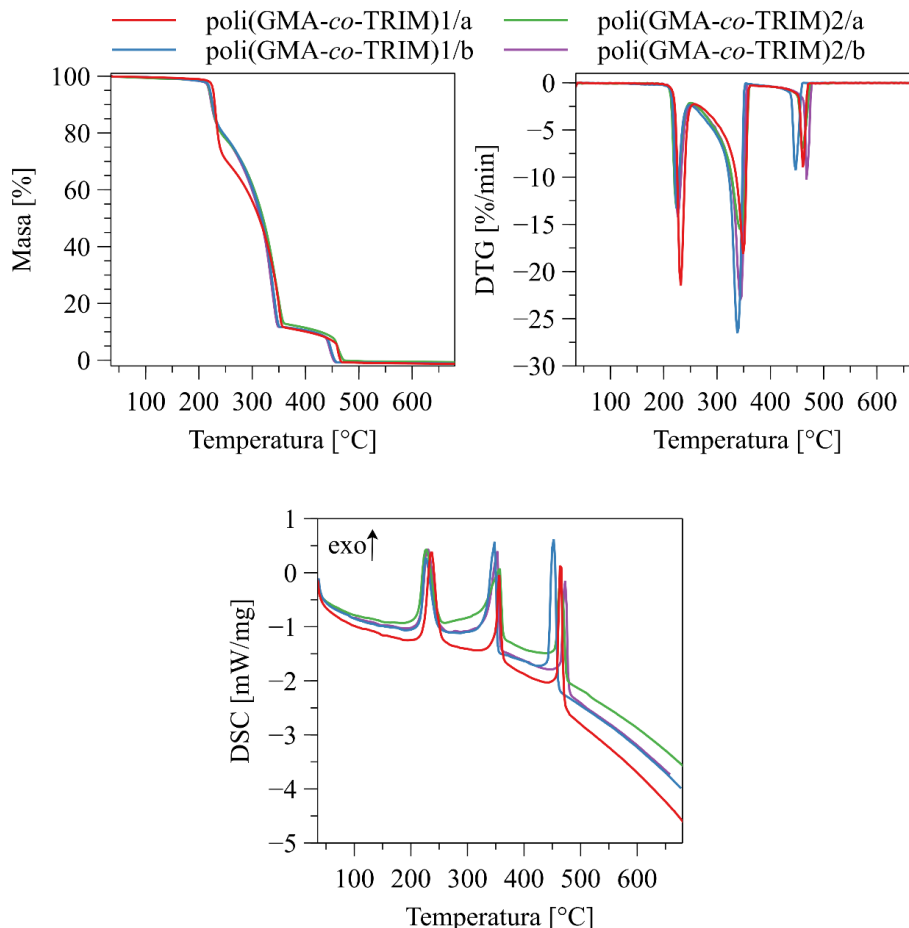
10.1.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów niemodyfikowanych

Właściwości termiczne kopolimerów zbadano w atmosferze utleniającej oraz w atmosferze gazu obojętnego za pomocą analizy TG oraz DSC.

Tabela 10-2 Dane charakteryzujące właściwości termiczne kopolimerów poli(GMA-*co*-TRIM)

Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	T_{max1} [°C]	Δm_1 [%]	T_{max2} [°C]	Δm_2 [%]	T_{max3} [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/a	227	313	232	30,0	349	58,0	461	12,0
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/b	221	318	224	20,0	339	68,0	447	12,0
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/a	220	320	223	21,5	344	65,5	460	13,0
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/b	224	320	226	22,0	344	65,0	468	13,0
hel								
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/a	236	339	255	43,0	389	50,0	546	7,0
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)1/b	242	364	297	42,0	418	52,5	571	5,5
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/a	247	300	281	61,0	406	34,0	544	5,0
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)2/b	241	362	263	30,0	397	62,0	583	8,0

Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w atmosferze utleniającej dla kopolimerów poli(GMA-*co*-TRIM) przedstawia Rysunek 10-8, natomiast temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm) zestawiono w Tabeli 10-2.



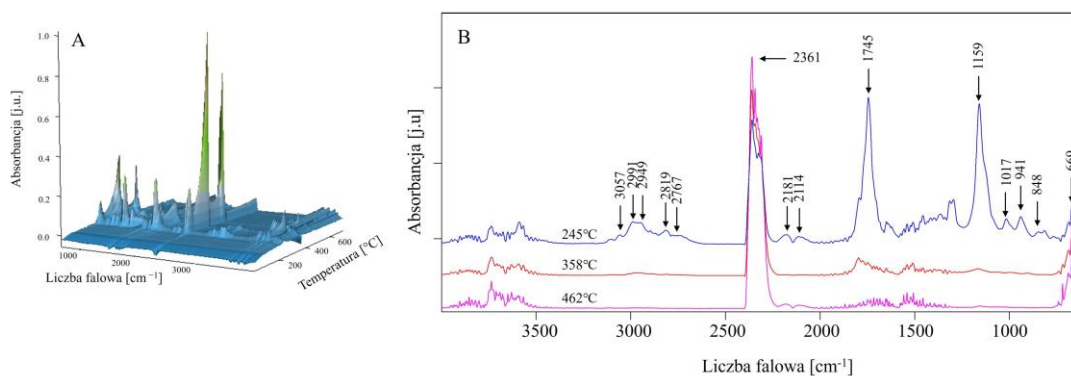
Rysunek 10-8 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych TRIM uzyskane w powietrzu syntetycznym

W atmosferze syntetycznego powietrza, niezależnie od zastosowanego stosunku molowego monomerów oraz ilości ziarna PS kopolimery bazujące na TRIM wykazują trzystopniową degradację termiczną, o czym świadczą trzy piki obecne na krzywych DTG. Najwyższą stabilnością termiczną charakteryzuje się poli(GMA-*co*-TRIM)1/a ($T_{5\%}$ równe 227°C), otrzymany przy stosunku molowym monomeru funkcyjnego do monomeru sieciującego 3:1 oraz do którego syntezy użyto 0,1 g PS. Natomiast najniższą stabilnością charakteryzują się poli(GMA-*co*-TRIM)2/a ($T_{5\%}$ równe 220°C), który otrzymano przy stosunku molowym monomeru funkcyjnego do monomeru sieciującego 2:1, w obecności 0,1 g PS. Pierwsze maksimum szybkości rozkładu na krzywych DTG obserwuje się dla

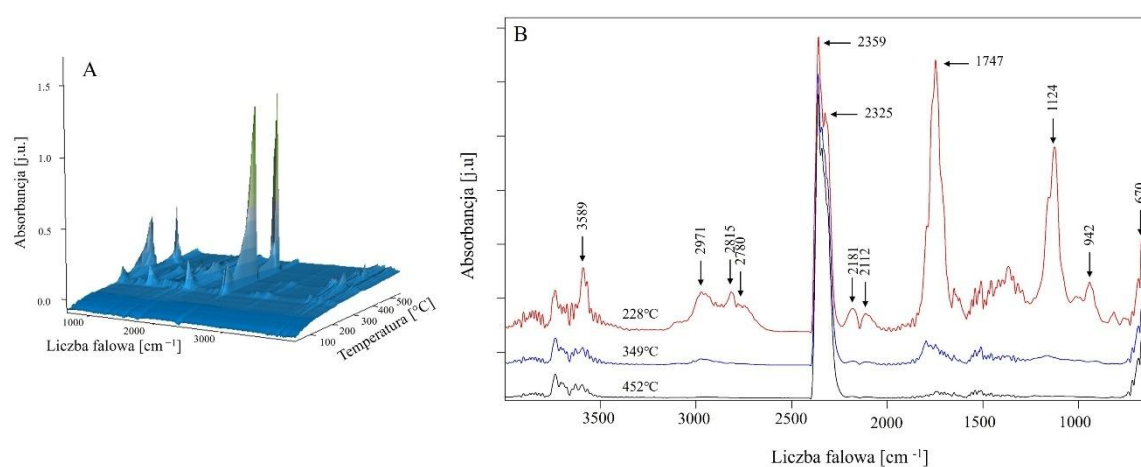
wszystkich kopolimerów w temperaturach 223-232°C ($T_{\max 1}$) z ubytkami masy 20-30% (Δm_1). Drugie maksimum występuje w zakresie 339–349°C ($T_{\max 2}$) z ubytkami masy 58-68% (Δm_2), a trzecie maksimum w zakresie 447-468°C ($T_{\max 3}$) z ubytkami masy 12-13% (Δm_3). Z krzywych DSC widać, że każdy etap degradacji jest procesem egzotermicznym.

Według doniesień literaturowych degradacja termiczna poliGMA przebiega na drodze depolimeryzacji, po której następuje izomeryzacja grupy oksiranowej [129]. Degradacja kopolimerów poli(GMA-co-TRIM) w pierwszej fazie przebiega identycznie jak w przypadku homopolimeru, ponadto zachodzi również proces utleniania, co potwierdza analiza gazowych produktów degradacji tych kopolimerów.

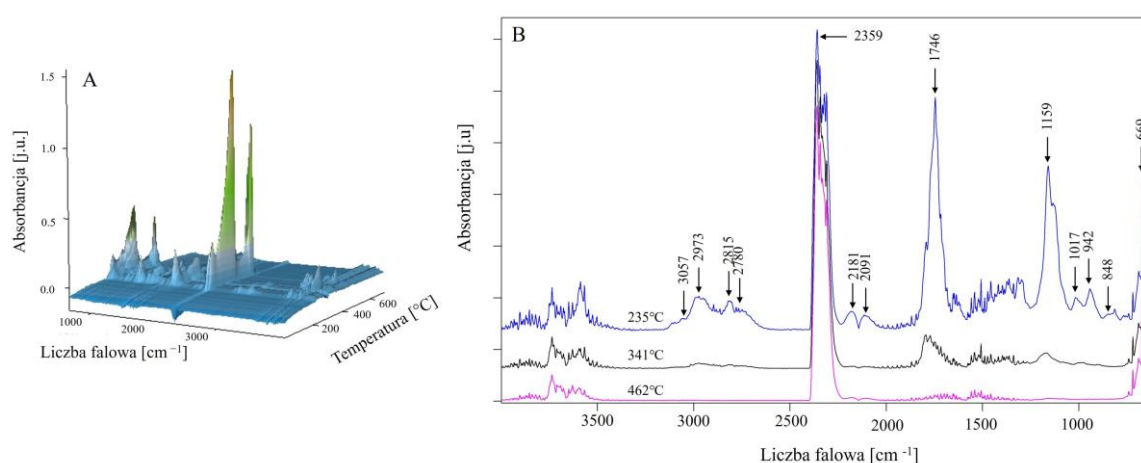
Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla kopolimerów przedstawiono na Rysunkach 10-9 – 10-12. Na widmach zebranych w pierwszym maksimum emisji ($T_{\max 1}$) obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań grupy metylenowej w pierścieniu oksiranowym przy 3057 cm^{-1} [130], grup metylowych i metylenowych przy 2991 i 2949 cm^{-1} , grupy karbonylowej przy 1745 cm^{-1} [131]. Ponadto przy 941 cm^{-1} obecne są pasma drgań $=\text{CH}_2$, a przy 848 cm^{-1} obserwuje się pasmo drgań grupy oksiranowej [132]. Obecność omówionych pasm potwierdza, że w pierwszym etapie degradacji kopolimeru ma miejsce emisja monomeru GMA, powstałego w wyniku depolimeryzacji fragmentów poliGMA. W obszarze 2800-2680 cm^{-1} obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla akroleiny, pochodzące od drgania ugrupowania aldehydowego, co pokazuje, że możliwa jest izomeryzacja związków oksiranowych [129,133]. Przy 2361-2326 cm^{-1} obecne są pasma absorpcji pochodzące od dwutlenku węgla, który jest produktem degradacji wiązania estrowego oraz utleniania. Przy 1159 cm^{-1} obserwuje się pasmo absorpcji charakterystyczne dla drgań grupy C-O-C w estrach [132]. Na widmach zebranych w wyższych temperaturach obserwuje się pasmo absorpcji w obszarze 1800-1700 cm^{-1} będące efektem drgań grupy C=O, związane z emisją związków karbonylowych pochodzących z degradacji usieciowanej części kopolimeru. Niemniej jednak w tym etapie zachodzi głównie utlenianie, czego dowodem jest emisja dwutlenku węgla (2357-2311 i 669 cm^{-1}), tlenku węgla (2104 i 2180 cm^{-1}) oraz wody (3700–3600 i 1600–1400 cm^{-1}) [131]. W najwyższej temperaturze, obserwuje się głównie emisję dwutlenku węgla, tlenku węgla i wody jako produktów utleniania pozostałości depozytu powstałego w pierwszych dwóch etapach rozkładu.



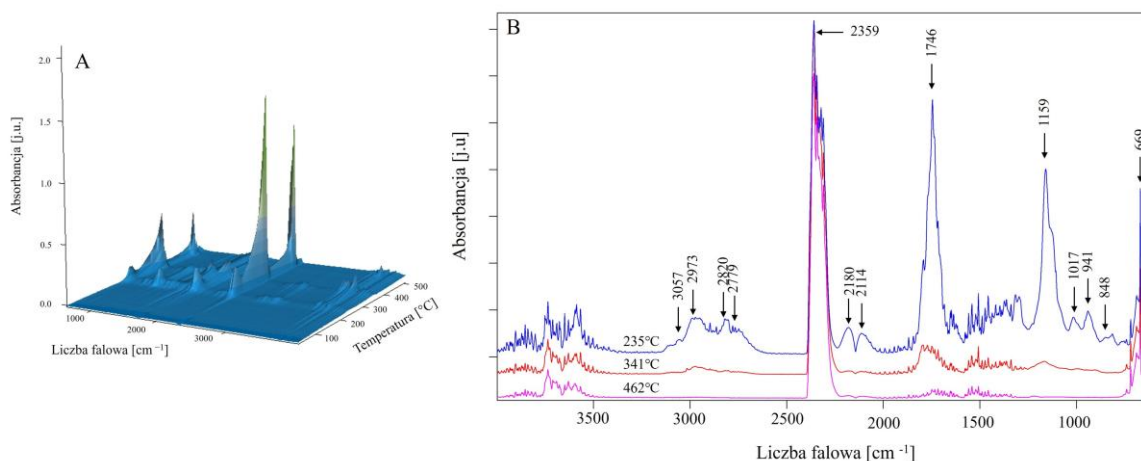
Rysunek 10-9 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)1/a (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym



Rysunek 10-10 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)1/b (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

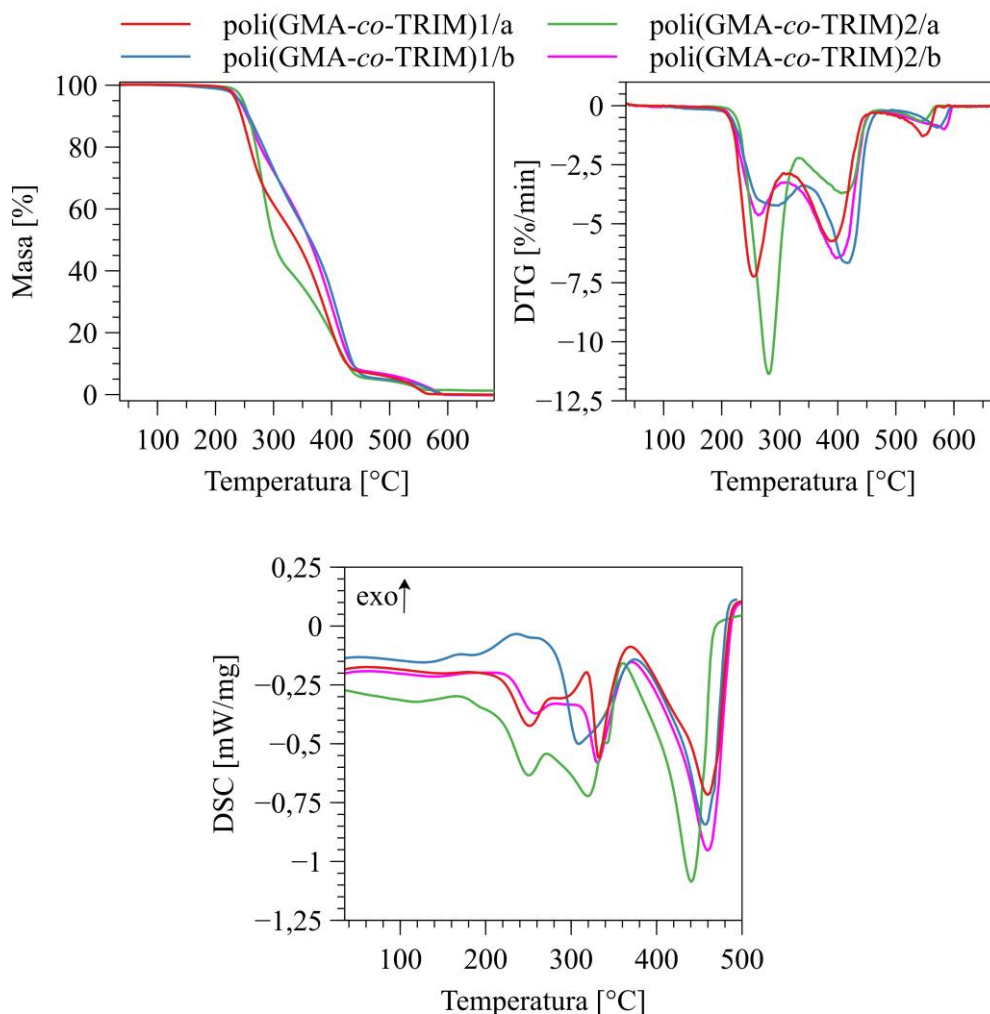


Rysunek 10-11 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)2/a (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym



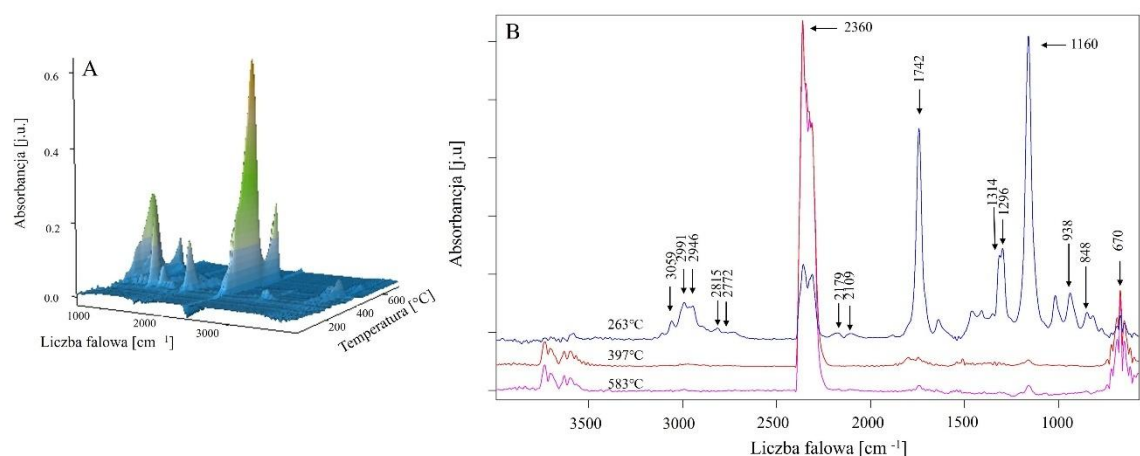
Rysunek 10-12 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-TRIM)2/b (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Analizę termiczną kopolimerów bazujących na TRIM przeprowadzono również w atmosferze helu. Krzywe TG, DTG i DSC przedstawia Rysunek 10-13, a dane liczbowe parametrów charakteryzujących odporność termiczną zestawiono w Tabeli 10-2. Krzywe DTG wskazują na trzystopniowy proces degradacji w atmosferze gazu obojętnego. Pierwsze maksimum szybkości rozkładu obserwuje się w zakresie temperaturowym 255-297°C ($T_{\max 1}$) z ubytkiem masy 30-61% (Δm_1). Drugi etap osiąga maksimum w temperaturach 389-418°C ($T_{\max 2}$) i towarzyszy mu utrata masy wynosząca 34-62% (Δm_2), a trzeciemu maksimum – 544-583°C ($T_{\max 3}$) odpowiada ubytek masy 5,0-8,0% (Δm_3). Na krzywych DSC widoczne są trzy maksima odpowiadające pikom na krzywych DTG, co wskazuje, że poszczególne etapy rozkładu kopolimerów mają ogólnie charakter endotermiczny. Trzeba jednak zauważyć, że pierwsze piki z maksimum około 250°C są szerokie i niejednorodne co wskazuje, że w tym zakresie temperaturowym przebiegają złożone reakcje zarówno egzo- jak i endotermiczne. Na podstawie wartości $T_{5\%}$ można stwierdzić, że polimery badane w warunkach nieutleniających wykazują wyższą stabilność termiczną o 10-20°C, w porównaniu do warunków utleniających. Wyniki otrzymane w atmosferze helu wyraźnie pokazują, że kopolimery poli(GMA-co-TRIM)1, zawierające w składzie większy udział merów GMA niż kopolimery poli(GMA-co-TRIM)2, charakteryzują się mniejszą stabilnością termiczną.

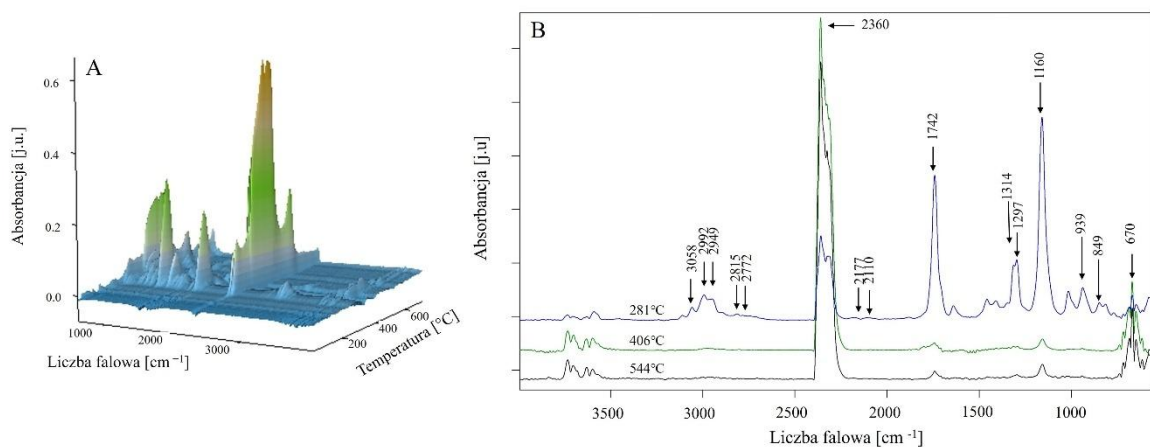


Rysunek 10-13 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych TRIM w helu

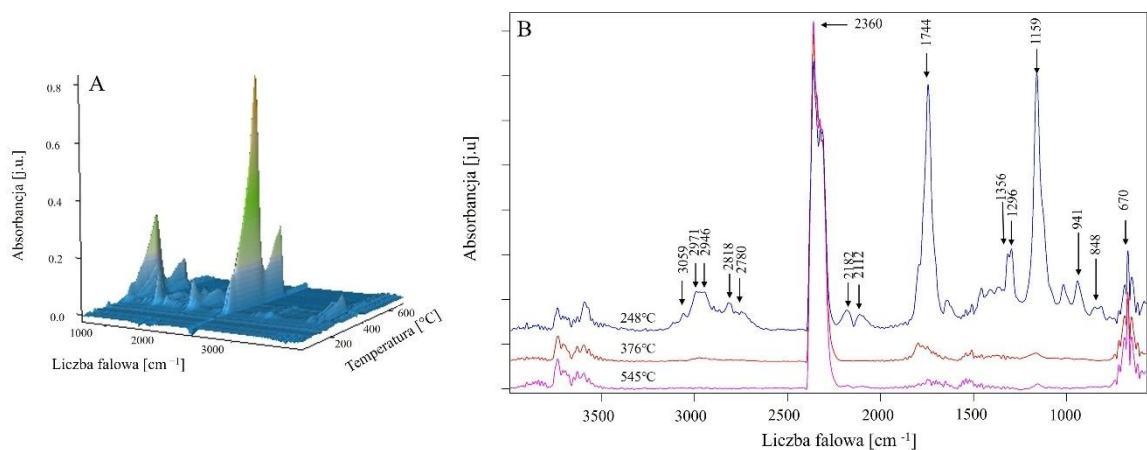
Przeprowadzono analizę spektroskopową gazowych produktów degradacji kopolimerów bazujących na TRIM. Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji przedstawiono na Rysunkach 10-14 – 10-17. Z analizy widm wynika, że głównymi produktami degradacji mikrosfer w warunkach nieutleniających są woda ($3800\text{--}3500$ oraz $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), dwutlenek węgla ($2360\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ oraz 670 cm^{-1}) oraz tlenek węgla (2180 i 2104 cm^{-1}). W początkowej fazie rozkładu obserwuje się pasma charakterystyczne dla procesu depolimeryzacji poliGMA, o czym świadczą pasma absorpcyjne związane z drganiami: pierścienia oksiranowego (940 i 848 cm^{-1}), ugrupowania C-O-C w estrach (1160 cm^{-1}), grupy C=O (1742 cm^{-1}), grupy -CHO akroleiny (2815 oraz 2772 cm^{-1}), grup metylenowych w pierścieniu oksiranowym (3058 cm^{-1}).



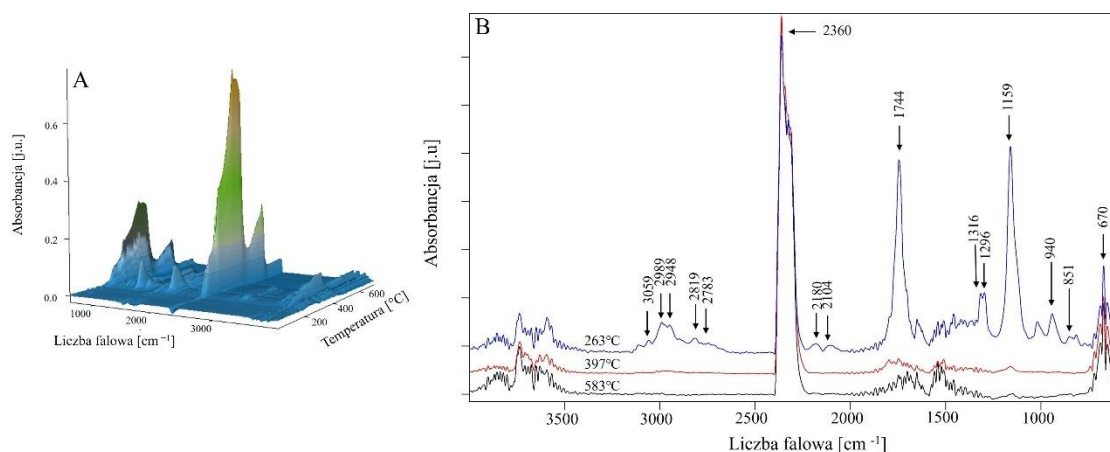
Rysunek 10-14 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)1/a (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu



Rysunek 10-15 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)1/b (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

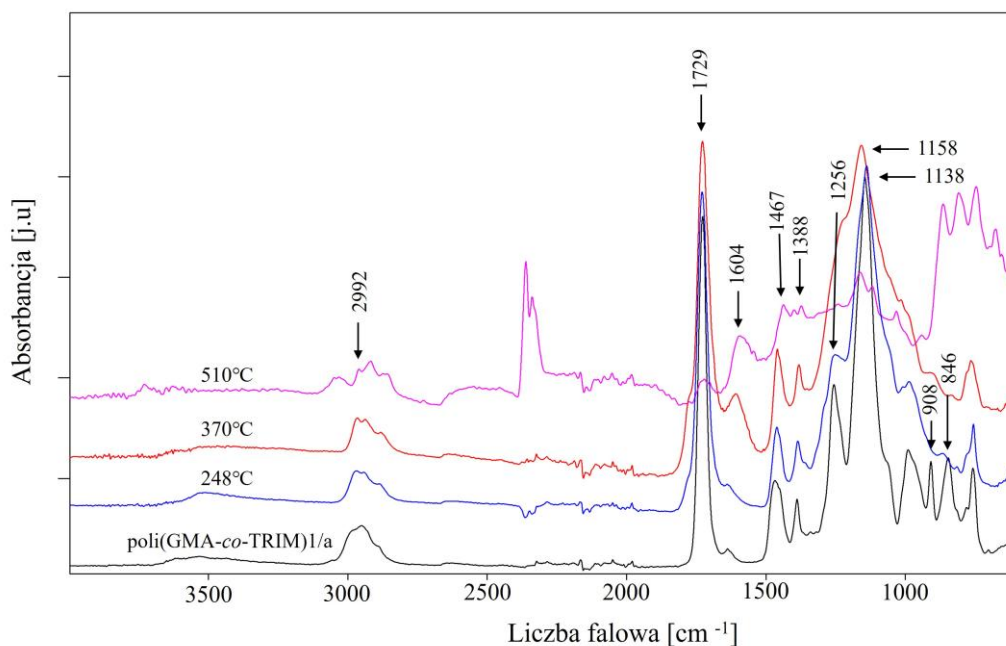


Rysunek 10-16 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)2/a (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

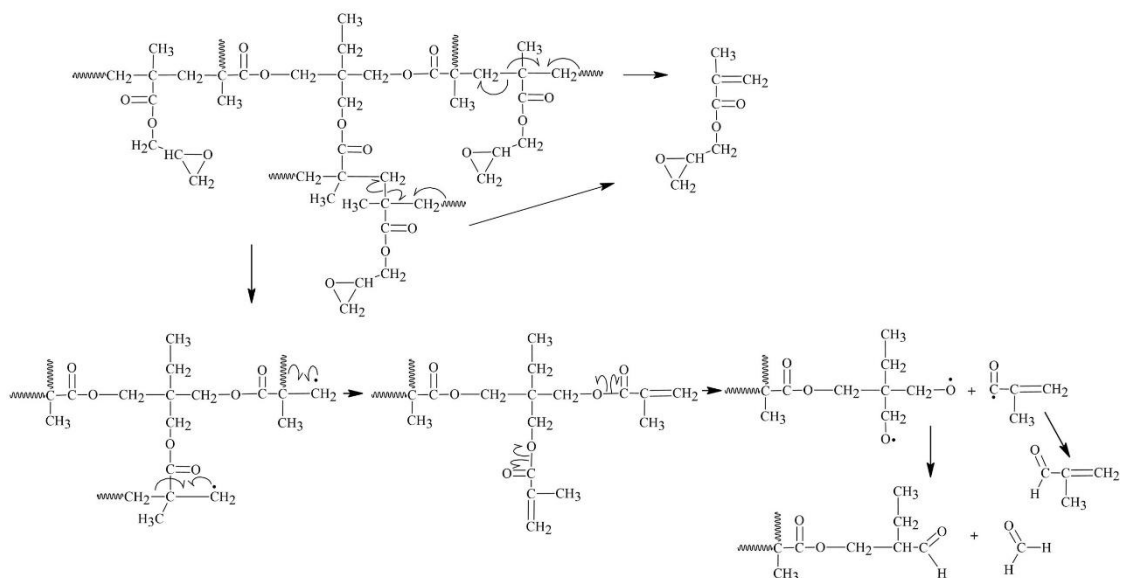


Rysunek 10-17 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)2/b (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

W celu śledzenia zmian w strukturze chemicznej kopolimeru poli(GMA-*co*-TRIM)1/a podczas ogrzewania, poddano go wygrzewaniu do 245, 370 i 510°C w atmosferze helu, po czym rejestrowano widma FTIR dla tych próbek i porównano je z widmem próbki wyjściowej (Rysunek 10-18). W przypadku próbki podgrzanej do 245°C nie obserwuje się pasm charakterystycznych dla drgań pierścienia oksiranowego przy 846 i 908 cm^{-1} oraz pasma przy 1256 cm^{-1} związanego z drganiami rozciągającymi pierścienia oksiranowego. Po podgrzaniu do 370°C widoczne jest zmniejszenie intensywności pasm odpowiadających drganiom grup metylowych i metylenowych (3000 – 2965 cm^{-1}) oraz przesunięcie pasma związanego z drganiami grupy C-O-C z 1138 na 1158 cm^{-1} . Ponadto pojawia się nowe pasmo przy 1604 cm^{-1} wskazujące na powstawanie nienasyconych wiązań C=C. Na podstawie analizy jakościowej gazowych produktów rozkładu poli(GMA-*co*-TRIM)1/a oraz widm FTIR polimeru poddanego ogrzewaniu w temperaturach odpowiadających maksymalnym temperaturom rozkładu zaproponowano schemat rozkładu badanych kopolimerów sieciowanych TRIM, który przedstawia Rysunek 10-19.



Rysunek 10-18 Widma FTIR po wstępnym podgrzaniu dla polimeru sieciowanego TRIM.



Rysunek 10-19 Prawdopodobna ścieżka rozkładu kopolimeru sieciowanego TRIM w warunkach nieutleniających

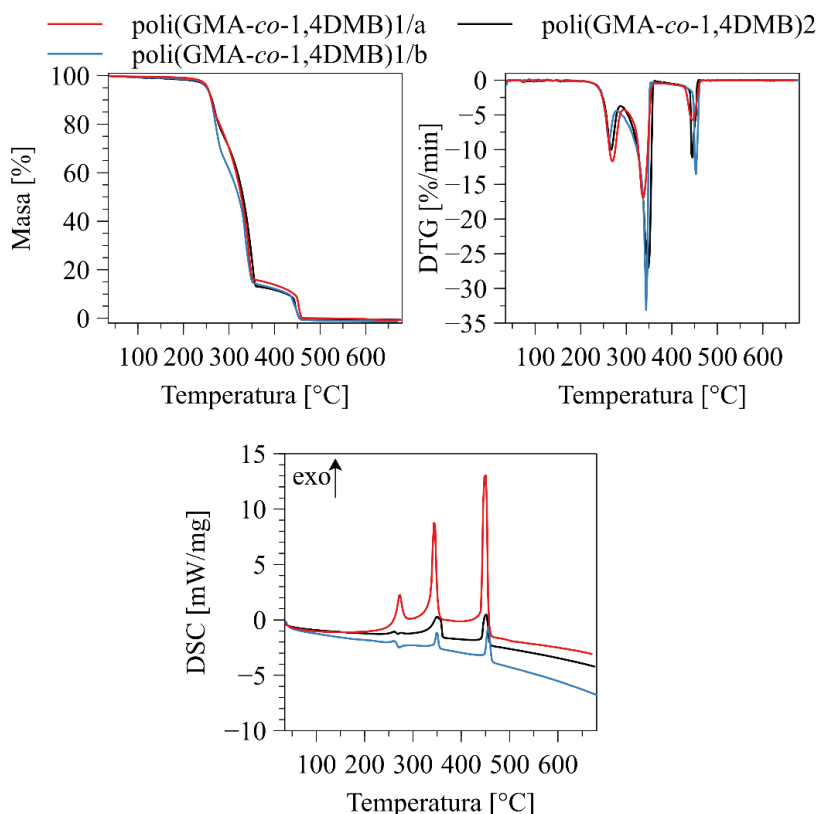
Dane charakteryzujące właściwości termiczne kopolimerów poli(GMA-co-1,4DMB): temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm) przedstawia Tabela 10-3, a krzywe TG, DTG, DSC zaprezentowano na Rysunku 10-20.

Tabela 10-3 Dane charakteryzujące właściwości termiczne kopolimerów poli(GMA-co-1,4DMB)

Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]	$T_{\max 3}$ [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	253	327	263	29,0	342	58,0	442	13,0
poli(GMA-co-1,4DMB)1/b	251	321	269	34,0	337	50,0	445	15,5
poli(GMA-co-1,4DMB)2	251	331	266	24,0	349	62,5	444	13,5
hel								
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	254	346	271	33,5	377	51,0	553	15,5
poli(GMA-co-1,4DMB)1/b	257	350	263	14,5	367	69,0	511	16,5
poli(GMA-co-1,4DMB)2	252	341	270	31,0	371	58,0	517	11,0

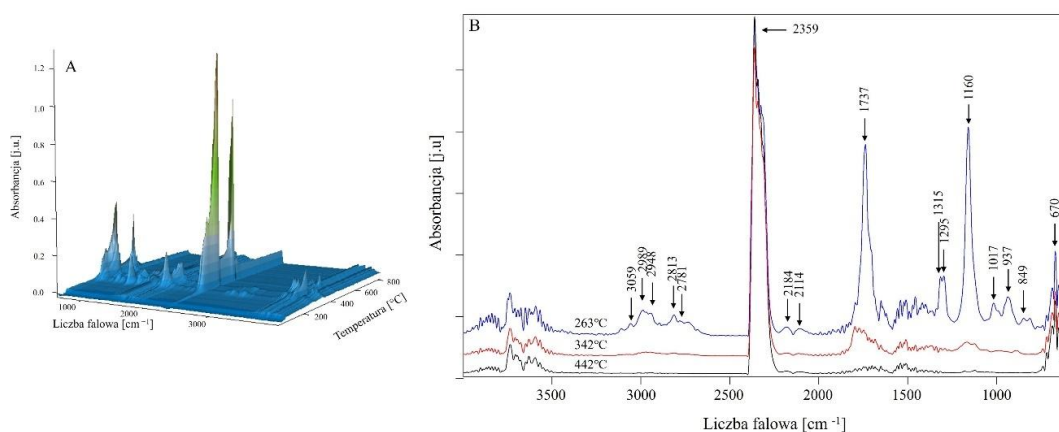
Niezależnie od zastosowanego stosunku molowego monomerów oraz ilości PS kopolimery bazujące na 1,4DMB wykazują trzystopniową degradację termiczną w atmosferze utleniającej, o czym świadczą trzy maksima obecne na krzywych DTG. Na podstawie zbliżonych wartości $T_{5\%}$ można stwierdzić, że polimery charakteryzują się stabilnością termiczną wynoszącą około 250°C. Pierwsze maksimum szybkości rozkładu wyznaczone z krzywych DTG obserwuje się przy około 265°C ($T_{\max 1}$) z ubytkami masy 20-35% (Δm_1). Drugie maksimum obserwuje się w zakresie 337-349°C ($T_{\max 2}$) z ubytkami masy 50-63% (Δm_2), a trzecie maksimum w zakresie 442-445°C ($T_{\max 3}$) z ubytkami masy 13-16% (Δm_3). Z krzywych DSC widać, że każdy etap degradacji jest procesem egzotermicznym.

Widma 3D FTIR wyemitowanych podczas rozkładu gazów oraz pojedyncze widma wykstrahowane w maksimach emisji przedstawiono na Rysunkach 10-21 – 10-23. Na widmach wykstrahowanych w pierwszym maksimum emisji (ok. 250-270°C) obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań: grupy metylenowej w pierścieniu oksiranowym przy 3059 cm⁻¹, grup metylowych i metylenowych przy 3000-2900 cm⁻¹, grupy karbonylowej przy ok. 1735 cm⁻¹. Przy ok. 1160 cm⁻¹ obserwuje się pasmo charakterystyczne dla drgań grupy C-O-C w estrach. Ponadto przy ok. 940 cm⁻¹ obecne są pasma absorpcji drgań ugrupowań C=CH₂, a przy ok. 850 cm⁻¹ obserwuje się pasmo drgań grupy oksiranowej.

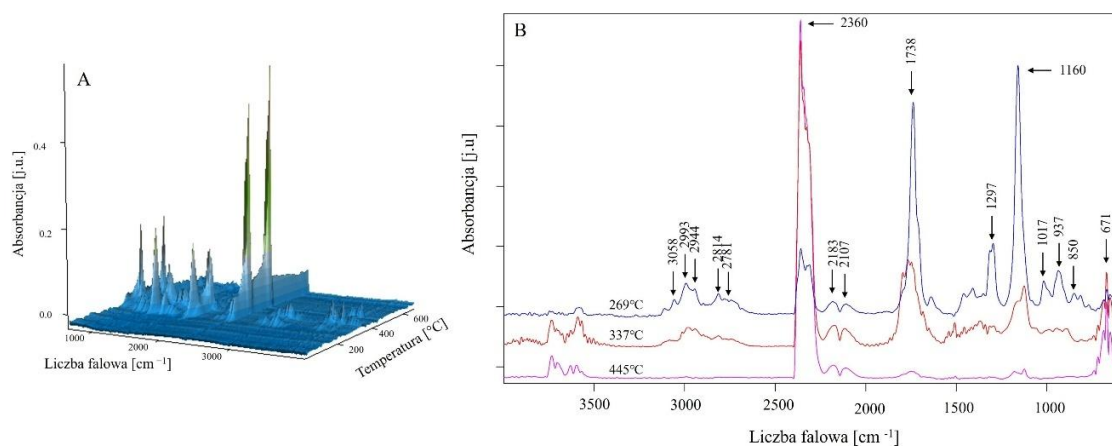


Rysunek 10-20 Krzywe TG, DTG i DSC dla poli(GMA-co-1,4DMB) uzyskane w powietrzu syntetycznym

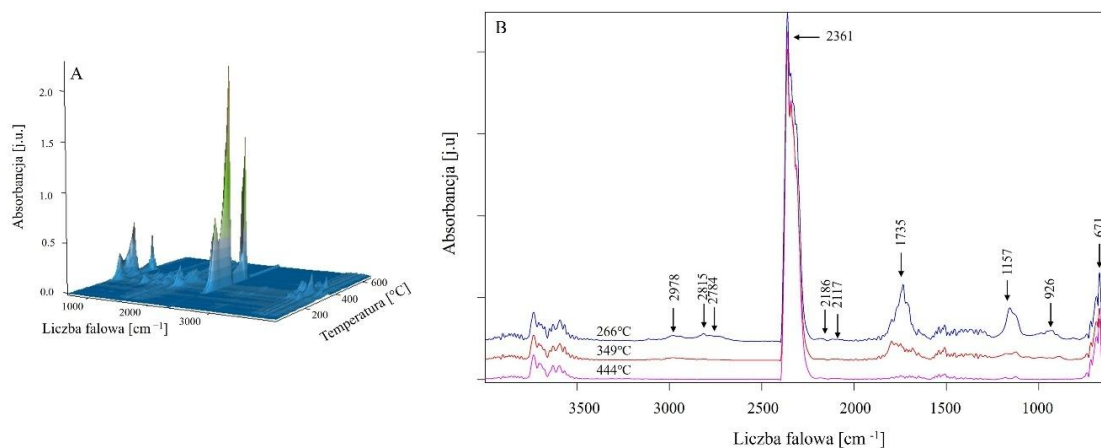
Obecność omówionych pasm absorpcji potwierdza, że w pierwszym etapie degradacji kopolimerów bazujących na 1,4DMB dochodzi do emisji monomeru GMA powstającego na skutek depolimeryzacji. W obszarze $2800\text{--}2680\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla akroleiny, co pokazuje, że możliwa jest izomeryzacja związków oksiranowych do aldehydu. Analogiczne produkty rozkładu obserwowano dla kopolimerów otrzymanych z użyciem TRIM. Poza tym na widmach zebranych w pierwszym etapie degradacji obserwuje się intensywne pasma absorpcji przy 2360 cm^{-1} pochodzące od dwutlenku węgla, który jest produktem degradacji wiązania estrowego oraz utleniania sieci polimerowej. Na widmach zebranych w wyższych temperaturach ($340\text{--}350^\circ\text{C}$, $T_{\max 2}$) obserwuje się w obszarze $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ pasma związane z drganiami $\text{C}=\text{O}$, które są wynikiem emisji związków karbonylowych pochodzących z degradacji usieciowanej części kopolimeru. Niemniej jednak w tym etapie zachodzi głównie utlenianie, czego dowodem jest emisja dwutlenku węgla ($2357, 2311\text{ i }669\text{ cm}^{-1}$), tlenku węgla ($2114\text{ i }2180\text{ cm}^{-1}$) i wody ($3700\text{--}3600\text{ i }1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$). W najwyższej temperaturze, obserwuje się głównie emisję dwutlenku węgla, tlenku węgla i wody.



Rysunek 10-21 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)1/a (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

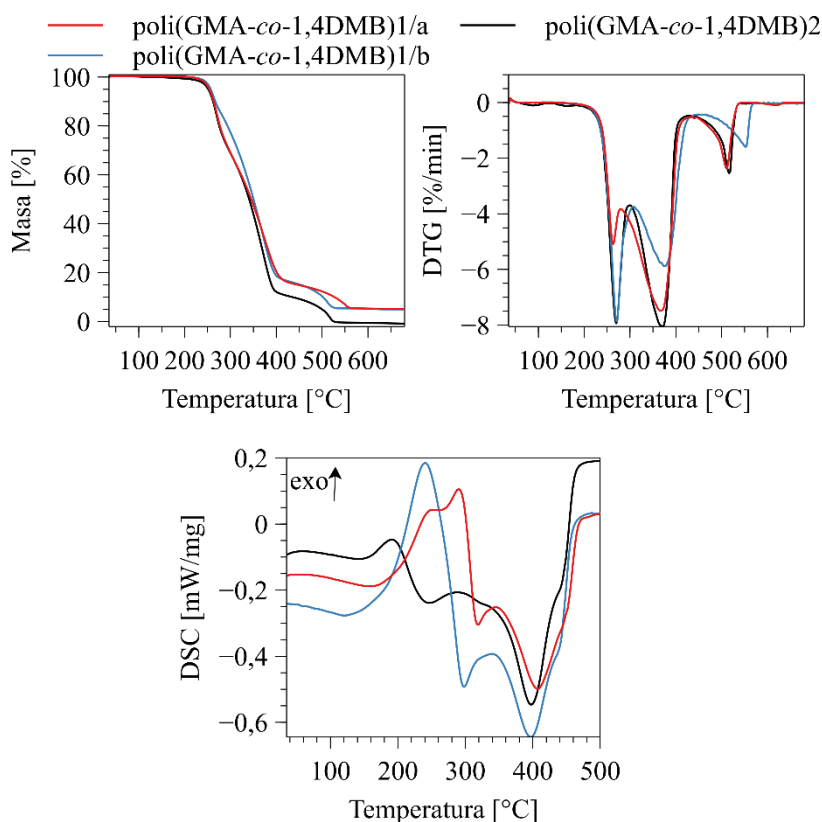


Rysunek 10-22 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)1/b (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym



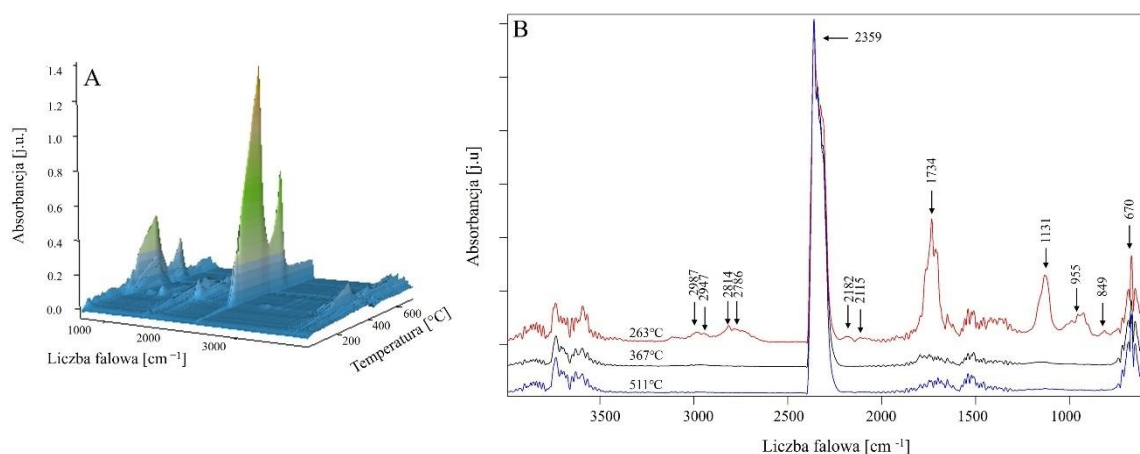
Rysunek 10-23 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)2 (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Krzywe TG, DTG i DSC otrzymane w helu dla kopolimerów poli(GMA-co-1,4DMB) przedstawia Rysunek 10-24. Temperatuty $T_{5\%}$, T_{50} , $T_{\max}$ i odpowiadające im ubytki masy (Δm) przedstawia Tabela 10-3. Analiza krzywych DTG wskazuje na trzystopniowy proces degradacji kopolimerów w atmosferze gazu obojętnego. Pierwszy etap rozkładu osiąga maksymalną szybkość w 263-271°C ($T_{\max1}$) z ubytkiem masy 14,5-33,5% (Δm_1). $T_{\max2}$ drugiego etapu rozkładu przypada na 367-377°C i towarzyszy mu ubytek masy 51-69% (Δm_2), a $T_{\max3}$ występuje przy 511-553°C z ubytkiem masy 11,0-16,5% (Δm_3). Na krzywych DSC w zakresie temperatur 100-250°C widoczne są piki egzotermiczne przechodzące w piki endotermiczne, podczas gdy kolejne piki mają charakter endotermiczny. Wyjaśnienia dla obecności piku egzotermicznego należy szukać w mechanizmie rozkładu kopolimeru w warunkach nieutleniających. W przypadku poli(GMA-co-1,4DMB) rozkład inicjowany jest przez endotermiczną depolimeryzację, jednak ze względu na złożoność procesu dochodzi do nałożenia się kilku reakcji jednocześnie (w tym egzotermicznej izomeryzacji oksiranu). W przypadku polimerów sieciowanych 1,4DMB zmiana warunków analizy z utleniającej na obojętną nie spowodowała znaczącej zmiany w stabilności termicznej, zaobserwowano niewielki wzrost wartości $T_{5\%}$.

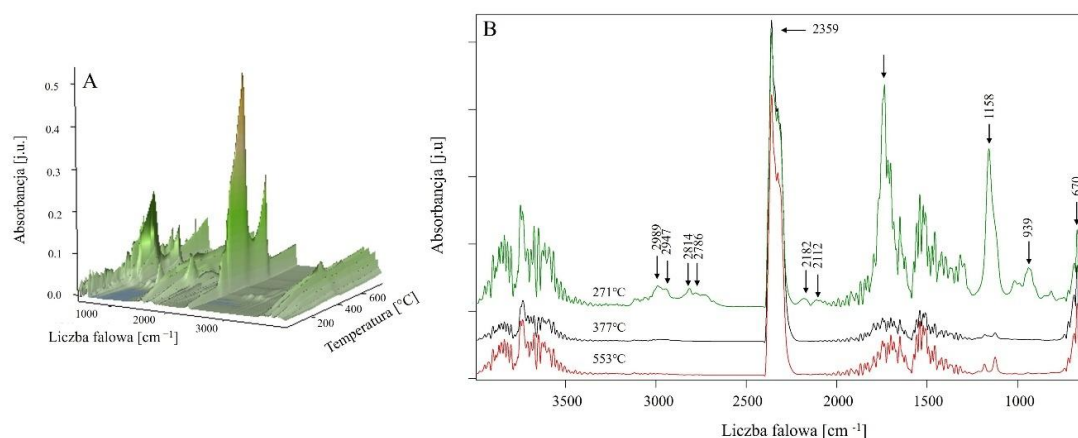


Rysunek 10-24 Krzywe TG, DTG i DSC dla poli(GMA-co-1,4DMB) uzyskane w helu.

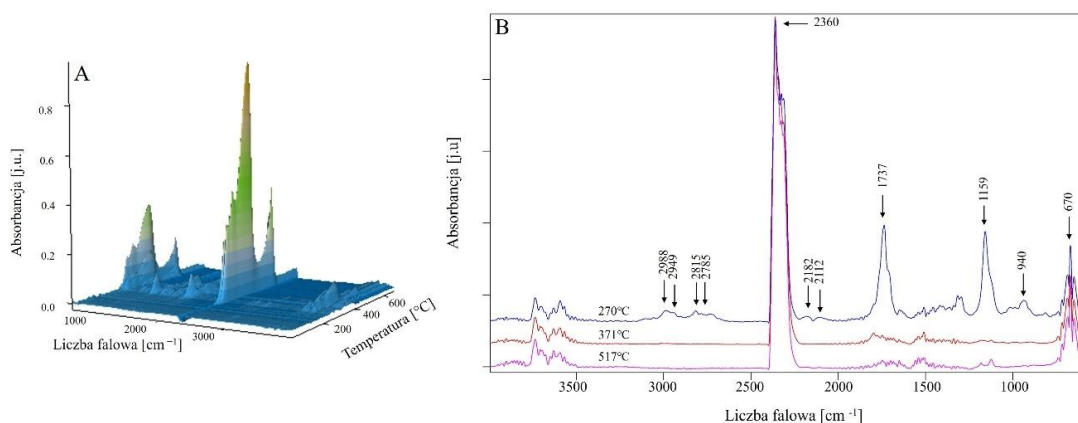
W celu potwierdzenia mechanizmu rozkładu kopolimerów bazujących na 1,4DMB przeprowadzono analizę FTIR gazowych produktów rozkładu. Na podstawie trójwymiarowego widma FTIR oraz widm wyekstrahowanych w maksimach emisji (Rysunki 10-25 – 10-27) można stwierdzić, że w trakcie rozkładu najpierw dochodzi do depolimeryzacji, a następnie do izomeryzacji w fazie gazowej. Na widmach zebranych w początkowej fazie rozkładu (ok. 270°C; $T_{\max 1}$) obserwuje się pasma absorpcji świadczące o depolimeryzacji poliGMA pochodzące od akroleiny (2815 oraz 2785 cm^{-1}), grupy C=O w estrach (1737 cm^{-1}), grup C-O-C w estrach (1158 cm^{-1}), pierścienia oksiranowego (940 cm^{-1}). Ponadto obserwuje się pasma związane z emisją wody (3800-3500 oraz 1600-1500 cm^{-1}), dwutlenku węgla (2360 – 2300 cm^{-1} oraz 670 cm^{-1}) oraz tlenku węgla (2180 i 2104 cm^{-1}). Widma zebrane w kolejnych temperaturach odpowiadających maksymalnym szybkościom rozkładu wskazują na emisję jedynie dwutlenku węgla oraz wody, które są produktami rozkładu pozostały z poprzednich etapów rozkładu depozytów organicznych.



Rysunek 10-25 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-1,4DMB)1/a (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu



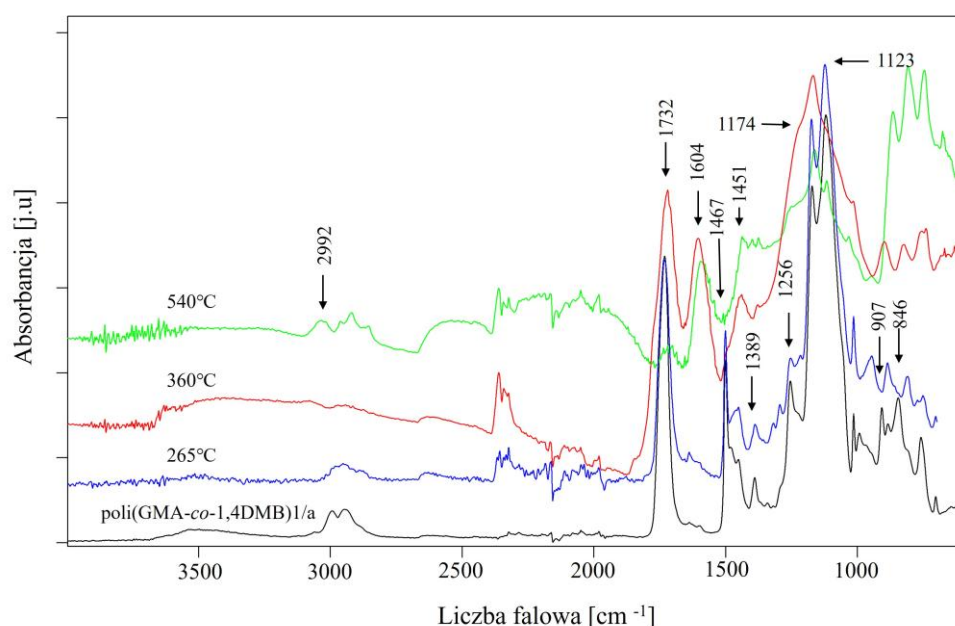
Rysunek 10-26 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)1/b (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu



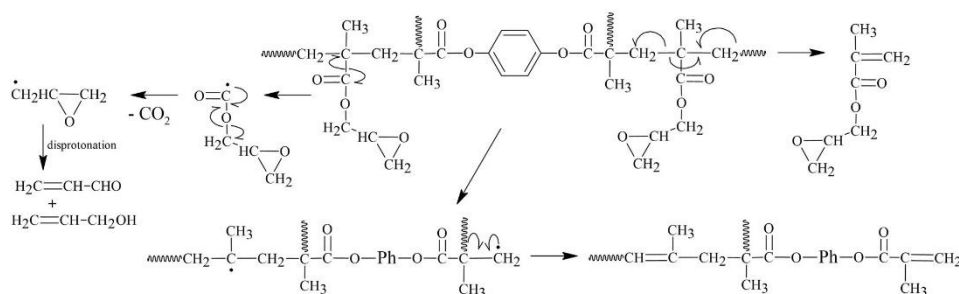
Rysunek 10-27 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)2 (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

Dodatkowo potwierdzono przebieg rozkładu poli(GMA-*co*-1,4DMB)1/a poprzez ogrzewanie polimeru kolejno do 265, 360 i 540°C w atmosferze helu, po czym rejestrowano widma FTIR dla tych próbek i porównano je z widmem próbki wyjściowej (Rysunek 10-28). Próbkę podgrzana do 265°C nie wykazywała pasm absorpcji typowych dla drgań pierścienia oksiranowego przy 846 i 908 cm^{-1} oraz pasma przy 1256 cm^{-1} związanego z drganiami rozciągającymi pierścienia oksiranowego – co potwierdza, że depolimeryzacja i emisja GMA zachodzi w pierwszym etapie rozkładu. Po podgrzaniu do 360°C nie obserwuje się pasma absorpcji przy 1467 cm^{-1} związanego z drganiami C=C w pierścieniu aromatycznym podstawionym w pozycji 1,4 oraz nie obserwuje się pasm przy 1174 i 1123 cm^{-1} związanych z drganiami C-O-C w estrach. Natomiast obserwuje się pojawienie ostrzejszego pasma przy 1168 cm^{-1} oraz przesunięcie pasma związanego z drganiami grupy karbonylowej z 1732 na 1720 cm^{-1} przy spadku jego intensywności, co sugeruje częściową dekarboksylację (emisja

CO₂) oraz powstawanie grup aldehydowych. Obserwuje się również intensywne pasmo przy 1604 cm⁻¹ związane z drganiami rozciągającymi C=C. Nie obserwuje się pasm związanych z drganiami grup metylowych i metylenowych przy 1389 i 2995 cm⁻¹, ale pojawia się nowe szerokie pasmo przy 1451 cm⁻¹ pochodzące od drgań deformacyjnych grup metylenowych. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano mechanizm rozkładu kopolimeru poli(GMA-co-1,4DMB)1/a w początkowym etapie pirolizy (Rysunek 10-29), który prowadzi do wydzielania monomerów, akroleiny, dwutlenku węgla oraz powstawania nienasyconych wiązań w pozostałości stałej.



Rysunek 10-28 Widma FTIR po wstępnym podgrzaniu dla polimeru sieciowanego 1,4DMB



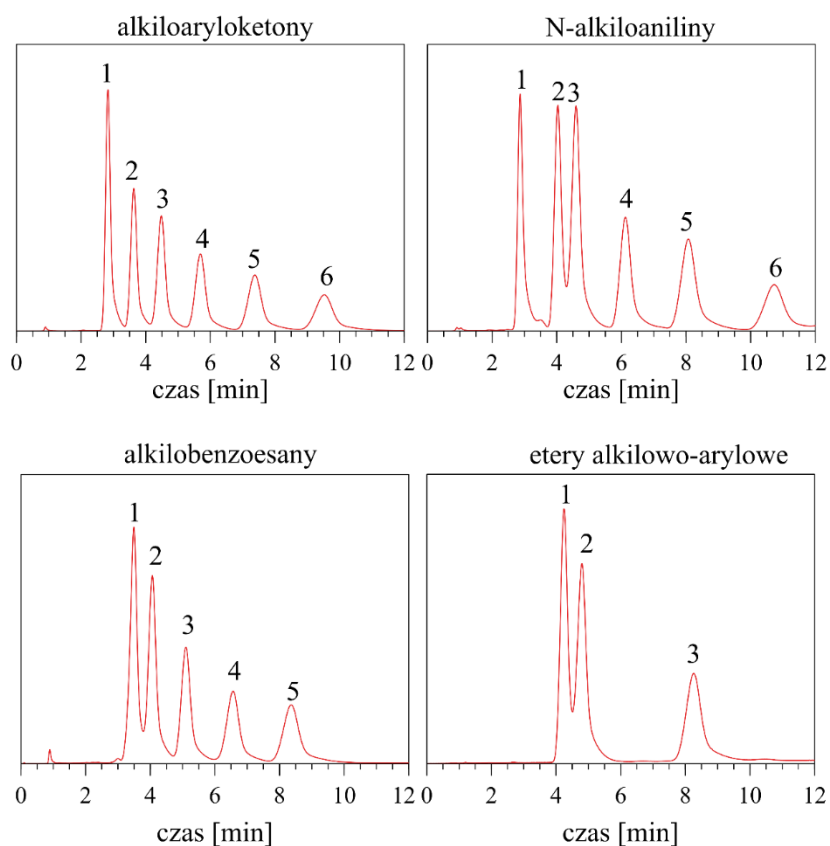
Rysunek 10-29 Prawdopodobna ścieżka rozkładu kopolimerów sieciowanych 1,4DMB w warunkach nieutleniających

10.1.2. Badania selektywności kopolimerów niemodyfikowanych

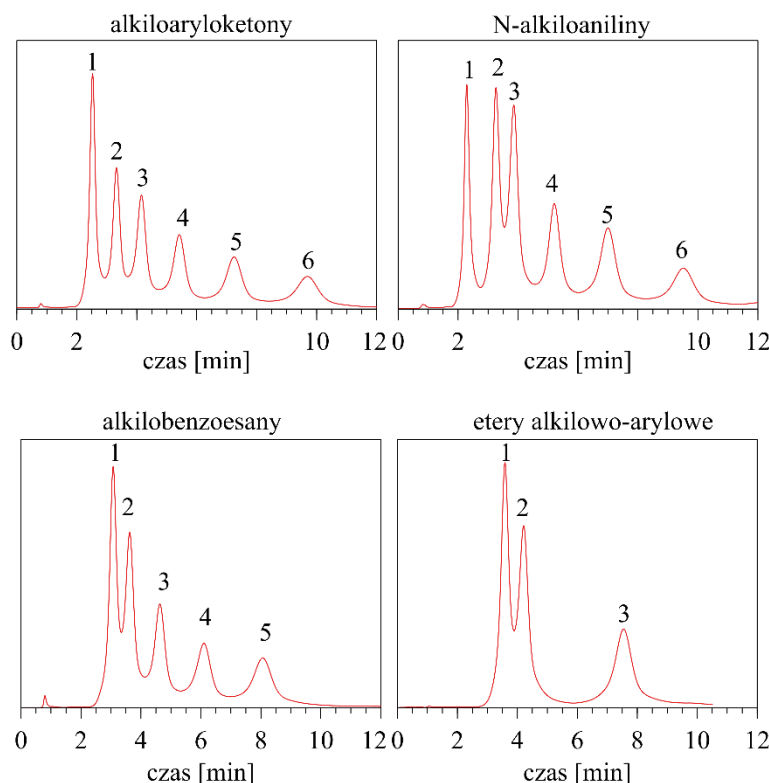
Właściwości otrzymanych mikrosfer kopolimerowych, takie jak średnice poniżej 10 μm , trwała, rozwinięta struktura porowata oraz obecność grup funkcyjnych w strukturze sieci polimerowej wskazują na możliwość zastosowania tych materiałów jako wypełnień do kolumn HPLC. Dlatego też przeprowadzono podstawowe badania charakteryzujące sprawność oraz selektywność kolumn wypełnionych otrzymanymi mikrosferami. Badania selektywności oparto na metodzie zaproponowanej przez Smitha [134,135]. Metoda ta umożliwia charakterystykę różnych wypełnień kolumn HPLC przy użyciu wskaźników retencji, którymi są substancje należące do szeregów homologicznych alkiloaryloketonów, alkilobenzenów, *N*-alkiloanilin, alkilbenzoesanów i eterów alkilowo-arylowych [136]. Jako związki testowe używane są też: *p*-krezol i 2-fenylloetan-1-ol, które służą do oceny zdolności tworzenia oddziaływań wodorowych z fazą stacjonarną (jako donory protonu), toluen oraz nitrobenzen, które modelują oddziaływania dipolowe, przy czym nitrobenzen ze względu na silny moment dipolowy grupy nitrowej jest szczególnie czułą sondą tych oddziaływań, oraz *N*-metyloanilina, która działa jako akceptor wiązań wodorowych. Biorąc pod uwagę oddziaływania związków testowych z fazą stacjonarną, należy również zauważyć, że żaden ze związków testowych nie jest selektywną sondą wyłącznie jednego typu oddziaływań. Ostateczna polarność wypełnienia, a co za tym idzie siła retencji każdej substancji, jest wypadkową sumy wkładów pochodzących od wszystkich możliwych interakcji: dipolowych, donorowo-akceptorowych (w tym wodorowych) oraz dyspersyjnych (Londona) [137].

Z grupy kopolimerów bazujących na TRIM do badań chromatograficznych wybrano kopolimer poli(GMA-*co*-TRIM)2/b, a z grupy mikrosfer otrzymanych z 1,4DMB - poli(GMA-*co*-1,4DMB)2. Selektywność wypełnień oceniono poprzez określenie współczynników retencji (I_x) związków z pięciu szeregów homologicznych oraz związków testowych. Chromatogramy dla alkiloaryloketonów, alkilobenzenów, *N*-alkiloanilin, alkilbenzoesanów oraz eterów alkilo-arylowych otrzymane przy użyciu kolumny wypełnionej poli(GMA-*co*-TRIM) przedstawia Rysunek 10-30, a te z kolumny poli(GMA-*co*-1,4DMB) – Rysunek 10-31. Z położenia i nachylenia krzywych na wykresie zależności I_x od liczby atomów węgla w cząsteczkach substancji testowych należących do różnych szeregów homologicznych (Rysunek 10-32) można wnioskować, że siła oddziaływań mieszanin testowych z wypełnieniem poli(GMA-*co*-TRIM) jak i poli(GMA-*co*-1,4DMB) maleje od alkilobenzenów do alkiloaryloketonów. Natomiast krzywe parami: dla eterów

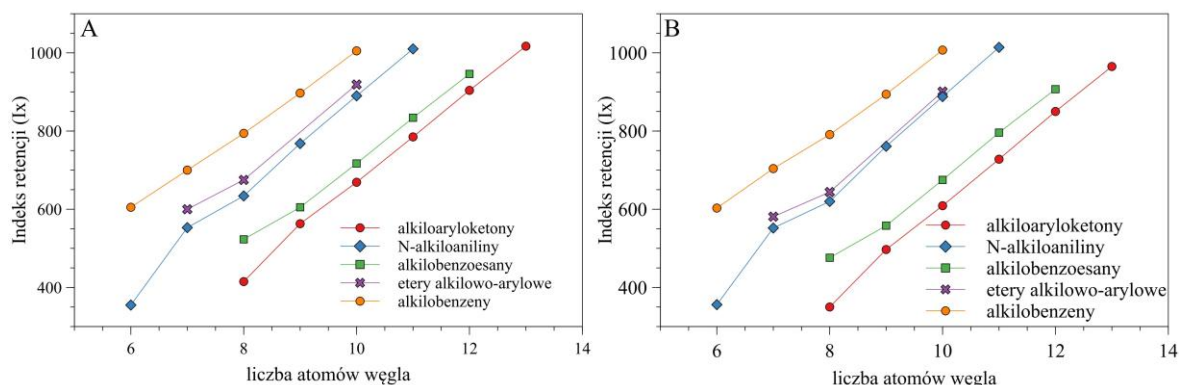
alkilowo-arylowych i *N*-alkiloanilin oraz alkiloaryloketonów i alkilbenzoesanów są prawie równoległe dla obydwu wypełnień. Dowodzi to, że związki wykazują podobny charakter oddziaływań z kopolimerami stanowiącymi wypełnienie kolumn.



Rysunek 10-30 Chromatogramy rozdzielania mieszanin testowych na kolumnie upakowanej mikrosferami poli(GMA-*co*-TRIM). Warunki procesu: kolumna 100 × 4,6 mm; faza ruchoma: ACN/bufor fosforanowy pH = 7, 50/50 (v/v); objętościowe natężenie przepływu 1 ml/min; detektor UV 254 nm; kolejność elucji: alkiloaryloketony: 1-fenylotan-1-on (1); 1-fenylpropan-1-on (2); 1-fenylbutan-1-on (3); 1-fenylpentan-1-on (4); 1-fenylheksan-1-on (5); 1-fenylheptan-1-on (6); *N*-alkiloaniliny: anilina (1); *N*-metyloanilina (2); *N*-etyloanilina (3); *N*-propyloanilina (4); *N*-pentyloanilina (5); *N*-heksyloanilina (6); alkilbenzoesany: benzoesan metylu (1); benzoesan etylu (2); benzoesan propylu (3); benzoesan butylu (4); benzoesan pentylu (5); etery alkilowo-arylowe: metoksybenzen (1); etoksybenzen (2); butoksybenzen (3)



Rysunek 10-31 Chromatogramy rozdzielania mieszanin testowych na kolumnie upakowanej mikrosferami poli(GMA-*co*-1,4DMB)₂. Warunki procesu: kolumna 100 × 4,6 mm; faza ruchoma: ACN/bufor fosforanowy pH = 7, 50/50 (v/v); objętościowe natężenie przepływu 1ml/min; detektor UV 254 nm; kolejność elucji: alkiloaryloketony: 1-fenylotan-1-on (1); 1-fenylpropan-1-on (2); 1-fenylbutan-1-on (3); 1-fenylpentan-1-on (4); 1-fenylheksan-1-on (5); 1-fenylheptan-1-on (6); *N*-alkiloaniliny: anilina (1); *N*-metyloanilina (2); *N*-etyloanilina (3); *N*-propyloanilina (4); *N*-pentyloanilina (5); *N*-heksyloanilina (6); alkilbenzoesany: benzoesan metylu (1); benzoesan etylu (2); benzoesan propylu (3); benzoesan butylu (4); benzoesan pentylu (5); etery alkilowo-arylowe: metoksybenzen (1); etoksybenzen (2); butoksybenzen (3)



Rysunek 10-32 Zależność I_x od liczby atomów węgla w cząsteczkach związków mieszanin testowych dla wypełnienia poli(GMA-*co*-1,4DMB) (A) i poli(GMA-*co*-TRIM) (B)

W Tabeli 10-4 zestawiono współczynniki retencji związków testowych. Przykładowo obliczony I_x dla toluenu, który posiada siedem atomów węgla wynosi 1058, natomiast

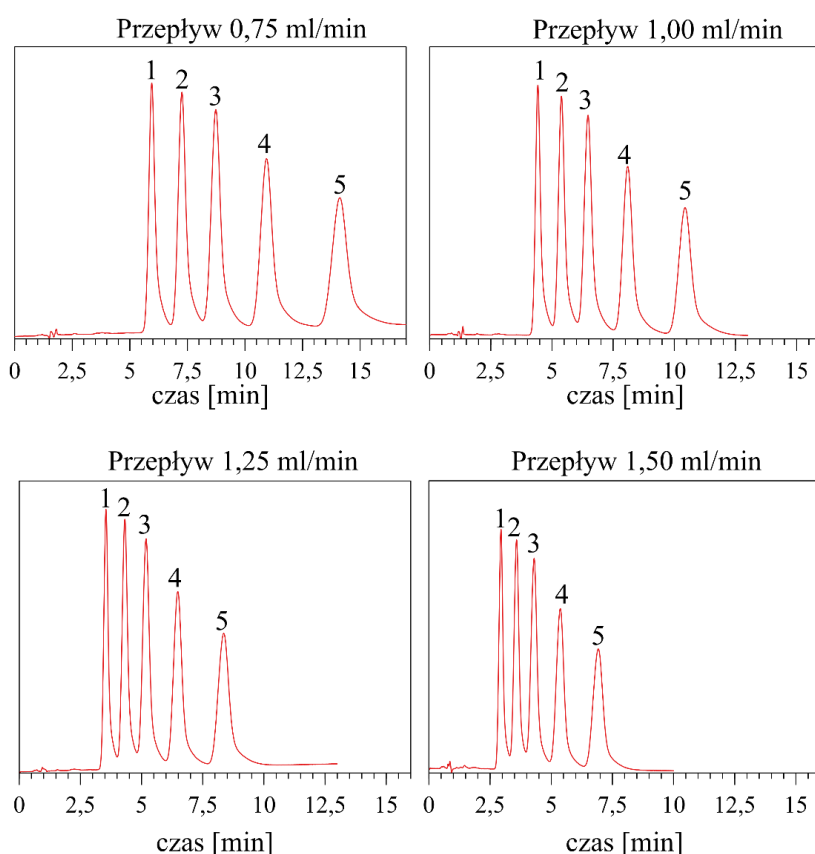
wartość teoretyczna wynosi 700. Według postulatów Smitha [138,139], obliczenia oparte na wzorcach alkiloaryloketonowych, posiadających grupy karbonylowe, mogą prowadzić do takich odchyłeń I_x od wartości teoretycznych, zwłaszcza gdy badana faza stacjonarna obok ugrupowań aromatycznych odpowiadających za oddziaływania hydrofobowe posiada również inne mniej lub bardziej polarne grupy funkcyjne. Badane materiały posiadają w swojej strukturze grupy estrowe, dlatego I_x obliczono również na podstawie skali indeksowej alkilobenzenów, które nie posiadają w swojej strukturze ugrupowań polarnych. Otrzymane wartości I_x bazujące na tej skali są wyraźnie niższe niż te obliczone ze skali alkiloaryloketonów dla obu wypełnień i zbliżone do wartości teoretycznych. Siła oddziaływań związków testowych z kopolimerem poli(GMA-*co*-TRIM) wzrasta następująco: 2-fenylloetan-1-ol, *p*-krezol, *N*-metyloanilina, nitrobenzen, toluen. Mechanizm retencji na badanym kopolimerze jest sumą hydrofobowych oddziaływań π - π i oddziaływań dipolowych oraz w mniejszym stopniu oddziaływań wodorowych, na co wskazuje niski I_x 2-fenylloetan-1-olu. Wypełnienie poli(GMA-*co*-1,4DMB) charakteryzuje się podobnym profilem selektywności, co poli(GMA-*co*-TRIM), o czym świadczy ten sam szereg retencji związków testowych. Jednak wyższy I_x nitrobenzenu wskazuje na zwiększony udział oddziaływań dipolowych w ogólnym mechanizmie retencji w porównaniu z wypełnieniem bazującym na TRIM.

Tabela 10-4 Wskaźniki retencji związków testowych na kopolimerach poli(GMA-*co*-TRIM) i poli(GMA-*co*-1,4DMB)

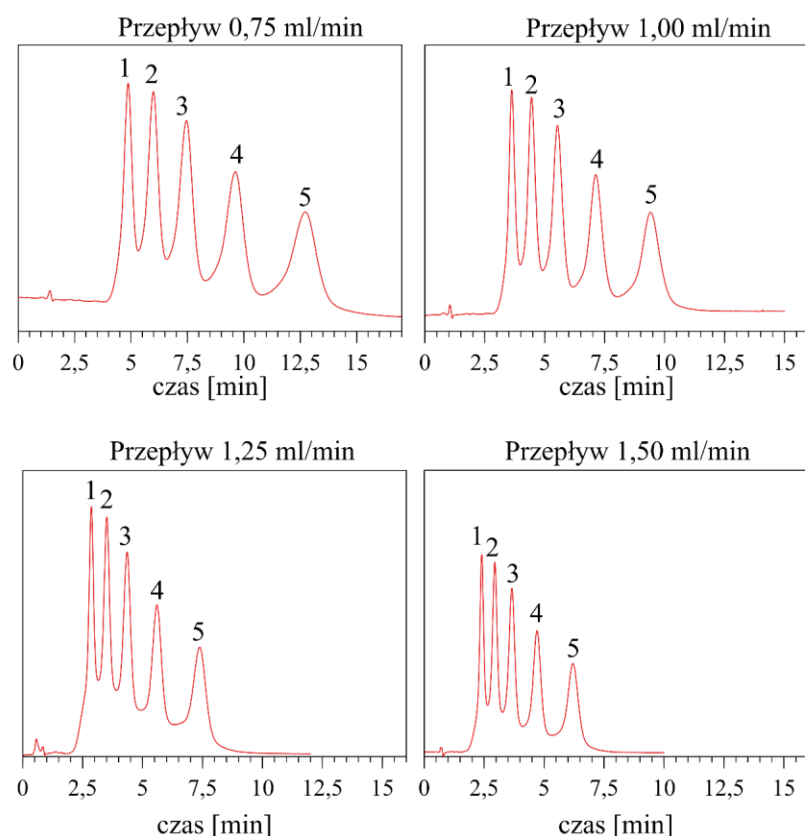
skala indeksów	Indeks I_x				
	toluen	nitrobenzen	<i>p</i> -krezol	2-fenylloetanol	<i>N</i> -metyloanilina
poli(GMA-<i>co</i>-TRIM)					
alkilobenzeny	706	594	446	142	556
alkiloaryloketony	1058	967	847	601	936
poli(GMA-<i>co</i>-1,4DMB)					
alkilobenzeny	697	653	394	167	554
alkiloaryloketony	1006	970	754	565	887

Sprawność kolumn wypełnionych mikrosferami poli(GMA-*co*-TRIM) oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB) oceniono na podstawie badania rozdziału mieszaniny alkilobenzenów, zmieniając objętościowe natężenie przepływu fazy ruchomej w zakresie 0,75 – 1,5 ml/min. Na podstawie otrzymanych chromatogramów (Rysunek 10-33 i Rysunek

10-34) obliczono rozdzielczości (R) charakteryzujące kolumny (Tabela 10-5). Z przedstawionych danych wynika, że dwukrotny wzrost natężenia przepływu fazy ruchomej powoduje skrócenie czasu analizy z 15 do 7,5 minuty dla kolumny poli(GMA-*co*-TRIM) oraz z 13 do 6,5 minuty dla kolumny poli(GMA-*co*-1,4DMB). Jednocześnie zdolność rozdzielcza badanych kolumn maleje wraz ze wzrostem natężenia przepływu. Pomimo tego spadku, satysfakcjonujące wartości R większe od 1,5 osiągnięto dla obu typów wypełnień nawet przy maksymalnym zbadanym natężeniu przepływu.



Rysunek 10-33 Chromatogramy rozdzielania alkilobenzenów uzyskane przy różnych objętościowych natężeniach przepływu na kolumnie wypełnionej poli(GMA-*co*-TRIM). Warunki chromatograficzne: kolumna 100 × 4,6 mm średnica wewnętrzna; faza ruchoma ACN-bufor fosforanowy 50/50 (v/v); detektor UV, 254 nm. Kolejność elucji: 1-benzen, 2-metylobenzen, 3-etylobenzen, 4-propylobenzen, 5-butylobenzen

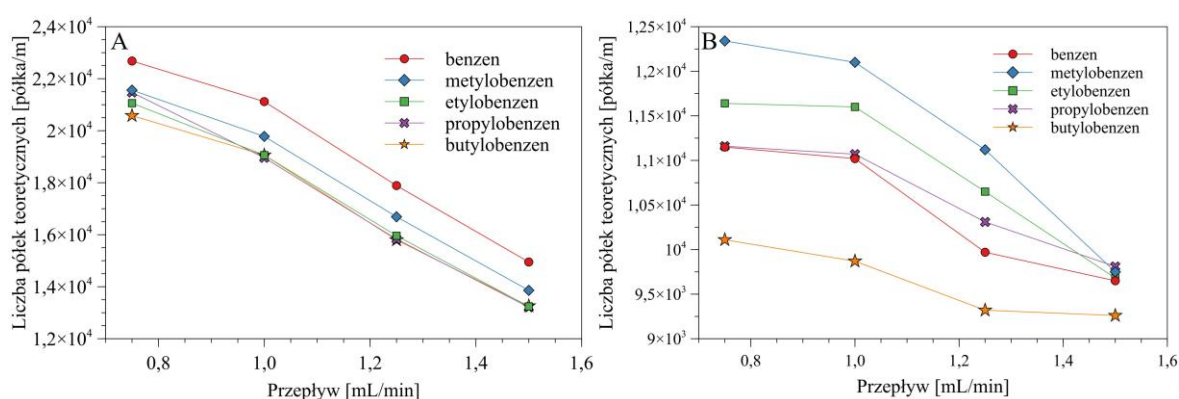


Rysunek 10-34 Chromatogramy rozdzielania alkilobenzenów uzyskane przy różnych objętościowych natężeniach przepływu na kolumnie wypełnionej poli(GMA-*co*-1,4DMB)2. Warunki chromatograficzne: kolumna 100 × 4,6 mm średnica wewnętrzna; faza ruchoma ACN-bufor fosforanowy 50/50 (v/v); detektor UV, 254 nm. Kolejność elucji: 1-benzen, 2-metylobenzen, 3-etylobenzen, 4-propylobenzen, 5-butylobenzen

Tabela 10-5 Rozdzielczość (R) obliczona na podstawie chromatogramów uzyskanych przy różnych objętościowych natężeniach przepływu. Warunki: kolumna 100 × 4,6 mm, faza ruchoma ACN/bufor (50/50 v/v), detektor UV 254 nm. Kolejność elucji: 1, benzen; 2, toluen; 3, etylobenzen; 4, propylobenzen; 5, butylobenzen

Przepływ (mL/min)	R(2/1)	R(3/2)	R(4/3)	R(5/4)
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)				
0,75	2,34	2,14	2,59	3,01
1,00	2,22	2,02	2,43	2,76
1,25	2,04	1,85	2,23	2,52
1,50	1,85	1,68	2,02	2,30
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)				
0,75	1,76	1,88	2,14	2,27
1,00	1,74	1,86	2,12	2,22
1,25	1,66	1,77	2,03	2,15
1,50	1,59	1,69	1,96	2,12

Wpływ objętościowego natężenia przepływu na liczbę pólek teoretycznych (TPN) kolumny poli(GMA-co-TRIM) i poli(GMA-co-1,4DMB) przedstawia Rysunek 10-35. Liczba pólek teoretycznych kolumny poli(GMA-co-TRIM) mieści się w przedziale $1,3 \cdot 10^3$ – $2,3 \cdot 10^4$, natomiast kolumnę poli(GMA-co-1,4DMB) charakteryzują mniejsze wartości TPN, od $9,2 \cdot 10^3$ do $1,2 \cdot 10^4$. Różnica ta wynika z wielkości ziarna wypełnień kolumny, mikrosfery bazujące na TRIM posiadają mniejsze średnice niż te bazujące na 1,4DMB, co przekłada się na lepszą sprawność kolumny poli(GMA-co-TRIM). Wzrost natężenia przepływu z 0,75 ml/min na 1 ml/min spowodował niewielki spadek TPN, jednak kolejny wzrost natężenia przepływu powoduje już gwałtowny spadek TPN. Podobny efekt został już opisany w literaturze przez grupę Tuncela [140]. Takie zachowanie wynika prawdopodobnie ze zmiany dominującego mechanizmu transportu analitu w porach fazy stacjonarnej. Przy niskich natężeniach ten transport opiera się głównie na dyfuzji molekularnej, natomiast przy wysokich natężeniach przepływu zaczyna dominować szybszy transport konwekcyjny. Prowadzi to do pogorszenia kinetyki wymiany masy i wzrostu udziału efektów pozadyspersyjnych, i w efekcie do obniżenia liczby pólek teoretycznych.

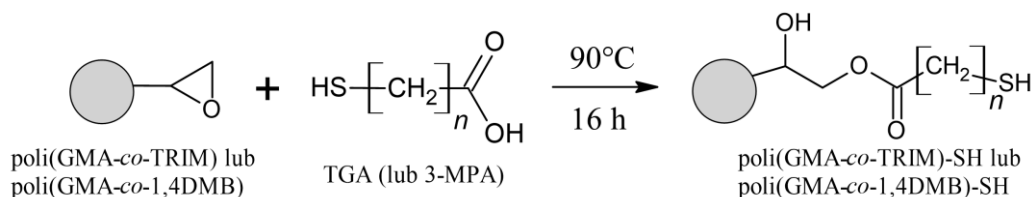


Rysunek 10-35 Zależność TPN od objętościowego natężenia przepływu fazy ruchomej dla kolumny poli(GMA-co-TRIM) (A) oraz poli(GMA-co-1,4DMB) (B).

10.2. Charakterystyka mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych grupami tiolowymi

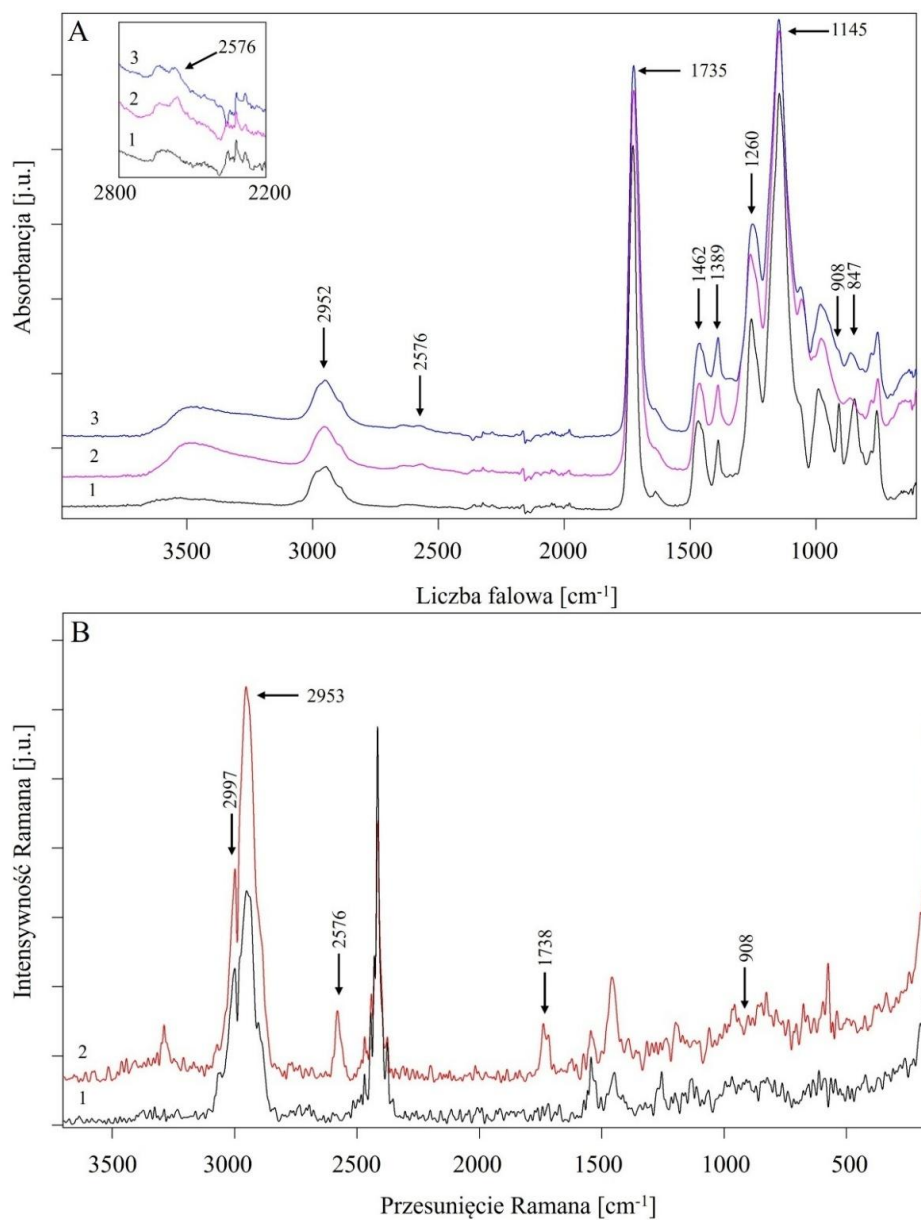
Mikrosfery polimerowe poli(GMA-co-TRIM)-SH oraz poli(GMA-co-1,4DMB)-SH otrzymano poprzez funkcjonalizację mikrosfer wyjściowych za pomocą kwasów tiokarboksylowych tj. kwasu tioglikolowego (TGA) lub kwasu 3-merkaptopropionowego (3-MPA) (Rysunek 10-36). Reakcję mikrosfer z kwasami prowadzono bez użycia dodatkowego rozpuszczalnika, medium reakcyjne stanowił kwas tiokarboksylowy użyty w reakcji w nadmiarze w stosunku do ugrupowań oksiranowych obecnych w kopolimerach. Modyfikacja opiera się na reakcji otwierania pierścieni oksiranowych za pomocą grup

karboksylowych. Jest to nowatorskie podejście do wprowadzania ugrupowań tiolowych w strukturę porowatych kopolimerów i zostało objęte ochroną patentową [141].

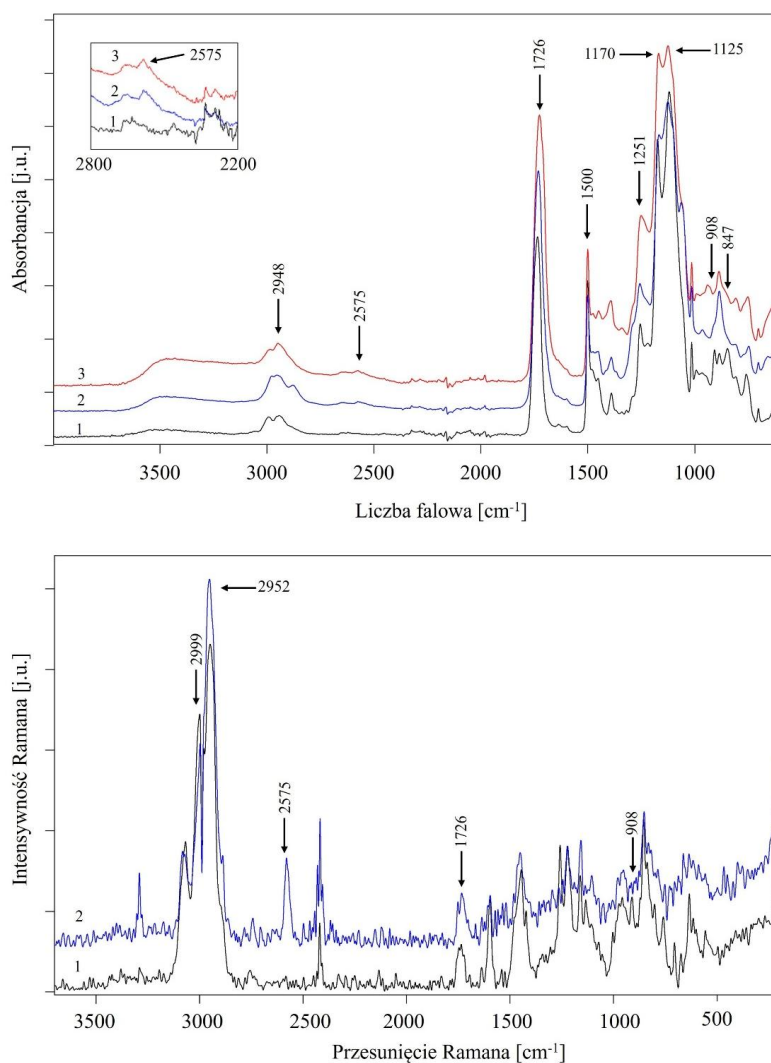


Rysunek 10-36 Schemat funkcjonalizacji mikrosfer polimerowych za pomocą kwasów tiokarboksylowych

Zarówno grupy karboksylowe jak i tiolowe, obecne w strukturze kwasów tiokarboksylowych, mają zdolność do reakcji otwierania pierścienia oksiranowego. Na podstawie analizy spektroskopowej FTIR oraz Ramana można stwierdzić, że w warunkach prowadzenia reakcji to grupy karboksylowe reagowały z oksiranowymi, zarówno w przypadku mikrosfer bazujących na TRIM jak i 1,4DMB (Rysunek 10-37 oraz Rysunek 10-38). Po funkcjonalizacji mikrosfer poli(GMA-co-TRIM)1/a i poli(GMA-co-1,4DMB)1/a za pomocą kwasów tiokarboksylowych zaobserwowano zanik charakterystycznego pasma absorpcji pochodzącego od drgań pierścienia oksiranowego przy 908 cm^{-1} . Na widmach FTIR oraz Ramana mikrosfer po funkcjonalizacji obserwuje się nowe pasma absorpcji przy 2576 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi grup -SH [142]. Na widmach FTIR pasmo to ma niską intensywność, ale jest bardzo wyraźnie widoczne na widmach Ramana, co wynika z większej czułości techniki na wiązania kowalencyjne niepolarne. Ponadto pasma odpowiadające za drgania grup hydroksylowych w obszarze $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ na widmach kopolimerów funkcjonalizowanych mają wyższą intensywność niż na widmach wyjściowych kopolimerów, ponieważ w trakcie reakcji grup oksiranowych z karboksylowymi dochodzi do utworzenia grup -OH. Dodatkowo, na widmach materiałów modyfikowanych obserwuje się pasma absorpcji pochodzące od kopolimerów wyjściowych przy $3000\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ (drgania grup metylowych i metylenowych), 1735 cm^{-1} (drgania grup karbonylowych), 1145 cm^{-1} (drgania grup C-O-C), 1500 cm^{-1} (drgania rozciągające C=C w pierścieniu aromatycznym kopolimeru poli(GMA-co-1,4DMB)1/a). Obecność tych pasm absorpcji w modyfikowanych materiałach potwierdza, że podczas reakcji funkcjonalizacji nie uległa zniszczeniu usieciowana struktura sieci kopolimerowych.



Rysunek 10-37 Widma FTIR (A) oraz Ramana (B) dla poli(GMA-co-TRIM)1/a (1), poli(GMA-co-TRIM) (TGA) (2), poli(GMA-co-TRIM) (3-MPA) (3)



Rysunek 10-38 Widma FTIR (A) oraz Ramana (B) dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)1/a (1), poli(GMA-*co*-1,4DMB) (TGA) (2), poli(GMA-*co*-1,4DMB) (3-MPA) (3)

Tabela 10-6 Wyniki analizy elementarnej dla kopolimerów po modyfikacji kwasami tiokarboksylowymi

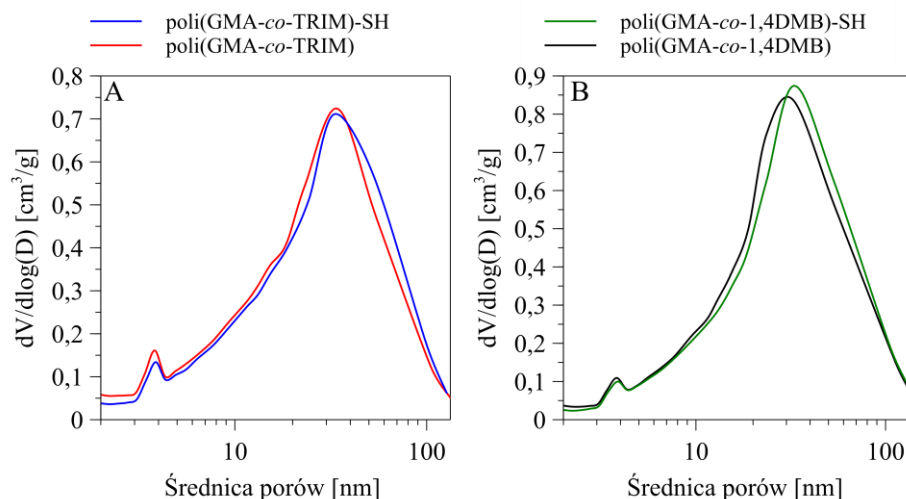
Kopolimer	Zawartość procentowa [%]			Teoretyczna ^(a) zawartość siarki [%]	Stężenie grup -SH [mmol/g]
	C	H	S		
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH (TGA)	55,72	7,23	3,12	12,6	0,98
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH (3-MPA)	56,74	7,76	2,78	12,6	0,87
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH (TGA)	57,06	6,60	4,51	14,3	1,41
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH (3-MPA)	55,98	6,61	3,25	14,3	1,02
(a) Teoretyczną zawartość siarki obliczono biorąc pod uwagę teoretycznie obliczoną zawartość grup oksiranowych					

Wyniki analizy elementarnej (Tabela 10-6) potwierdzają, że w wyniku funkcjonalizacji mikrosfer poli(GMA-co-TRIM)1/a oraz poli(GMA-co-1,4DMB)1/a za pomocą kwasów TGA i 3-MPA udało się wprowadzić siarkę do struktury kopolimerów. Analiza wykazała, że procentowa zawartość siarki w funkcjonalizowanych mikrosferach wynosi od 2,78% do 4,51%, co w przeliczeniu na stężenie grup tiolowych w gramie materiału daje wartość od 0,87 do 1,41 mmol. Jednocześnie można zauważyć, że teoretycznie obliczona zawartość siarki w modyfikowanych materiałach jest znacznie większa od zawartości doświadczalnej. Może to wynikać z faktu, że reakcja modyfikacji nie zaszła w pełnej objętości mikrosfer, a raczej na ich powierzchni. Modyfikacja mikrosfer kwasem TGA przebiegła z lepszą wydajnością niż przy użyciu kwasu 3-MPA. Ponadto większą zawartość grup tiolowych uzyskano dla polimerów usieciowanych 1,4DMB, co wynika z większej zawartości grup oksiranowych w polimerze wyjściowym w porównaniu z polimerem na bazie TRIM.

Tabela 10-7 Parametry charakteryzujące porowatość próbek: powierzchnia właściwa S_{BET} , całkowita objętość porów V_p , średnica porów w szczycie PSD (PSD_{max})

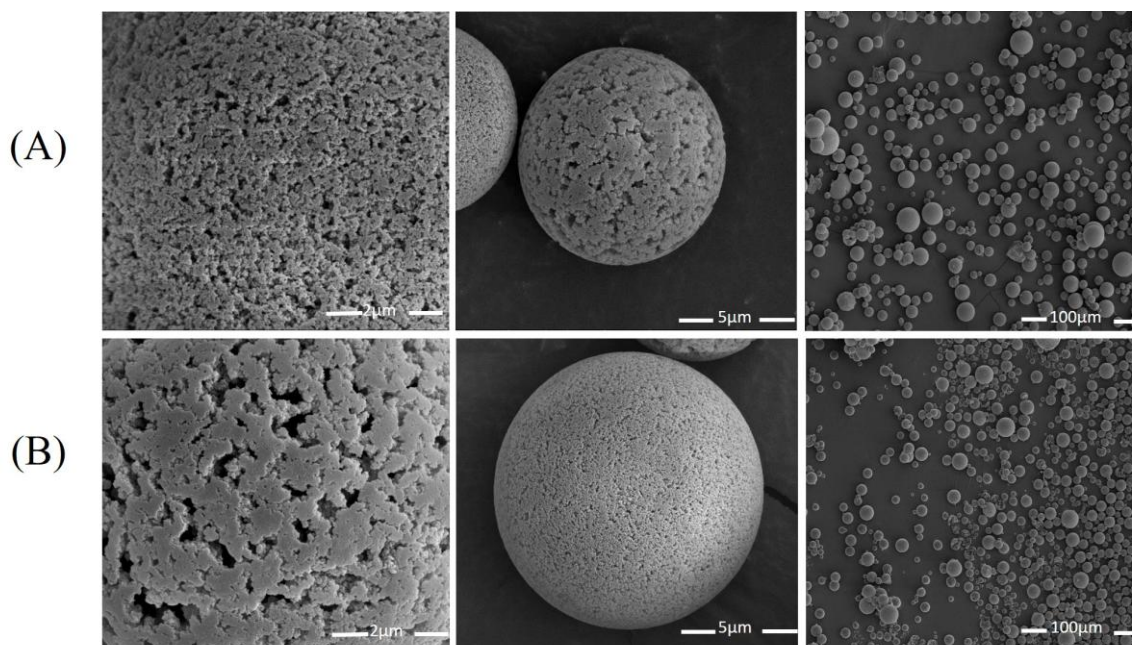
Kopolimer	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	PSD_{max} [nm]
poli(GMA-co-TRIM)-SH	129	0,59	3,9/33
poli(GMA-co-1,4DMB)-SH	128	0,66	3,8/33

Strukturę porowatą modyfikowanych kwasem TGA mikrosfer zbadano za pomocą niskotemperaturowej metody adsorpcji-desorpcji azotu. Po procesie funkcjonalizacji obserwuje się spadek powierzchni właściwej w porównaniu z mikrosferami wyjściowymi z ok. $160 \text{ m}^2/\text{g}$ do ok. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela 10-7). Oznacza to, że podczas modyfikacji dochodzi do reorganizacji struktury porowatej. Jednak objętość porów mikrosfer przed i po funkcjonalizacji pozostaje niezmieniona i wynosi $0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla poli(GMA-co-TRIM)-SH oraz $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla poli(GMA-co-1,4DMB)-SH. Na diagramach PSD obu kopolimerów (Rysunek 10-39) widoczne są dwa maksima: pierwsze przy około 3,9 nm, natomiast drugie przy 33 nm, co sugeruje, że po procesie funkcjonalizacji rozkład porów pozostał niezmieniony w stosunku do wyjściowych materiałów.



Rysunek 10-39 Rozkład wielkości porów dla kopolimerów sieciowanych: TRIM (A) oraz 1,4DMB (B) przed i po modyfikacji

Morfologię mikrosfer funkcjonalizowanych TGA zbadano za pomocą analizy SEM. Z mikrografii SEM pokazanych na Rysunku 10-40 widoczne jest, że cząstki kopolimerów zachowały kulisty kształt po modyfikacji chemicznej, a na powierzchni materiałów obecne są duże pory. Zatem można wnioskować, że funkcjonalizacja przeprowadzona przy użyciu kwasów tiokarboksylowych nie niszczy kształtu oraz porowatej struktury mikrosfer utworzonej podczas polimeryzacji.



Rysunek 10-40 Zdjęcia SEM dla mikrosfer poli(GMA-co-TRIM)-SH (A) oraz poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (B)

10.2.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów modyfikowanych grupami -SH

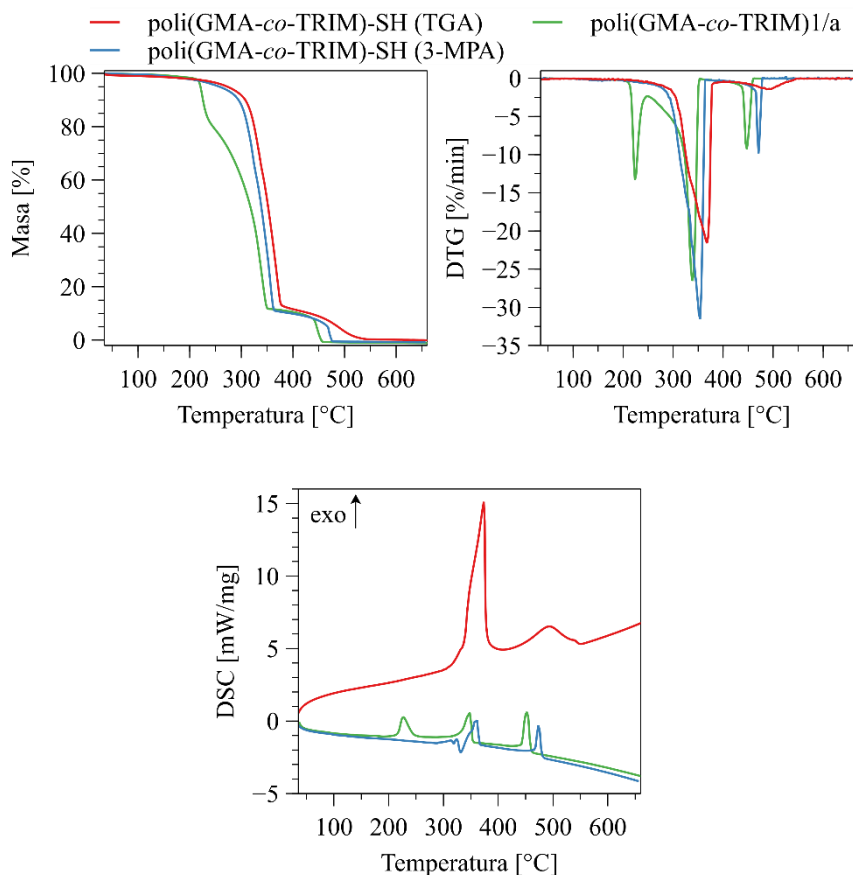
Właściwości termiczne modyfikowanych mikrosfer zbadano za pomocą analizy TG i DSC w atmosferze syntetycznego powietrza oraz helu. Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów po funkcjonalizacji grupami tiolowymi otrzymane w atmosferze utleniającej przedstawia Rysunek 10-41 i Rysunek 10-42. W Tabeli 10-8 przedstawiono temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm).

Tabela 10-8 Dane TG i DTG dla mikrosfer funkcjonalizowanych kwasami tiokarboksylowymi

Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]	$T_{\max 3}$ [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poli(GMA-co-TRIM)1/a	227	313	232	30,0	349	58,0	461	12,0
poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA)	273	352	-	-	368	87,0	488	13,0
poli(GMA-co-TRIM)-SH (3-MPA)	258	339	-	-	353	89,0	471	11,0
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	253	327	263	29,0	342	58,0	442	13,0
poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA)	276	347	-	-	355	83,0	479	17,0
poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (3-MPA)	230	337	-	-	349	84,0	472	16,0
hel								
poli(GMA-co-TRIM)1/a	236	339	255	43,0	389	50,0	546	7,0
poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA)	292	365	-	-	344	89,0	531	11,0
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	254	346	271	33,5	377	51,0	553	15,5
poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA)	276	346	-	-	355	84,0	479	16,0

Na podstawie analizy krzywych DTG stwierdzono, że po wprowadzeniu grup tiolowych na powierzchnię kopolimerów obserwuje się dwuetapowy proces degradacji, niezależnie od użytego monomeru sieciującego. W kopolimerach wyjściowych bazujących na TRIM i 1,4DMB pierwsze maksimum degradacji obserwuje się odpowiednio w 232 i 263°C ($T_{\max 1}$). Natomiast w przypadku kopolimerów po funkcjonalizacji pierwszy etap degradacji obserwuje się w ok. 350-370°C ($T_{\max 2}$) ze znacznym ubytkiem masy 80-90% (Δm_2) i etap ten jest zbliżony temperaturowo do drugiego etapu degradacji kopolimerów

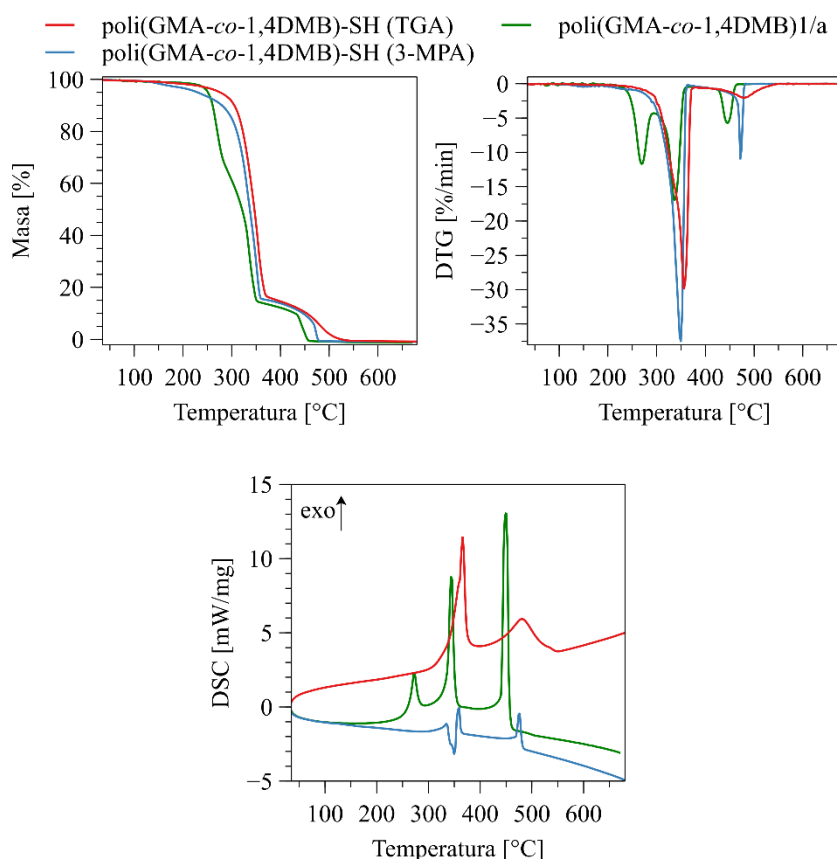
wyjściowych. Ostatni etap degradacji dla kopolimerów po funkcjonalizacji obserwuje się w ok. 470-490°C ($T_{\max 3}$) z ubytkiem masy 11-17% (Δm_3).



Rysunek 10-41 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych TRIM przed i po modyfikacji grupami –SH uzyskane w powietrzu syntetycznym

Na krzywych DSC dla obu typów kopolimerów widoczne są dwa piki egzotermiczne, które odpowiadają maksimum na krzywych DTG. W przypadku polimerów funkcjonalizowanych 3-MPA obserwuje się dodatkowo niewielki pik endotermiczny poprzedzający pierwszy pik egzotermiczny. Pierwszy pik egzotermiczny można przypisać rozkładowi segmentów polimerowych zawierających tiolowe grupy boczne oraz częściowej degradacji wiązań estrowych. Proces ten obejmuje także reakcje utleniania fragmentów organicznych, co w warunkach powietrza sprzyja egzotermicznemu charakterowi przemian. Drugi pik egzotermiczny związany jest z rozkładem pozostałości usieciowanej struktury pochodzącej od TRIM lub 1,4DMB. Wartości $T_{5\%}$ kopolimerów po modyfikacji grupami –SH są większe o 20-50°C niż wartość dla kopolimerów wyjściowych. Wartości $T_{50\%}$ są również większe dla modyfikowanych kopolimerów. Wyraźnie widać, że wprowadzenie grup –SH do sieci kopolimerów zwiększa ich stabilność termiczną w porównaniu

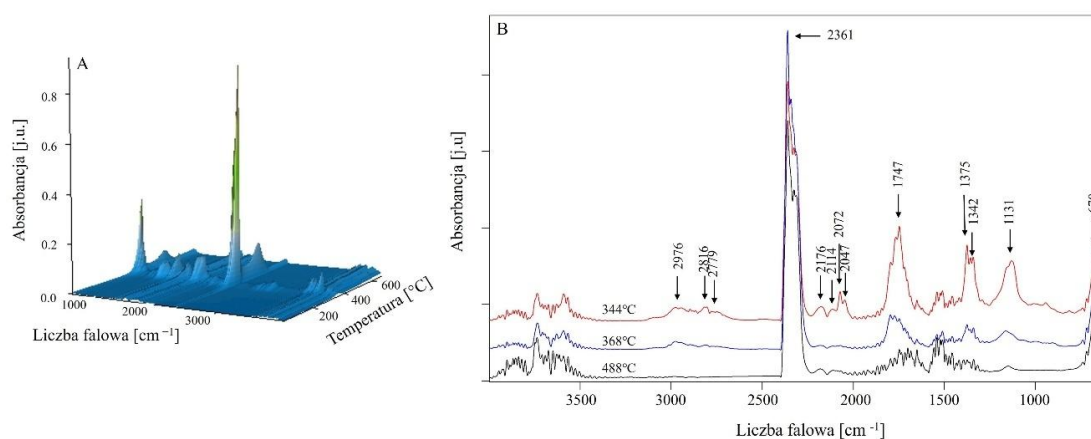
z materiałami wyjściowymi. Ponadto mikrosfery funkcjonalizowane TGA wykazują większą stabilność termiczną niż mikrosfery funkcjonalizowane 3-MPA o około 15-20°C. Uwzględniając strukturę chemiczną obu kopolimerów, można stwierdzić, że pierścienie oksiranowe ograniczają ich stabilność termiczną. W literaturze opisano podobny wzrost stabilności termicznej usieciowanych kopolimerów otrzymanych z GMA po modyfikacji w obrębie pierścienia oksiranowego [133,143–145].



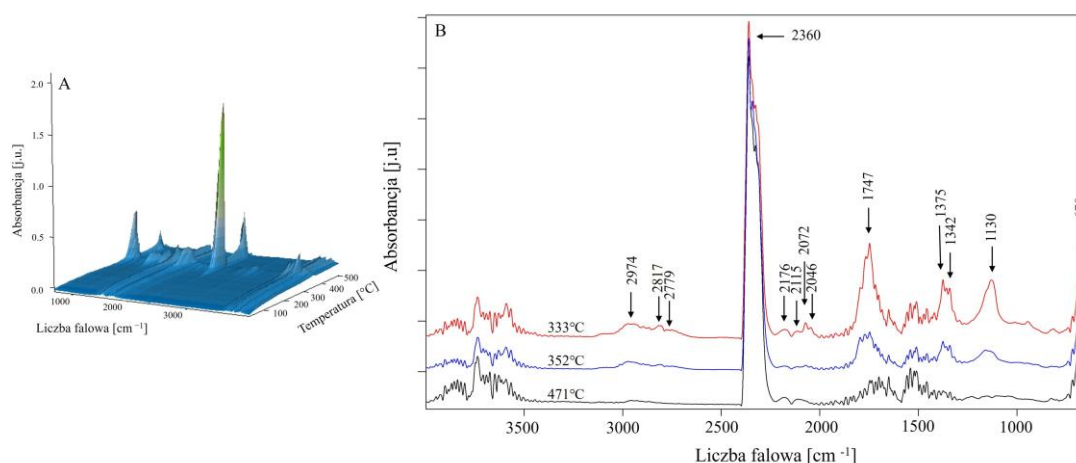
Rysunek 10-42 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB przed i po modyfikacji grupami –SH uzyskane w powietrzu syntetycznym

Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla kopolimerów sieciowanych TRIM po modyfikacji kwasami TGA i 3-MPA przedstawia Rysunek 10-43 i Rysunek 10-44. Na widmach zebranych w 333 i 344°C, przed maksimum emisji (T_{max2}) obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań: grup metylowych i metylenowych (2976 cm^{-1}), akroleiny ($2800\text{--}2680\text{ cm}^{-1}$), dwutlenku węgla ($2360\text{ i }670\text{ cm}^{-1}$), tlenku węgla ($2176\text{ i }2114\text{ cm}^{-1}$), grupy karbonylowej (1747 cm^{-1}), deformacyjnych -C-H ($1375\text{--}1342\text{ cm}^{-1}$), grupy C-O-C w estrach (1131 cm^{-1}). Ponadto obserwuje się nowe pasmo absorpcji związane z drganiami C=O w siarczku karbonylu (COS) przy $2072\text{--}2047\text{ cm}^{-1}$ [146,147]. Emisja COS może wynikać bezpośrednio

z rozkładu grupy tiolowej lub czasowo utworzonych wiązań tioestrowych, będących efektem nukleofilowego ataku końcowej grupy -SH na karbonylowy atom węgla grupy estrowej. Co istotne, w widmie zarejestrowanych w 368 i 352°C, czyli w T_{max2} , nie stwierdzono obecności pasm pochodzących od COS. Można więc wnioskować, że rozkład termiczny kopolimerów funkcjonalizowanych grupami -SH rozpoczyna się od reakcji tych grup ze strukturą sieci kopolimerowej. Jednocześnie, w pierwszym etapie rozkładu dochodzi do emisji znaczących ilości dwutlenku węgla, tlenku węgla i wody jako produktów reakcji utleniania. W ostatnim maksimum emisji obserwuje się głównie pasma absorpcji pochodzące od dwutlenku węgla, tlenku węgla i wody.

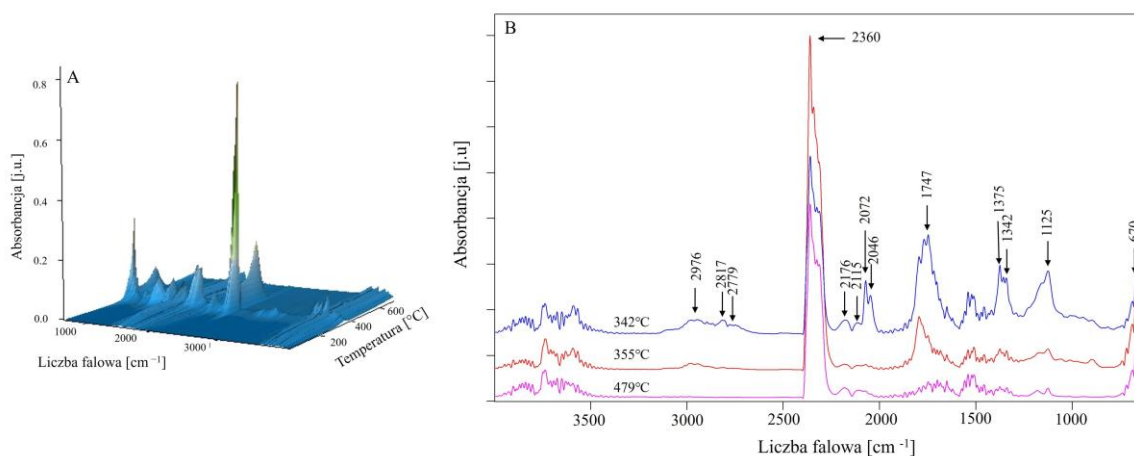


Rysunek 10-43 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

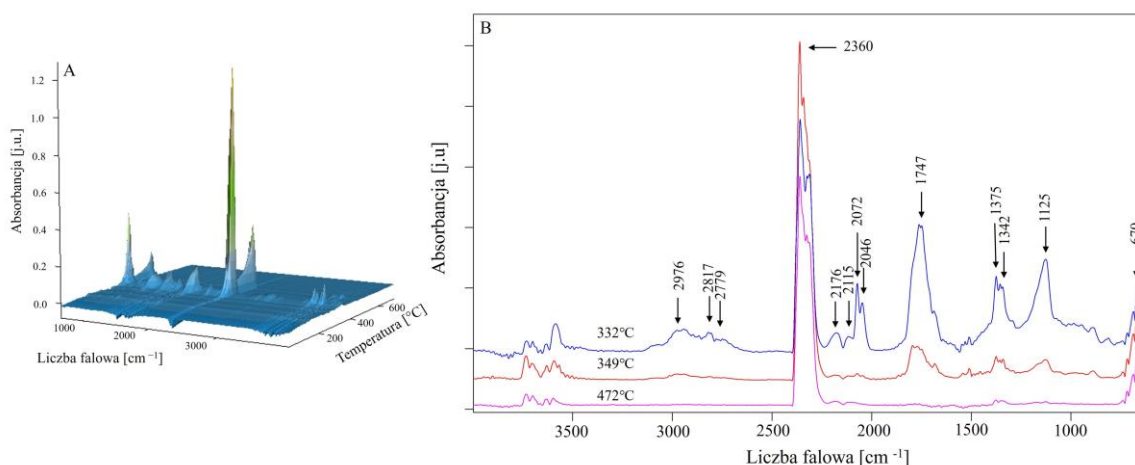


Rysunek 10-44 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-TRIM)-SH (3-MPA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji oraz pojedyncze widma wykstrahowane w maksimach emisji dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB zmodyfikowanych grupami tiolowymi przedstawia Rysunek 10-45 i Rysunek 10-46. Na widmach zebranych przed maksimum emisji ($T_{\max 2}$) w 342 i 332°C obserwuje się pasma absorpcji przy 2976 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi grup metylowych i metylenowych, przy 2800-2680 cm^{-1} pasma charakterystyczne dla akroleiny, przy 1747 cm^{-1} pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających w grupie karbonylowej. W obszarze 1375-1342 cm^{-1} obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań deformacyjnych -C-H oraz 1125 cm^{-1} pasma charakterystyczne dla drgań C-O-C w estrach. Ponadto przy 2072-2047 cm^{-1} występuje pasmo związane z drganiami C=O w COS. Intensywność tego pasma jest większa niż w przypadku kopolimerów bazujących na TRIM, co wynika z większej zawartości grup -SH w strukturze kopolimerów 1,4DMB. Ponadto na widmach zebranych w każdej temperaturze obserwuje się też pasma absorpcji o dużej intensywności charakterystyczne dla wody (3700-3500 cm^{-1} i 1450-1550 cm^{-1}), dwutlenku węgla (2360 i 670 cm^{-1}) oraz tlenku węgla (2176 i 2114 cm^{-1}), co oznacza że w trakcie rozkładu termicznego dominują procesy utlenienia.

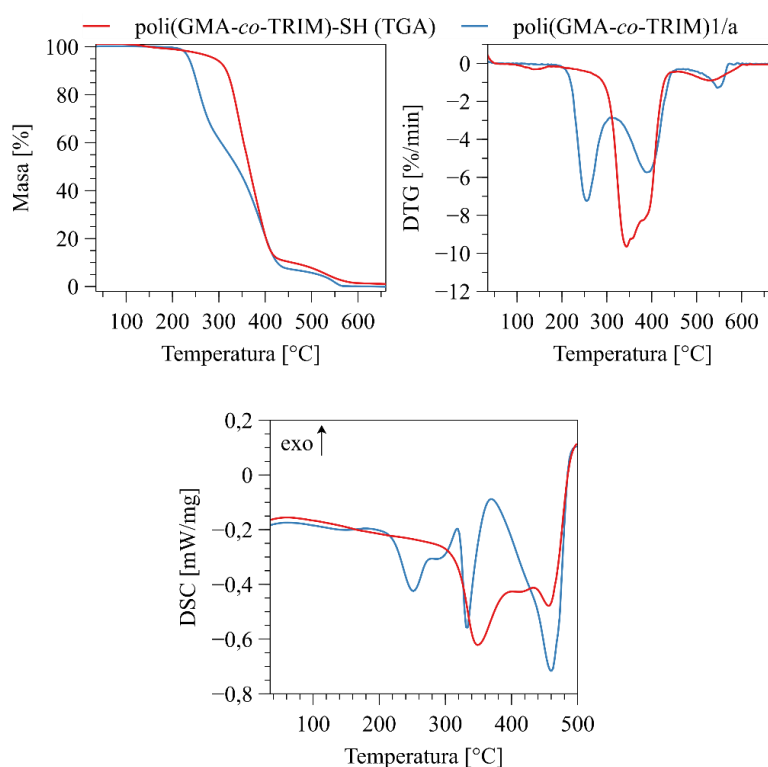


Rysunek 10-45 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym



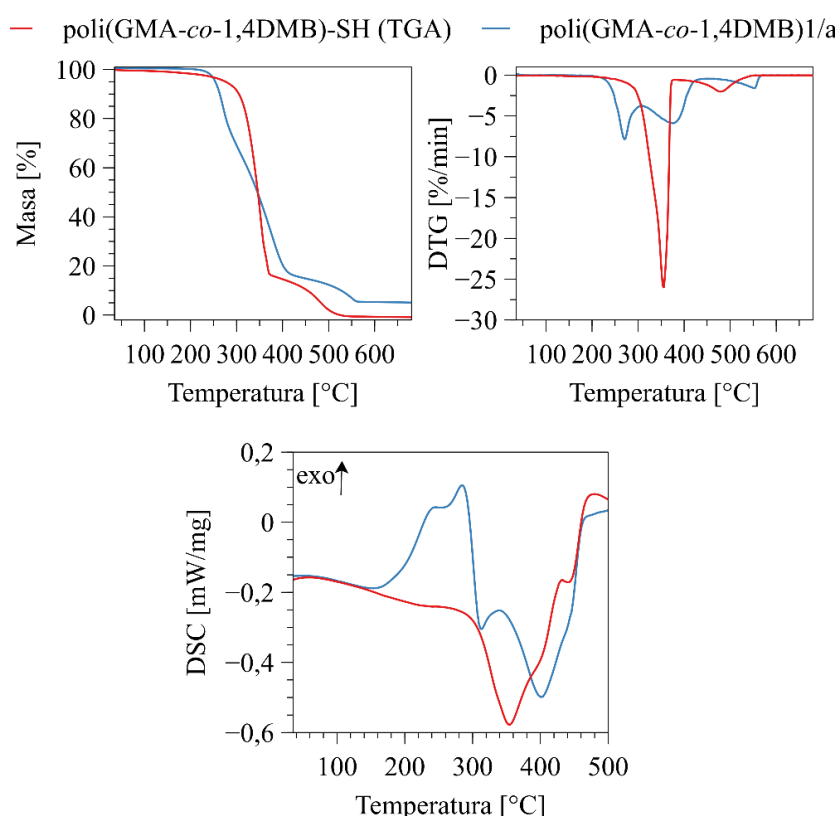
Rysunek 10-46 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (3-MPA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Krzywe TG, DTG i DSC mikrosfer po funkcjonalizacji grupami tiolowymi otrzymane w atmosferze helu przedstawia Rysunek 10-47 i Rysunek 10-48, natomiast wartości temperatur $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ i $T_{\max}$ oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm) przedstawia Tabela 10-8.



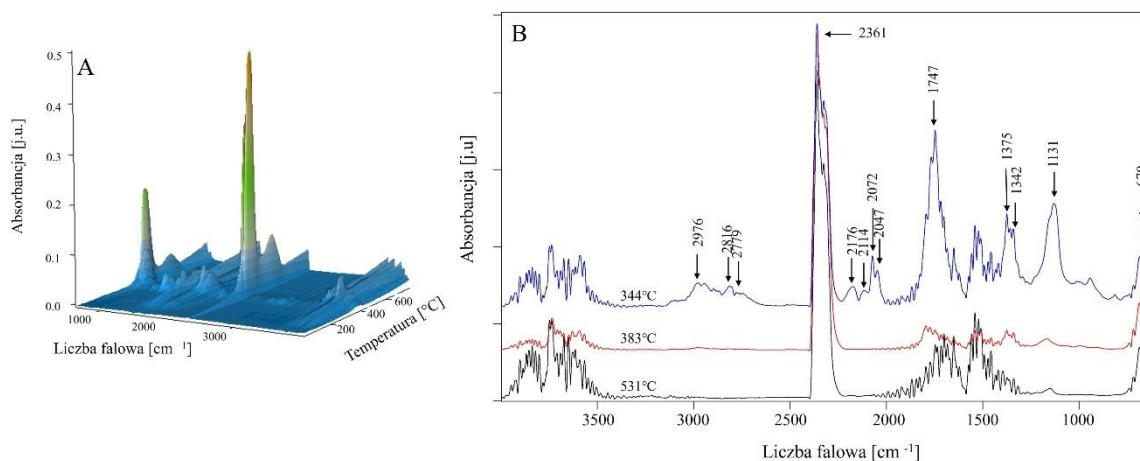
Rysunek 10-47 Krzywe TG, DTG i DSC dla polimeru sieciowanego TRIM przed i po funkcjonalizacji TGA uzyskane w helu

Z przebiegu krzywych DTG wynika, że po procesie funkcjonalizacji kopolimery bazujące na TRIM oraz 1,4DMB ulegają dwustopniowemu procesowi degradacji. Funkcjonalizacja prowadzi do poprawy stabilności termicznej kopolimerów, co znajduje odzwierciedlenie w większych wartościach $T_{5\%}$. W przypadku poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA) wzrost ten wynosi 56°C , a dla poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA) – 22°C , w porównaniu z materiałami wyjściowymi. Polimery po funkcjonalizacji nie wykazują ubytku masy w okolicy 250°C , który związany jest z rozkładem fragmentów zawierających ugrupowania oksiranowe. Dla polimeru sieciowanego TRIM po modyfikacji pierwsze maksimum ubytku masy ma miejsce w 344°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem masy 89% (Δm_2), a drugie maksimum ($T_{\max 3}$) obserwuje się w 531°C , z ubytkiem masy 11% (Δm_3). Mikrosfery poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA) charakteryzują się większą stabilnością termiczną o 16°C w porównaniu do poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA). Dla polimeru sieciowanego 1,4DMB po modyfikacji pierwszy etap charakteryzujący się maksymalnym tempem rozkładu w 355°C ($T_{\max 2}$) prowadzi do utraty 84% masy (Δm_2). Drugi etap, z maksimum w 479°C , odpowiada dalszemu ubytkowi masy wynoszącemu 16% (Δm_3).



Rysunek 10-48 Krzywe TG, DTG i DSC dla polimeru sieciowanego 1,4DMB przed i po funkcjonalizacji TGA uzyskane w helu

Z widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (TGA) wyodrębniono widma lotnych związków wydzielających się w maksimach emisji (Rysunek 10-49). Na widmie zebranym w 334°C zaobserwowano pasma absorpcji: powyżej 3500 cm⁻¹ (drgania rozciągające -OH), 2976-2866 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H), 2816 – 2779 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H dla aldehydów), 2361 - 2326 cm⁻¹ (związane z CO₂), 2176 - 2114 cm⁻¹ (związane z CO), 2072 – 2047 cm⁻¹ (drgania C=O w COS), 1790 – 1713 cm⁻¹ (drgania rozciągające C=O), 1651 cm⁻¹ (drgania rozciągające C=C), 1457, 1376-1342 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-H), 1131 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-O) oraz 943 cm⁻¹ (drgania deformacyjne poza płaszczyznowe =C-H). Z analizy widma 3D FTIR można zauważyć, że maksymalna emisja CO₂ ma miejsce pomiędzy pierwszym, a drugim etapem degradacji w ok. 383°C. Na widmie zebranym w $T_{\max 3}$ obserwuje się pasma pochodzące od wody (3600-3500 oraz 1600-1500 cm⁻¹) oraz CO₂ (2360-2326 i 670 cm⁻¹).

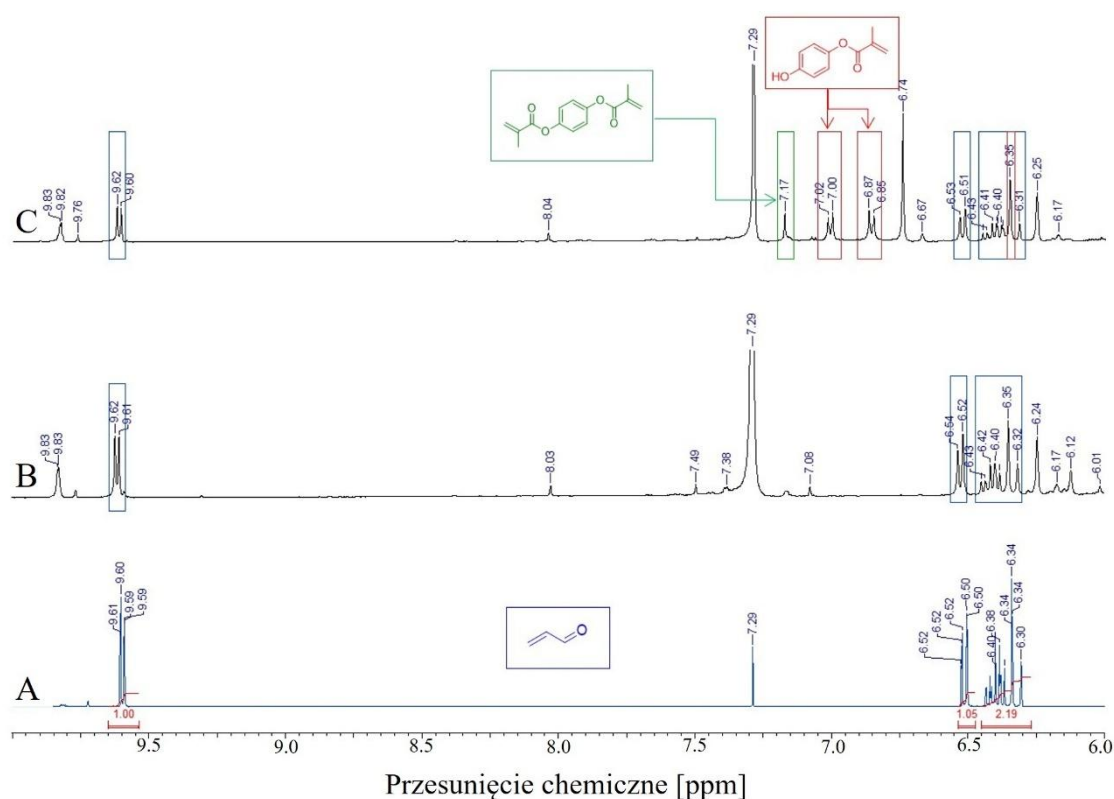


Rysunek 10-49 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (TGA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

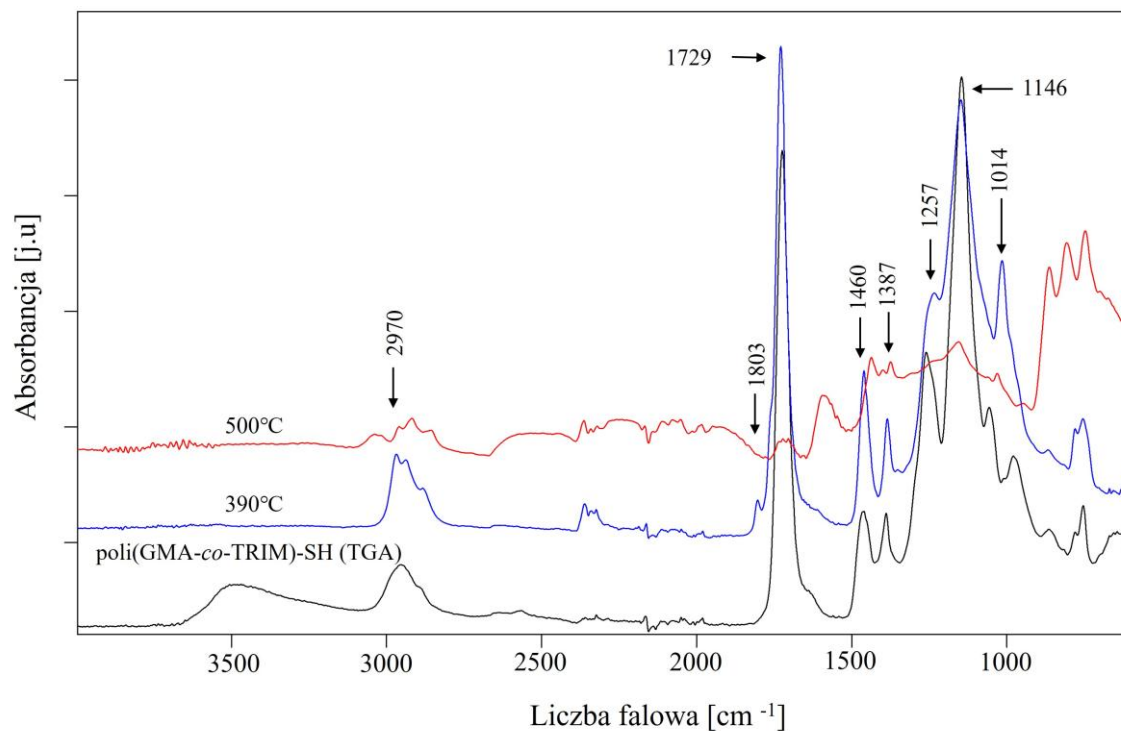
Obecność COS w mieszaninie gazowej jest wynikiem reakcji transestryfikacji pomiędzy grupą tiolową, a karbonylową, po której następuje przegrupowanie i emisja akroleiny oraz dwutlenku węgla. Badanie ¹H NMR rozpuszczonych w chloroformie gazowych produktów rozkładu potwierdza obecność akroleiny w pierwszym etapie pirolizy (Rysunek 10-50).

Ponadto przebieg rozkładu poli(GMA-*co*-TRIM)-SH potwierdzono analizą FTIR pozostałości stałych po ogrzewaniu próbek do 390 i 500°C w atmosferze helu. Widoczne są znaczne różnice względem widma próbki nieogrzewanej (Rysunek 10-51). Na widmach po wygrzewaniu nie obserwuje się pasm absorpcji odpowiadających drganiom grup tiolowych (2576 cm⁻¹), co potwierdza wydzielanie COS na początku degradacji termicznej polimeru.

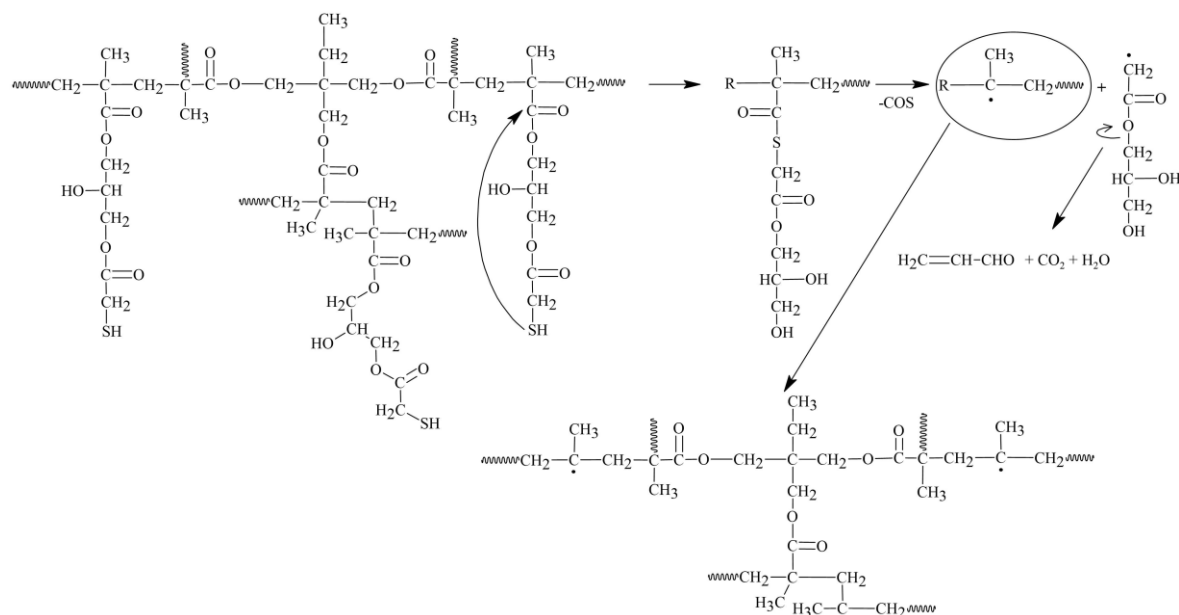
Dodatkowo po wygrzewaniu do 390°C w obszarze drgań rozciągających karbonylowych pojawiło się nowe pasmo przy 1803 cm⁻¹ oraz poszerzyło się główne pasmo karbonylowe (1729 cm⁻¹) wraz z ramieniem przy ok. 1760 cm⁻¹. Pasma te pochodzą od drgania grup C=O kolejno w ugrupowaniach bezwodników kwasowych oraz laktonowych. Dodatkowo o obecności grup laktonowych świadczy też pasmo przy 1257 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-O w laktonach). Obserwuje się również nowe pasmo przy 1014 cm⁻¹ (drganie rozciągające C-O-C w bezwodnikach). Najprawdopodobniej zmiany te związane są z powstawaniem grup laktonowych oraz bezwodnikowych w strukturze kopolimeru podczas ogrzewania [148]. Na podstawie uzyskanych wyników FTIR oraz ¹H NMR zaproponowano możliwy mechanizm degradacji polimeru poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (TGA) (Rysunek 10-52).



Rysunek 10-50 Fragmenty widm ¹H NMR akroleiny (A) i substancji wydzielających się podczas degradacji termicznej poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (TGA) (B) oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (TGA) (C), zarejestrowane w CDCl₃



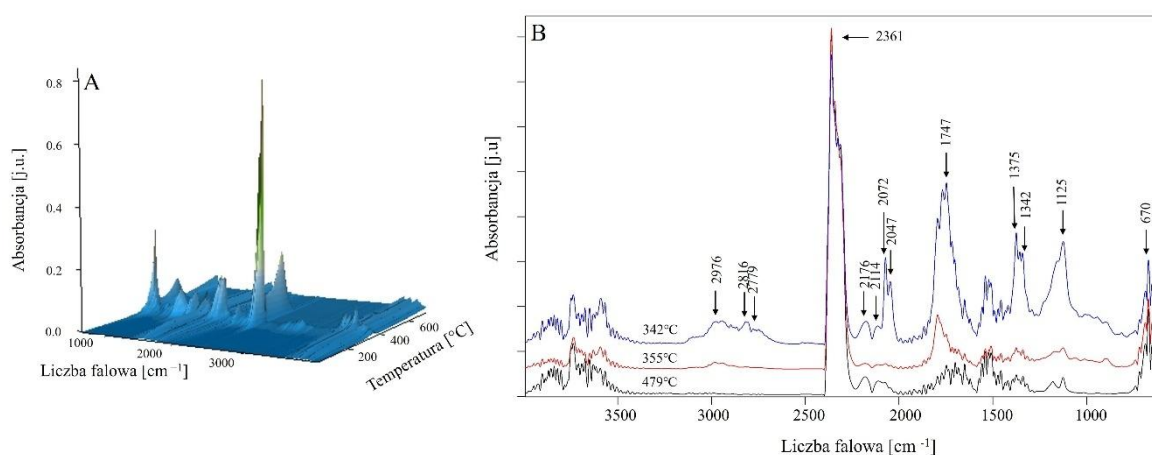
Rysunek 10-51 Widma FTIR próbek wstępnie podgrzanych dla poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (TGA)



Rysunek 10-52 Prawdopodobny mechanizm rozkładu poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (TGA) w helu

Na widmie gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (TGA) (Rysunek 10-53) w 342°C obserwuje się następujące pasma absorpcji: 3600 - 3500 cm^{-1} (drgania rozciągające -OH), 3080 cm^{-1} (drgania rozciągające =C-H), 2980 - 2890 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H), 2816 - 2747 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H w aldehydach),

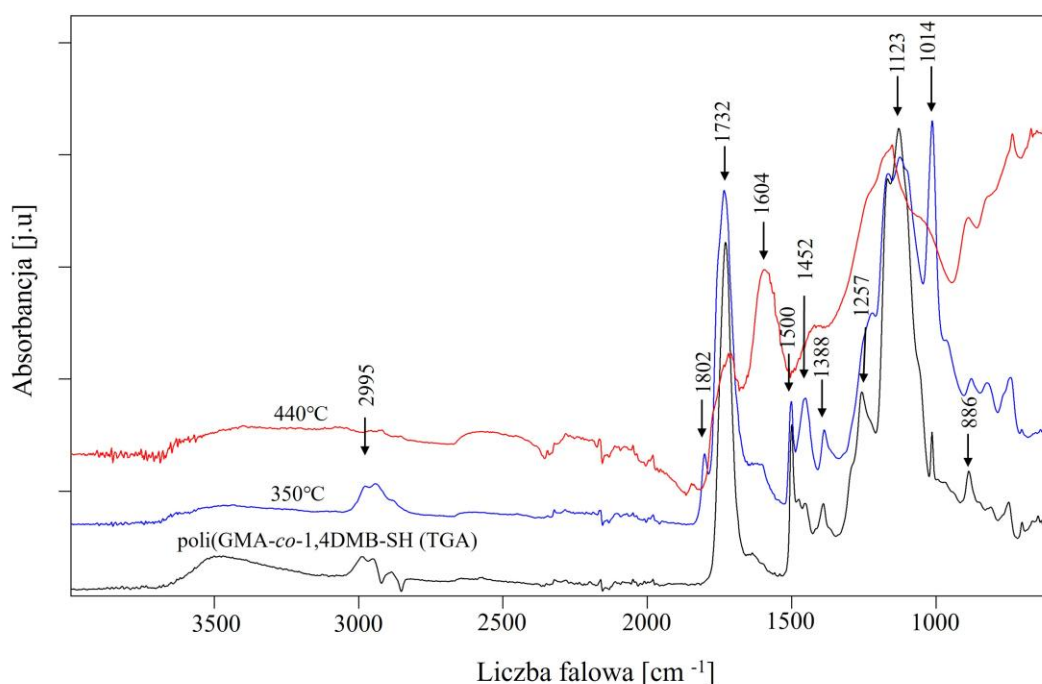
2360 - 2326 cm^{-1} (związane z CO_2), 2173 - 2114 cm^{-1} (związane z CO), 2072 – 2047 cm^{-1} (drgania C=O w COS), 1794-1700 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O), 1651 cm^{-1} (drgania rozciągające C=C), 1503 cm^{-1} (drgania C=C w pierścieniu aromatycznym), 1457 oraz 1376 – 1342 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-H), 986 i 943 cm^{-1} (deformacyjne drgania poza płaszczyznowe =C-H) oraz 896 cm^{-1} (deformacyjne drgania C-H w pierścieniu aromatycznym z podstawnikami w pozycjach 1,4). W 370°C obserwuje się maksimum emisji dwutlenku węgla, natomiast na widmach zarejestrowanych w 355 i 479°C intensywność pasm pochodzących od grup organicznych jest mniejsza niż w 342°C. Jednak na tych widmach wyraźnie widać pasma absorpcji przy 1180, 1125, 946, 910 i 816 cm^{-1} , które można przypisać obecności pochodnych 1,4DMB. Potwierdzenie tych założeń uzyskano dzięki analizie widma ^1H NMR mieszaniny produktów powstałych po ogrzaniu próbki do 390°C (Rysunek 10-50). W widmie zaobserwowano sygnały charakterystyczne dla akroleiny, monomeru 1,4DMB oraz jednej z monometakrylowych pochodnych hydrochinonu.



Rysunek 10-53 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

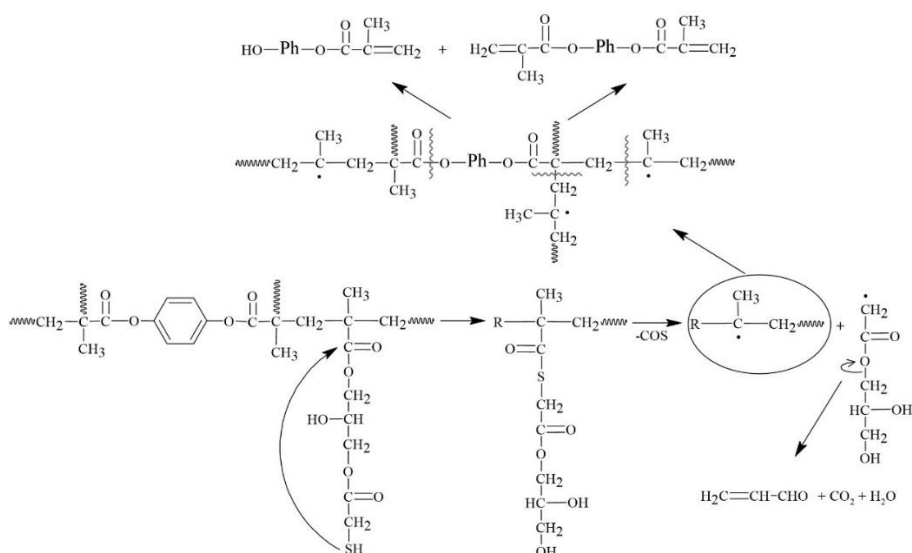
Na podstawie uzyskanych danych spektroskopowych można wnioskować, że przebieg termicznej degradacji kopolimeru poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA) jest zbliżony do degradacji poli(GMA-co-TRIM)-SH (TGA). Schemat prawdopodobnego mechanizmu rozkładu przedstawia Rysunek 10-55. W pierwszej fazie zachodzi transestryfikacja grup estrowych z grupami tiolowymi, prowadząc do wydzielenia COS, akroleiny i dwutlenku węgla. Maksimum emisji CO_2 obserwuje się w 355°C, natomiast produkty organiczne wydzielają się najintensywniej w 342°C. Potwierdza to, że degradacja kopolimeru rozpoczyna się od transestryfikacji. Proces ten powoduje powstawanie w pozostałości stałej

grup bezwodnikowych oraz laktonowych, co potwierdzają pasma przy 1802 i 1014 cm^{-1} oraz poszerzenie pasm karbonylowego przy 1723 cm^{-1} oraz 1257 cm^{-1} na widmie FTIR próbki podgrzanej do 350°C (Rysunek 10-54). Ponadto na tym widmie obserwuje się nowe pasmo przy 1604 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi C=C. Po rozpadzie grup estrowych dochodzi do degradacji usieciowanego szkieletu aromatycznego, co prowadzi do wydzielania monomeru 1,4DMB oraz monometakrylanu hydrochinonu. Dodatkową zaletą analizy NMR w identyfikacji produktów rozkładu jest możliwość ich oznaczania ilościowego. Na podstawie integracji sygnałów protonowych wyliczono stosunek ilościowy monometakrylanu hydrochinonu, 1,4DMB oraz akroleiny odpowiednio jako 4,7:1:9,2.



Rysunek 10-54 Widma FTIR próbek wstępnie podgrzanych dla poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (TGA)

Kończąc rozważania na temat degradacji termicznej kopolimerów funkcjonalizowanych grupami tiolowymi warto zauważyć, że ich degradacja jest procesem złożonym ze względu na ich usieciowaną strukturę, co uniemożliwia pełną identyfikację wszystkich produktów rozkładu.



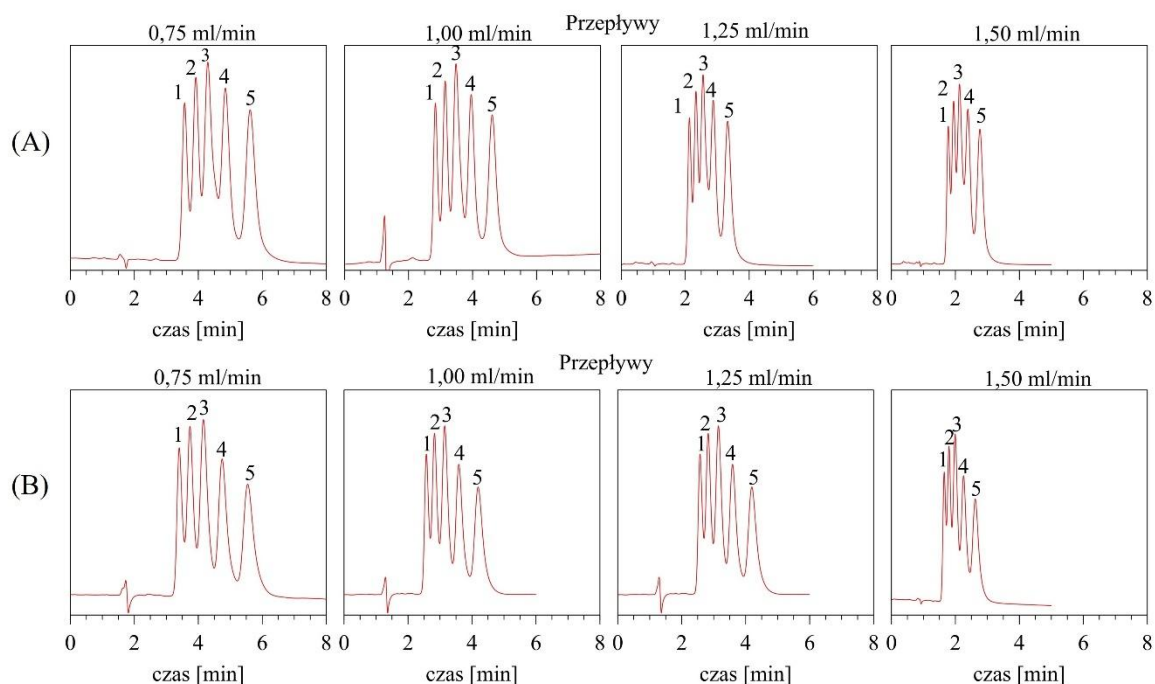
Rysunek 10-55 Prawdopodobny mechanizm rozkładu poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (TGA)

10.2.2. Badania selektywności kopolimerów modyfikowanych grupami tiolowymi

Kopolimery poli(GMA-*co*-TRM)-SH oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (funkcjonalizowane TGA) zastosowano jako materiały wypełniające kolumny do HPLC. Parametry charakteryzujące sprawność badanych kolumn oceniono na podstawie rozdziału mieszaniny alkilobenzenów. W tym celu przeprowadzono analizę chromatograficzną zmieniając objętościowe natężenia przepływu fazy ruchomej w zakresie 0,75 – 1,5 ml/min. Rysunek 10-56 przedstawia chromatogramy rozdziału alkilobenzenów, a obliczone rozdzielczości zawiera Tabela 10-9. Z przedstawionych danych wynika, że dwukrotny wzrost objętościowego natężenia przepływu fazy ruchomej powoduje skrócenie czasu analizy z 7 do 3,5 min dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH oraz z 5,5 do 3,5 min dla poli(GMA-*co*-TRIM)-SH. Jednocześnie zdolność rozdzielcza badanych kolumn maleje wraz ze wzrostem natężenia przepływu (Tabela 10-9). W porównaniu z parametrami R analogicznych kolumn wypełnionych niemodyfikowanymi kopolimerami, współczynniki rozdzielania są dużo gorsze dla kolumn modyfikowanych grupami tiolowymi.

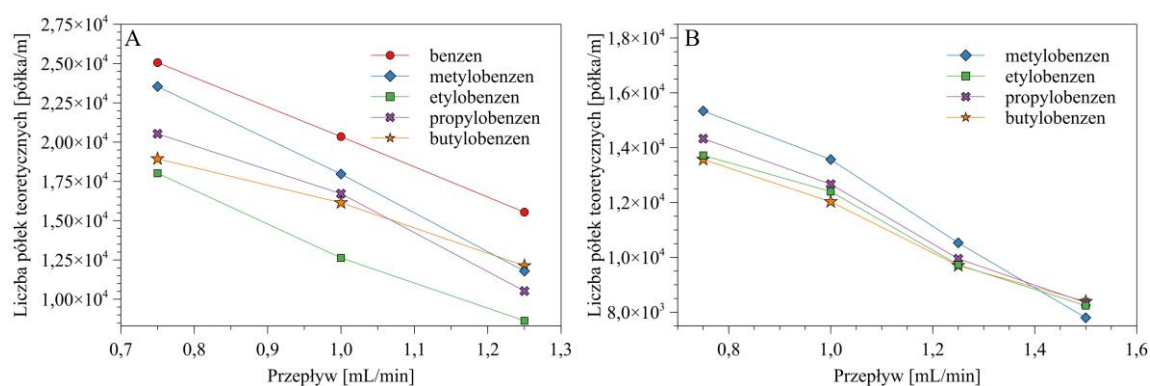
Tabela 10-9 Rozdzielczość obliczona na podstawie chromatogramów uzyskanych przy różnych objętościowych natężeniach przepływu. Kolejność elucji: 1. benzen; 2. metylobenzen; 3. etylobenzen; 4. propylobenzen; 5. butylobenzen

Przepływ (mL/min)	R(2/1)	R(3/2)	R(4/3)	R(5/4)
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH				
0,75	0,96	1,01	1,23	1,45
1,00	0,90	0,97	1,17	1,36
1,25	-	0,83	0,99	1,19
1,50	-	0,72	0,89	1,08
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH				
0,75	1,15	1,03	1,32	1,64
1,00	1,12	0,99	1,22	1,56
1,25	0,84	0,72	0,90	1,23
1,50	-	-	-	-



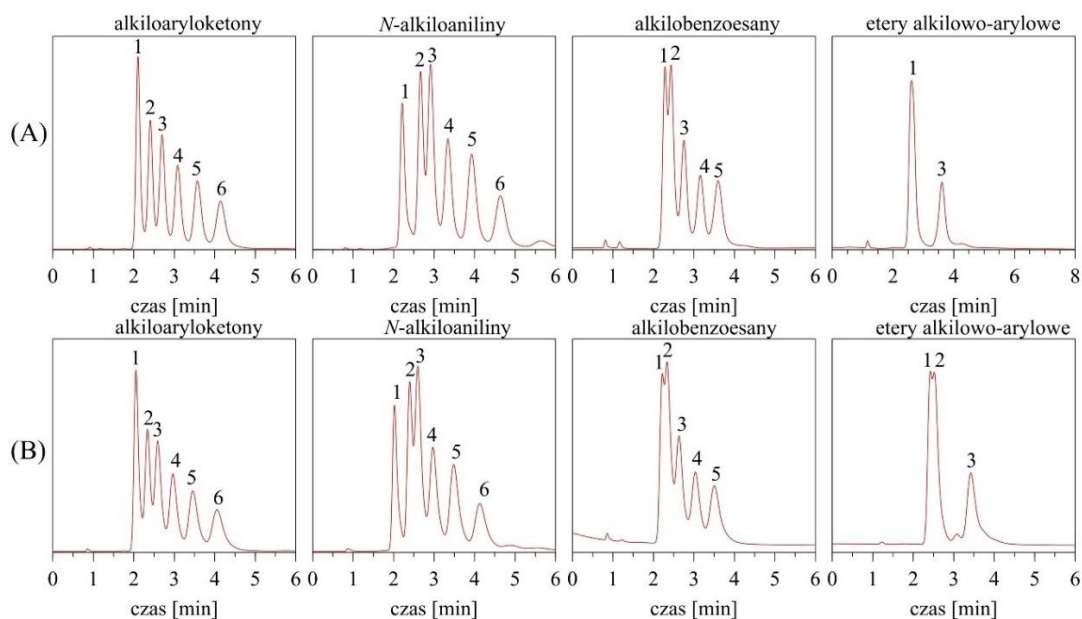
Rysunek 10-56 Chromatogramy rozdzielania alkilobenzenów uzyskane przy różnych objętościowych natężeniach przepływu na kolumnie wypełnionej poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (A) oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (B). Kolejność elucji: 1-benzen, 2-metylobenzen, 3-etylobenzen, 4-propylobenzen, 5-butylobenzen

Wpływ objętościowego natężenia przepływu na TPN badanych kolumn przedstawia Rysunek 10-57. Dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH liczba pólk teoretycznych wyznaczona dla alkilobenzenów mieści się między $8 \cdot 10^3$ – $1,6 \cdot 10^4$. Nastąpił spadek liczby pólk teoretycznych wraz ze wzrostem natężenia przepływu fazy ruchomej.

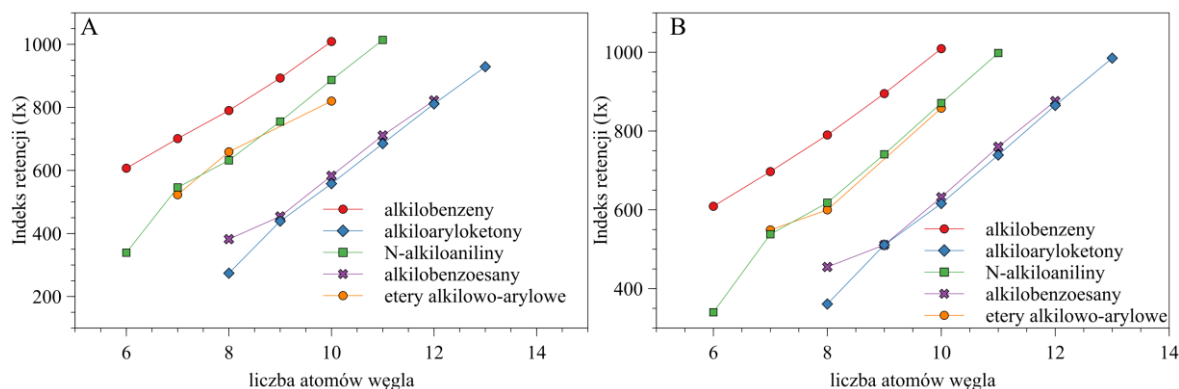


Rysunek 10-57 Zależność TPN od objętościowego natężenia przepływu fazy ruchomej dla kolumny: poli(GMA-co-TRIM)-SH (A); poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (B)

W przypadku kolumny wypełnionej poli(GMA-co-TRIM)-SH również obserwuje się, że wzrost natężenia przepływu powoduje spadek liczba pól teoretycznych, który mieści się dla alkilobenzenów w przedziale $8,6 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^4$. Biorąc pod uwagę wartości współczynników R, czas analizy oraz TPN stwierdzono, że optymalne parametry rozdzielu na obu kolumnach otrzymano przy zastosowaniu standardowego objętościowego natężenia przepływu wynoszącego 1 ml/min.



Rysunek 10-58 Chromatogramy rozdzielania mieszanin testowych na kolumnie upakowanej mikrosferami poli(GMA-co-TRIM)-SH (A) oraz poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (B). Warunki procesu: kolumna 100 × 4,6 mm; faza ruchoma: ACN/bufor fosforanowy pH = 7, 50/50 (v/v); natężenie przepływ 1ml/min; detektor UV 254 nm; kolejność elucji: alkiloaryloketony: 1-fenylotetan-1-on (1); 1-fenylopropan-1-on (2); 1-fenylbutan-1-on (3); 1-fenylpentan-1-on (4); 1-fenylheksan-1-on (5); 1-fenylheptan-1-on (6); N-alkiloaniliny: anilina (1); N-metyloanilina (2); N-etyloanilina (3); N-propyloanilina (4); N-pentyloanilina (5); N-heksyloanilina (6); alkilbenzoesany: benzoesan metylu (1); benzoesan etylu (2); benzoesan propylu (3); benzoesan butylu (4); benzoesan pentylu (5); etery alkilowo-arylowe: metoksybenzen (1); etoksybenzen (2); butoksybenzen (3)



Rysunek 10-59 Zależność indeksów retencji od liczby atomów węgla w cząsteczkach związków mieszanin testowych dla kolumny: poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (A); poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (B)

Selektywność kolumn wypełnionych kopolimerami modyfikowanymi grupami -SH oceniono na podstawie I_x związków należących do pięciu różnych szeregów homologicznych. Bazując na chromatogramach przedstawionych na Rysunku 10-58 obliczono I_x i wyznaczono wykresy zależności I_x od liczby atomów węgla w cząsteczkach związków należących do mieszanin testowych. Ze względu na występowanie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji bazowych, w odniesieniu do których ustala się I_x pozostałych substancji, a wypełnieniem kolumny, wartości I_x zostały obliczone na podstawie skali alkilobenzenów. Z wykresów przedstawionych na Rysunku 10-59 wynika, że siła oddziaływań mieszanin testowych z obydwoma badanymi kopolimerami maleje od alkilobenzenów, przez *N*-alkiloaniliny, etery alkilowo-arylowe, alkilobenzoesy do alkiloaryloketonów. Natomiast wykresy parami: dla eterów alkilowo-arylowych i *N*-alkiloanilin oraz alkiloaryloketonów i alkilobenzoesanów są prawie równoległe. Dowodzi to, że związki wykazują podobny charakter oddziaływań z wypełnieniem kopolimerowym obu kolumn.

W Tabeli 10-10 przedstawiono I_x badanych związków testowych. Na ich podstawie można stwierdzić, że zarówno wypełnienie poli(GMA-*co*-TRIM)-SH jak i poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH najsilniej oddziałuje z nitrobenzenem i toluenem, które mogą oddziaływać z wypełnieniem kolumny na drodze oddziaływań π - π oraz dipolowych, a najsłabiej z *p*-krezolem, który wykazuje charakter donora wiązań wodorowych. Wartości I_x toluenu, nitrobenzenu i *N*-metyloaniliny na wypełnieniu poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH są większe niż na wypełnieniu zawierającym mery pochodzące od TRIM. Na tę różnicę wpływa brak układu aromatycznego w strukturze kopolimeru sieciowanego TRIM. Dla obydwu

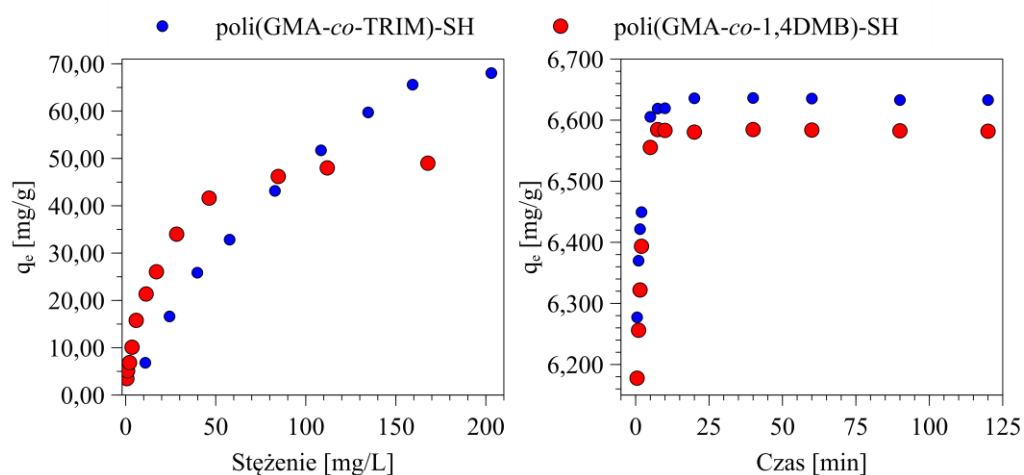
kopolimerów mechanizm retencji jest sumą oddziaływań hydrofobowych, π - π i dipolowych oraz w mniejszym stopniu oddziaływań akceptacji wodoru niż oddziaływań donacji wodoru.

Tabela 10-10 Wskaźniki retencji związków testowych na badanych kopolimerach

Skala indeksów	Indeks retencji I _x				
	toluen	nitrobenzen	<i>p</i> -krezol	2-fenylotetan-1-ol	<i>N</i> -metyloanilina
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH					
alkilobenzeny	661	669	276	88	539
alkiloaryloketony	1024	1031	717	562	926
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH					
alkilobenzeny	654	548	322	394	499
alkiloaryloketony	1035	955	784	530	917

10.2.3. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji IBU

Kopolimery modyfikowane grupami tiolowymi wykorzystano jako sorbenty do sorpcji ibuprofenu z wodnych roztworów. Badanie sorpcji ibuprofenu (IBU) przeprowadzono metodą statyczną stosując jako sorbenty kopolimery poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH otrzymane na drodze wcześniej opisanej modyfikacji kwasem tioglikolowym. Zbadano wpływ początkowego stężenia IBU na wielkość adsorpcji w stanie równowagi (q_e), a także wpływ czasu kontaktu roztworu analitu z polimerami na q_e .



Rysunek 10-60 Izotermy adsorpcji IBU (z lewej) i wpływ czasu adsorpcji (z prawej) na q_e dla mikrosfer poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH

W celu ustalenia wpływu stężenia początkowego IBU na zdolność adsorpcyjną badanych sorbentów wyznaczono równowagowe izoterm adsorpcji (Rysunek 10-60). Na ich podstawie ustalono maksymalną pojemność sorpcyjną (q_e), która wynosi 68 mg/g i 49 mg/g odpowiednio dla poli(GMA-co-TRIM)-SH i poli(GMA-co-1,4DMB)-SH. Eksperymentalne izoterm równowagowe wykorzystano do opisu mechanizmu adsorpcji IBU dla każdego badanego sorbentu. W tym celu modele Langmuira, Freundlicha dopasowano do eksperymentalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji (Tabela 10-11). W oparciu o Równanie 6 wyznaczono wartości parametrów K_L , R_L , q_m , oraz współczynniki determinacji R^2 dla liniowej zależności modelu izoterm Langmuir'a, które przedstawia Tabela 10-11. Wartości współczynnika R^2 dla obu analizowanych kopolimerów są większe od 0,9 co może wskazywać, że ten model dobrze opisuje mechanizm procesu sorpcji na badanych polimerach. Wartości parametru R_L są mniejsze od 1, więc można wnioskować że adsorpcja jest korzystna. Jednak wartości q_m są większe niż wartości q_e , szczególnie dla sorbentu bazującego na TRIM. W oparciu o Równanie 8 wyznaczono parametry K_F , n i R^2 dla danych eksperymentalnych dla liniowej zależności modelu izoterm Freundlich'a. Wysokie wartości współczynnika R^2 dla obu polimerów mogą wskazywać, że model ten może być wykorzystany do opisu sorpcji IBU, ale wartości stałej n dla badanych materiałów nie mieszczą się w przedziale 1-10 i wynoszą odpowiednio 0,788 i 0,497 dla poli(GMA-co-TRIM)-SH i poli(GMA-co-1,4DMB)-SH. Wartości te wskazują, że sorpcja IBU na badanych kopolimerach jest niesprzyjająca. Biorąc pod uwagę znajomość budowy chemicznej i wewnętrznej struktury badanych sorbentów, otrzymane wyniki, pomimo wysokich wartości współczynników R^2 , nie dają podstaw do jednoznacznego dopasowania modelu adsorpcji Langmuir'a czy Freundlich'a do danych eksperymentalnych.

Wpływ czasu kontaktu na usuwanie IBU z roztworu o pH = 3 na polimerach badano przy stężeniu 20 mg/L w temperaturze pokojowej. Kinetykę sorpcji badano w zakresie czasów od 0,5 do 120 minut. Ilość zaadsorbowanej substancji zwiększała się szybko w początkowym okresie procesu, osiągając wartość q_e równą 6,50 mg/g już po 5 minutach. Po tym czasie tempo sorpcji wyraźnie malało, a wartości q_e stabilizowały się, co wskazuje na osiągnięcie stanu równowagi w czasie od ok. 10 do 20 minut (Rysunek 10-60).

Tabela 10-11 Podsumowanie parametrów dla izoterm Langmuir'a, Freundlich'a oraz współczynników determinacji wyznaczonych z adsorpcji IBU na badanych kopolimerach

Model	Parametr	Jednostka	poli(GMA-co-TRIM)-SH	poli(GMA-co-1,4DMB)-SH
	q_e	mg/g	68	49
Langmuir	K_L	L/mg	186,40	13,888
	R_L	-	0,0005	0,0071
	R^2	-	0,979	0,997
	q_m	mg/g	138,88	53,19
Freundlich	K_F	$\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n$	1,244	5,314
	R^2	-	0,948	0,962
	n	-	0,788	0,497

Do opisu kinetyki adsorpcji wykorzystano równania: PFO, PSO i IPD. W oparciu o Równania 9 i 10 wyznaczono wartości parametrów k_1 , k_2 , $q_{\max}$ oraz współczynnik determinacji R^2 dla danych eksperymentalnych (Tabela 10-12).

Na podstawie parametrów kinetycznych (Tabela 10-12) oraz analizy błędów SSE (Równanie 12) dla sorpcji IBU na polimerach modyfikowanych -SH, można stwierdzić że model PSO ze współczynnikami determinacji bliskimi jedności zapewnia najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych. Potwierdza to również zbieżność wartości q_e z wartościami $q_{\max 2}$ wyliczonymi z modelu. Uzyskane wyniki wskazują na chemiczną naturę procesu adsorpcji IBU [149,150]. Zachowanie procesu adsorpcji odpowiadające modelowi PSO często można wyjaśnić za pomocą procesów opartych na dyfuzji, na którą wpływa między innymi niejednorodny rozkład wielkości porów sorbentu [151]. W celu wyjaśnienia dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej zastosowano model IPD (Równanie 11). W pierwszym etapie dochodzi do szybkiej dyfuzji na powierzchni kopolimerów. W drugim etapie ma miejsce spowolnienie szybkości reakcji. Wartości C_2 są większe od wartości C_1 , co sugeruje, że w drugim etapie następuje dalsze wypełnianie porów wewnątrz cząstek polimerów. W trzecim etapie zostaje osiągnięty stan równowagi, adsorpcja zostaje zahamowana. Wysokie wartości R^2 oraz niskie wartości SSE w każdym etapie potwierdzają, że przyjęty model dobrze odwzorowuje rzeczywisty mechanizm transportu.

Tabela 10-12 Parametry kinetyczne sorpcji IBU na badanych kopolimerach

		poli(GMA-co-TRIM)-SH	poli(GMA-co-1,4DMB)-SH
	$q_{exp} [mg/g]$	6,63	6,58
PFO	k_1	$3,31 \cdot 10^{-1}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,974	0,715
	$q_{max1} [mg/g]$	0,717	0,962
	SSE	393,92	6,157
PSO	k_2	5,56	5,45
	R^2	0,999	0,999
	$q_{max2} [mg/g]$	6,64	6,58
	SSE	0,00011	0,00014
IPD	$k_{i1} [mg/g \cdot min^{-1/2}]$	0,246	0,302
	$C_1 [mg/g]$	6,112	5,959
	R^2_1	0,977	0,994
	SSE	0,0004	0,00016
	$k_{i2} [mg/g \cdot min^{-1/2}]$	0,016	0,058
	$C_2 [mg/g]$	6,572	6,426
	R^2_2	0,819	0,999
	SSE	0,000023	0,00000
	$k_{i3} [mg/g \cdot min^{-1/2}]$	0,0006	0,00001
	$C_3 [mg/g]$	6,639	6,582
	R^2_3	0,791	0,782
	SSE	0,000003	0,00001

10.2.4. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji metali szlachetnych

Ze względu na obecność grup tiolowych w strukturze kopolimerów modyfikowanych kwasem tioglikolowym można było oczekiwać, że będą one wykazywały zdolność sorpcji metali szlachetnych. Z literatury wiadomo, że metale takie jak np. srebro oddziałują efektywnie z miękkimi donorami elektronów, takimi jak siarka [152]. Badania możliwości praktycznego wykorzystania otrzymanych sorbentów z grupami tiolowymi do sorpcji metali szlachetnych przeprowadzono na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej we współpracy z dr Magdaleną Pilśniak-Rabiegą.

Ocenę właściwości sorpcyjnych badanych polimerów w pierwszym etapie przeprowadzono badając w serii sorpcję z jednoskładnikowych roztworów różnych metali

w temperaturze pokojowej. Wyniki eksperymentu przedstawia Tabela 10-13. Z przedstawionych danych można wnioskować, że oba badane polimery nie sorbuje miedzi, natomiast można je wykorzystywać do sorpcji srebra, palladu i złota. Najniższą sorpcję na obu kopolimerach uzyskano dla jonów Pt (74-78%). Polimer sieciowany 1,4DMB ma lepszą wydajność w usuwaniu jonów srebra i platyny, natomiast polimer sieciowany TRIM – w usuwaniu jonów palladu.

Tabela 10-13 Sorpcja metali z roztworów jedno- i wieloskładnikowych.

Polimer	poli(GMA-co-TRIM)-SH	poli(GMA-co-1,4DMB)-SH
Z roztworów jednoskładnikowych		
q_{Ag} [mg/g]	7,56	7,32
Wydajność sorpcji Ag [%]	98,6	99,4
q_{Pt} [mg/g]	2,08	2,14
Wydajność sorpcji Pt [%]	74,4	78,1
q_{Pd} [mg/g]	9,58	9,02
Wydajność sorpcji Pd [%]	99,9	99,6
q_{Cu} [mg/g]	0,00	0,00
Wydajność sorpcji Cu [%]	0,00	0,00
q_{Au} [mg/g]	9,06	8,78
Wydajność sorpcji Au [%]	99,9	99,9
Z roztworu wieloskładnikowego		
q_{Pt} [mg/g]	4,64	4,84
Wydajność sorpcji Pt [%]	100	99,1
q_{Pd} [mg/g]	3,67	3,81
Wydajność sorpcji Pd [%]	98,9	97,4
q_{Cu} [mg/g]	0,00	0,00
Wydajność sorpcji Cu [%]	0,00	0,00
q_{Au} [mg/g]	6,90	7,23
Wydajność sorpcji Au [%]	100	99,8
Roztwory jednoskładnikowe: ($C_{Ag} = 19,66$ mg/L w H_2O , $C_{Pt} = 7,358$ mg/L w 2M HCl, $C_{Pd} = 25,04$ mg/L w 2 M HCl, $C_{Cu} = 18,22$ mg/L w 2 M HCl oraz $C_{Au} = 23,53$ mg/L w 2 M HCl Roztwór wieloskładnikowy: stosunek molowy jonów: Au(I):Pt(IV):Pd(II):Cu(II) = 1:1:1:1		

W kolejnym etapie, kopolimery zostały przetestowane pod kątem sorpcji z wieloskładnikowych roztworów zawierających jony srebra, platyny, palladu i miedzi. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 10-13. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że miedź nie jest w ogóle sorbowana z roztworu wieloskładnikowego przez

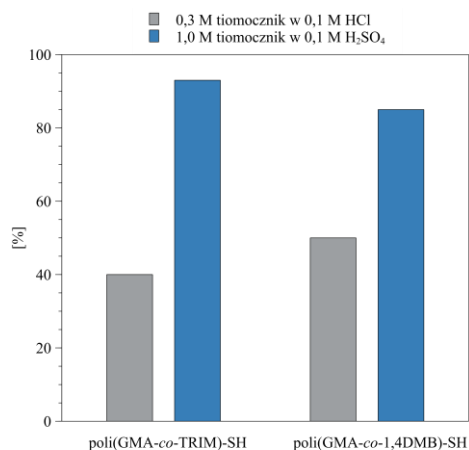
obydwa sorbenty. Polimer sieciowany TRIM z roztworu wieloskładnikowego usunął jony Pt(IV) i Au(I) w 100%. Natomiast kopolimer bazujący na 1,4DMB wykazał nieznacznie mniejsze wydajności sorpcji Pt(IV), Au(I) i Pd(II), ale wciąż były to wartości przekraczające 95%.

Przeprowadzono również desorpcję metali z sorbentów kopolimerowych. Wyniki desorpcji przedstawia Tabela 10-14. Jako eluent zastosowano dwa roztwory tiomocznika, jeden w 0,1 M HCl, drugi w 0,1M H₂SO₄. Zaobserwowano, że wydajność desorpcji zależy od rodzaju sorbowanego jonu i rodzaju eluentu. Największą wydajność desorpcji uzyskano dla polimeru poli(GMA-co-1,4DMB)-SH dla jonów Au(I) – ponad 70% zaadsorbowanych jonów zostało zdesorbowanych przy zastosowaniu roztworu tiomocznika w 0,1 M H₂SO₄. Ten eluent był skuteczniejszy w większości przypadków procesu elucji. Najślabszą wydajność desorpcji odnotowano w przypadku jonów Pt, maksymalnie udało się zdesorbować 57% Pt(IV) z kopolimeru bazującego na TRIM.

Tabela 10-14 Elucja różnych jonów metali (po sorpcji z roztworu wieloskładnikowego) przy użyciu dwóch rodzajów eluentu

Wydajność desorpcji [%]	Polimer	poli(GMA-co-TRIM)-SH	poli(GMA-co-1,4DMB)-SH
	Eluent		
Pt	0,3 M tiomocznik w 0,1 M HCl	36,68	32,51
	1 M tiomocznik w 0,1 M H ₂ SO ₄	57,41	51,88
Pd	0,3 M tiomocznik w 0,1 M HCl	59,67	60,44
	1 M tiomocznik w 0,1 M H ₂ SO ₄	60,39	57,85
Au	0,3 M tiomocznik w 0,1 M HCl	57,43	71,08
	1 M tiomocznik w 0,1 M H ₂ SO ₄	59,27	73,61

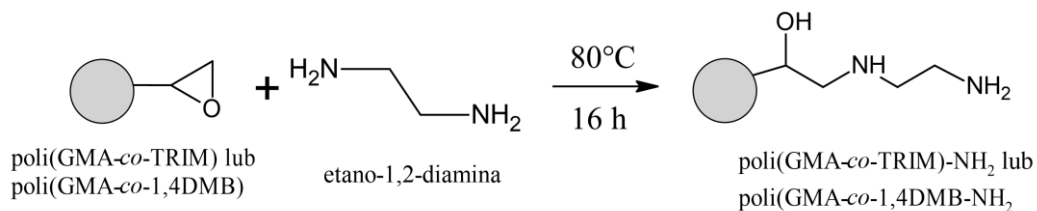
Ponadto przeprowadzono elucję jonów Pt(IV) po procesie sorpcji z roztworu jednoskładnikowego jonów Pt(IV). Wyniki eksperymentu przedstawia Rysunek 10-61. Widoczne jest, że proces elucji jest bardziej efektywny niż w przypadku sorpcji z roztworu wieloskładnikowego. Eluent złożony z 1 M tiomocznika w 0,1 M H₂SO₄ pozwala na usunięcie ponad 90% zaadsorbowanych jonów Pt(IV) w przypadku polimeru sieciowanego TRIM i ok. 85% w przypadku polimeru sieciowanego 1,4DMB.



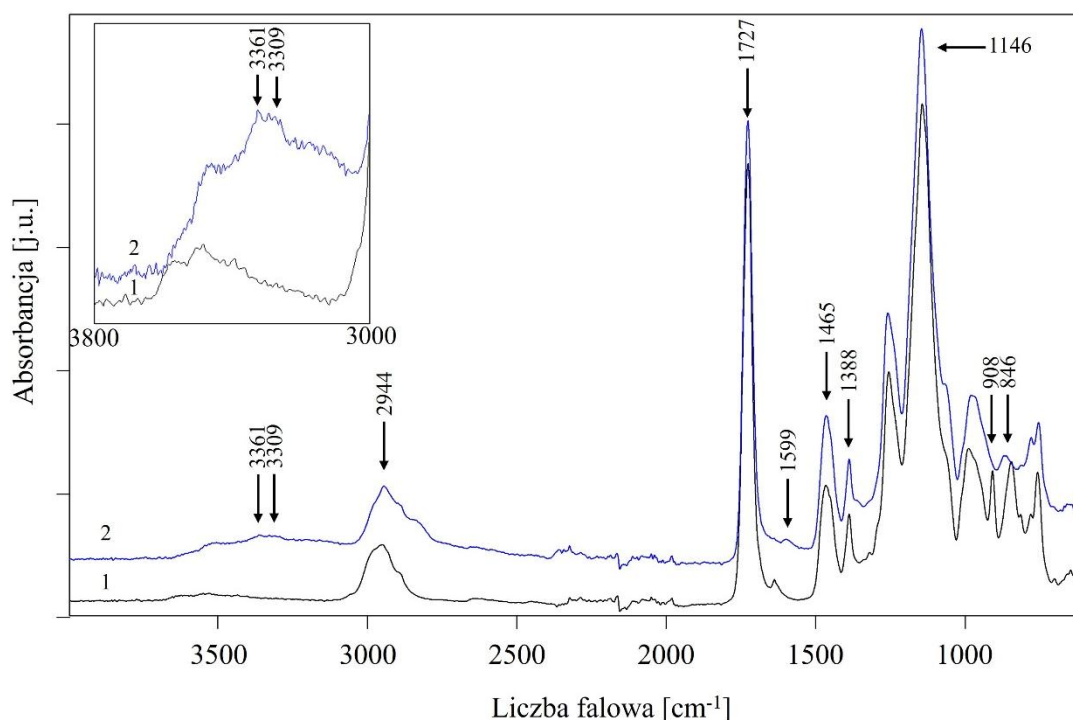
Rysunek 10-61 Elucja jonów Pt(IV) po procesie sorpcji z roztworu jednoskładnikowego na obu badanych polimerach

10.3.Charakterystyka mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych aminami

Mikrosfery polimerowe poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ oraz poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ otrzymano poprzez funkcjonalizację mikrosfer wyjściowych za pomocą etano-1,2-diaminy (Rysunek 10-62). Reakcję otwierania pierścienia oksiranowego przy użyciu aminy prowadzono w środowisku toluenu.

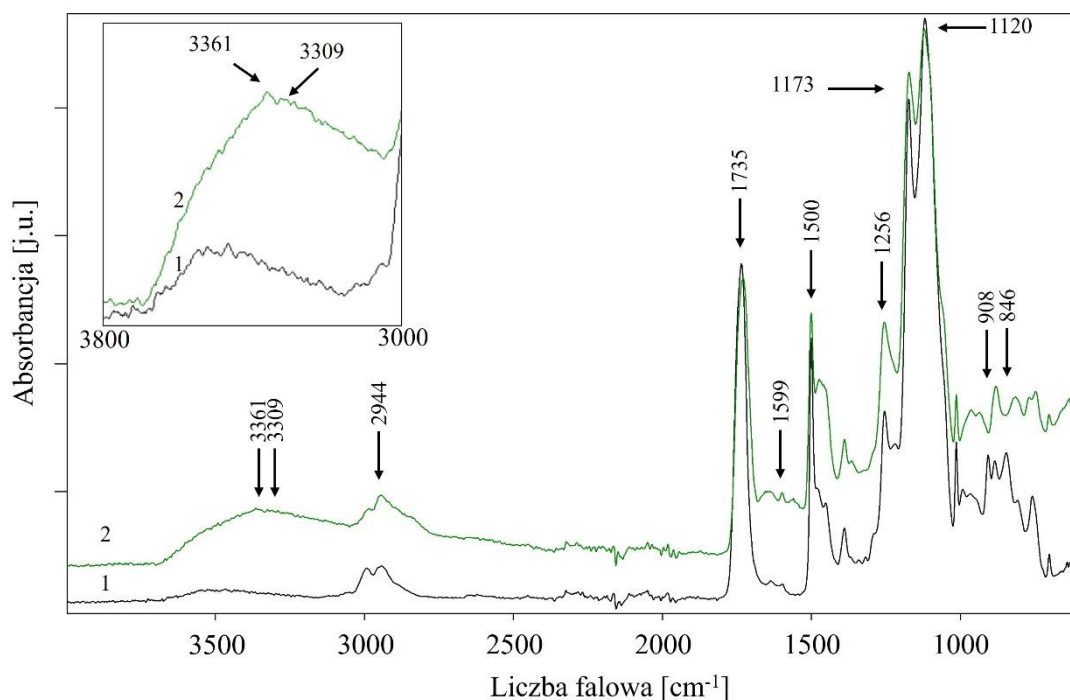


Rysunek 10-62 Schemat funkcjonalizacji mikrosfer polimerowych za pomocą etano-1,2-diaminy



Rysunek 10-63 Widma FTIR dla poli(GMA-*co*-TRIM)1/b (1), poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ (2)

Strukturę zmodyfikowanych mikrosfer potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR. Na widmie po funkcjonalizacji (Rysunek 10-63) obserwuje się pasma absorpcji pochodzące od kopolimeru wyjściowego: pasmo związane z drganiami rozciągającymi grup metylowych i metylenowych przy 2944 cm⁻¹, pasmo związane z drganiami grupy karbonylowej przy 1727 cm⁻¹, pasma związane z drganiami deformacyjnymi grup metylowych i metylenowych przy 1465 i 1389 cm⁻¹ oraz pasmo związane z drganiami grupy C-O-C w estrach przy 1146 cm⁻¹, co potwierdza, że usieciowana struktura kopolimeru po funkcjonalizacji pozostała nienaruszona. Na widmie pojawiły się nowe pasma przy 3361 i 3309 cm⁻¹ związane z drganiami rozciągającymi -NH oraz przy 1599 cm⁻¹ związane z drganiami deformacyjnymi -NH. Natomiast nie obserwuje się pasm związanych z drganiami pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm⁻¹, co wskazuje na otwarcie pierścieni oksiranowych podczas procesu funkcjonalizacji i wprowadzenie grup aminowych do struktury kopolimeru.



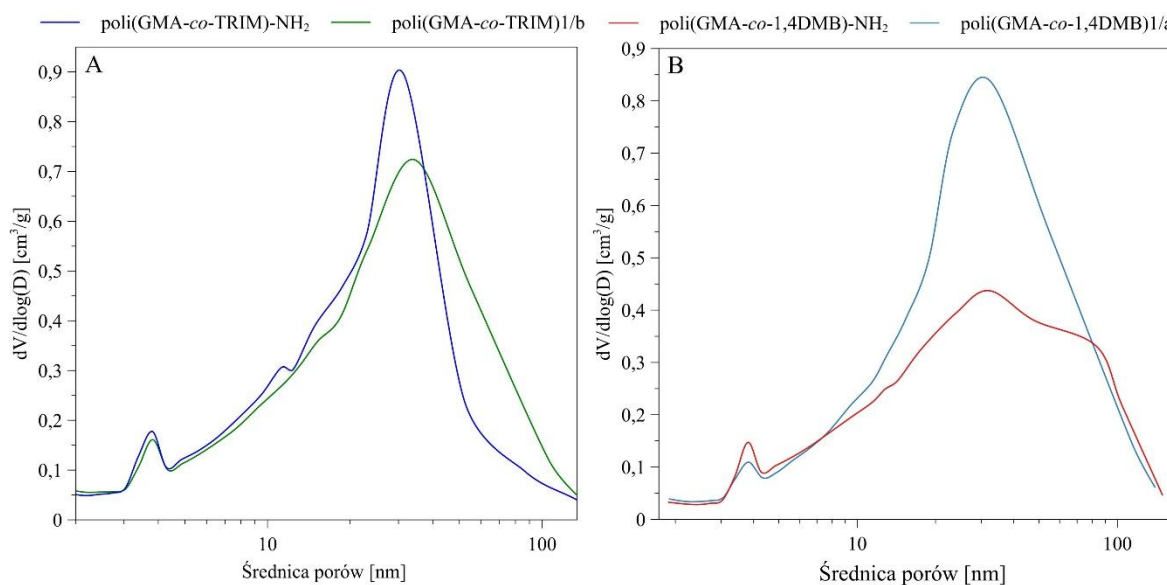
Rysunek 10-64 Widma FTIR dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)1/a (1), poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (2)

Na widmie dla polimeru sieciowanego 1,4DMB (Rysunek 10-64) obserwuje się pasma pochodzące od kopolimeru wyjściowego: 2944 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H), 1727 cm⁻¹ (drgania rozciągające C=O), 1500 cm⁻¹ (drgania C=C w pierścieniu aromatycznym), 1465 i 1389 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-H), 1146 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-O-C w estrach), co potwierdza, że usieciowana struktura po funkcjonalizacji aminami pozostała nienaruszona. Ponadto obserwuje się pasmo przy 3361 i 3309 cm⁻¹ (drgania rozciągające -NH) oraz 1599 cm⁻¹ (drgania deformacyjne -NH). Natomiast nie obserwuje się pasm związanych z drganiami pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm⁻¹, co wskazuje na otwarcie pierścieni oksiranowych podczas procesu funkcjonalizacji.

Tabela 10-15 Wyniki analizy elementarnej dla mikrosfer wyjściowych po funkcjonalizacji grupami aminowymi.

Kopolimer	Procentowa zawartość [%]			Teoretyczna ^(a) zawartość azotu [%]
	C	H	N	
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-NH ₂	55,21	7,68	5,13	10,3
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-NH ₂	56,67	7,27	5,12	9,96
(a) Teoretyczna zawartość azotu obliczona na podstawie teoretycznie obliczonej zawartość grup oksiranowych.				

Wyniki analizy elementarnej (Tabela 10-15) potwierdzają, że funkcjonalizacja mikrosfer wyjściowych za pomocą etano-1,2-diaminy przebiegła pomyślnie. Niezależnie od zastosowanego monomeru sieciującego zawartość azotu wynosiła ok. 5,12%.



Rysunek 10-65 Rozkład wielkości porów dla poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ (A) oraz poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ (B)

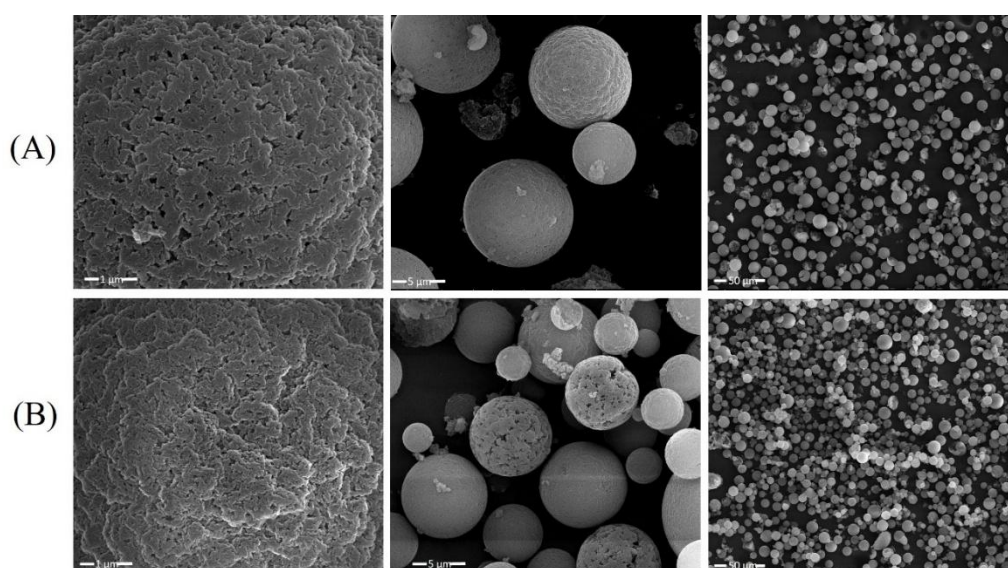
Struktura porowata mikrosfer została zbadana przy użyciu niskotemperaturowej metody adsorpcji-desorpcji azotu. Analiza wykazała, że po procesie funkcjonalizacji poli(GMA-co-TRIM)1/b grupami aminowymi następuje spadek powierzchni właściwej z 207 m²/g do 156 m²/g, natomiast po funkcjonalizacji poli(GMA-co-1,4DMB)1/a następuje spadek powierzchni właściwej z 156 do 112 m²/g. Redukcja tych wartości może być wynikiem częściowej reorganizacji struktury porowatej w wyniku chemicznej modyfikacji powierzchni. Rozkład wielkości porów przedstawia Rysunek 10-65, a parametry charakteryzujące porowatość próbek Tabela 10-16.

Tabela 10-16 Parametry charakteryzujące porowatość próbek: powierzchnia właściwa SBET, całkowita objętość porów V_p, średnica porów w maksimum PSD (PSD_{max})

Kopolimer	S _{BET} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	PSD _{max} [nm]
poli(GMA-co-TRIM)-NH ₂	156	0,56	3,8/31
poli(GMA-co-1,4DMB)-NH ₂	112	0,46	3,8/32

Pomimo zmniejszenia wartości powierzchni właściwej, objętość porów dla poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ pozostaje praktycznie niezmienną po procesie funkcjonalizacji i wynosi 0,56 cm³/g. W przypadku poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ zaobserwowano spadek

objętości porów z 0,68 do 0,46 cm³/g po modyfikacji. Analiza rozkładu wielkości porów dla poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ ujawniła ich bimodalny rozkład: pierwszy pik PSD zlokalizowany jest przy 3,8 nm, a drugi przy ok. 31 nm. Stałość położenia tych maksimów w porównaniu z materiałem wyjściowymi wskazuje, że rozkład porów nie uległ istotnym zmianom, co sugeruje zachowanie mezoporowatego i makroporowatego charakteru kopolimeru po modyfikacji chemicznej. Dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ również obserwuje się dwa charakterystyczne maksima na wykresie PSD zlokalizowane przy 3,8 oraz 32 nm, jednak w porównaniu z wyjściowym materiałem dodatkowo pojawia się szerokie pasmo w obszarze makroporów, co świadczy o częściowej reorganizacji struktury porowatej.



Rysunek 10-66 Zdjęcia SEM dla mikrosfer poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (A) oraz poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂

Morfologię cząstek zbadano za pomocą analizy SEM. Mikrografie SEM (Rysunek 10-66) pokazują, że cząstki kopolimerów zachowały mikrosferyczny kształt po modyfikacji chemicznej. Na ich powierzchni widoczne są duże pory, a powierzchnia nie jest gładka. Można zatem wnioskować, że funkcjonalizacja przeprowadzona z użyciem etano-1,2-diaminy nie niszczy morfologii mikrosfer oraz ich porowatej struktury, która powstała w procesie polimeryzacji.

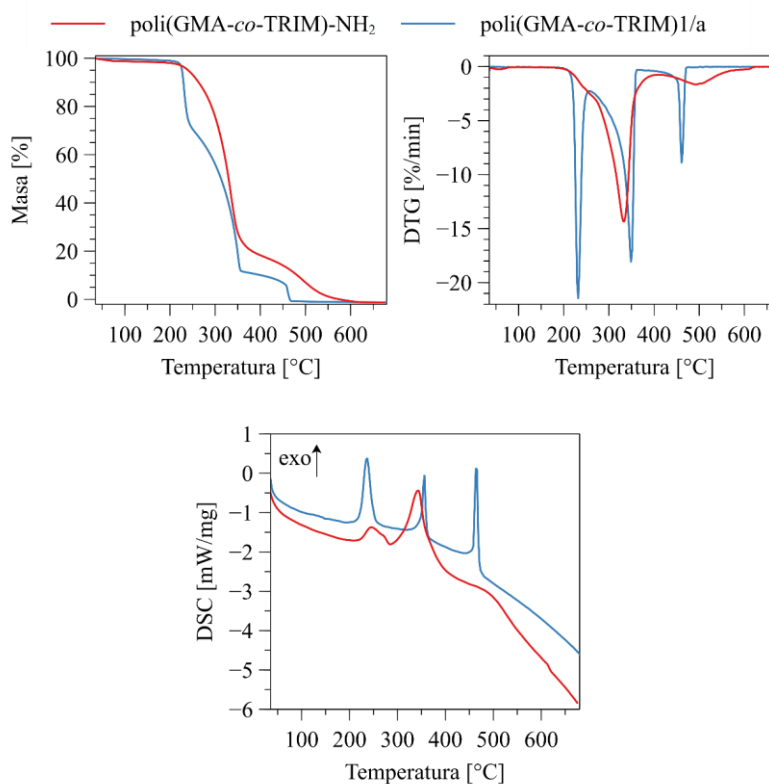
10.3.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów modyfikowanych grupami aminowymi

Właściwości termiczne mikrosfer modyfikowanych grupami aminowymi zbadano za w atmosferze utleniającej oraz obojętnej za pomocą analizy TG i DSC. Krzywe TG, DTG,

DSC otrzymane w powietrzu dla kopolimerów po funkcjonalizacji przedstawia Rysunek 10-67 i Rysunek 10-68. W Tabeli 10-17 zaprezentowano temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm).

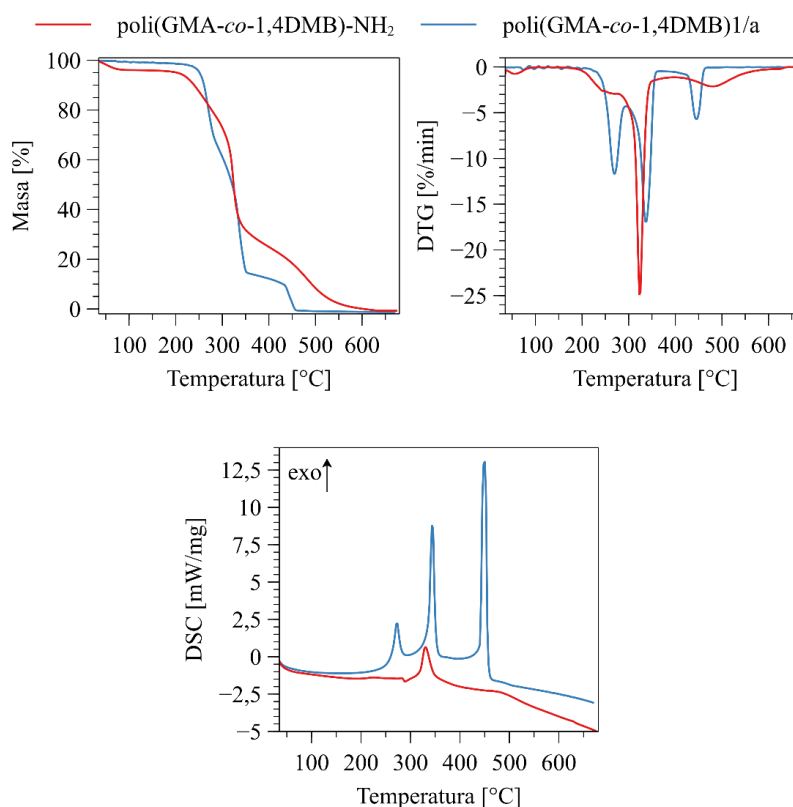
Tabela 10-17 Dane TG i DTG dla mikrosfer funkcjonalizowanych grupami aminowymi

Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]	$T_{\max 3}$ [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poli(GMA-co-TRIM)1/a	227	313	232	30,0	349	58,0	461	12,0
poli(GMA-co-TRIM)-NH ₂	240	330	-	-	333	81,0	493	19,0
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	253	327	263	29,0	342	58,0	442	13,0
poli(GMA-co-1,4DMB)-NH ₂	258	324	-	-	324	69,0	483	31,0
hel								
poli(GMA-co-TRIM)1/a	236	339	255	43,0	389	50,0	546	7,0
poli(GMA-co-TRIM)-NH ₂	242	310	-	-	310	72,0	483	28,0
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	254	346	271	33,5	377	51,0	553	15,5
poli(GMA-co-1,4DMB)-NH ₂	259	346	-	-	344	71,0	499	24,5



Rysunek 10-67 Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w powietrzu dla kopolimerów sieciowanych TRIM przed i po modyfikacji grupami – NH₂

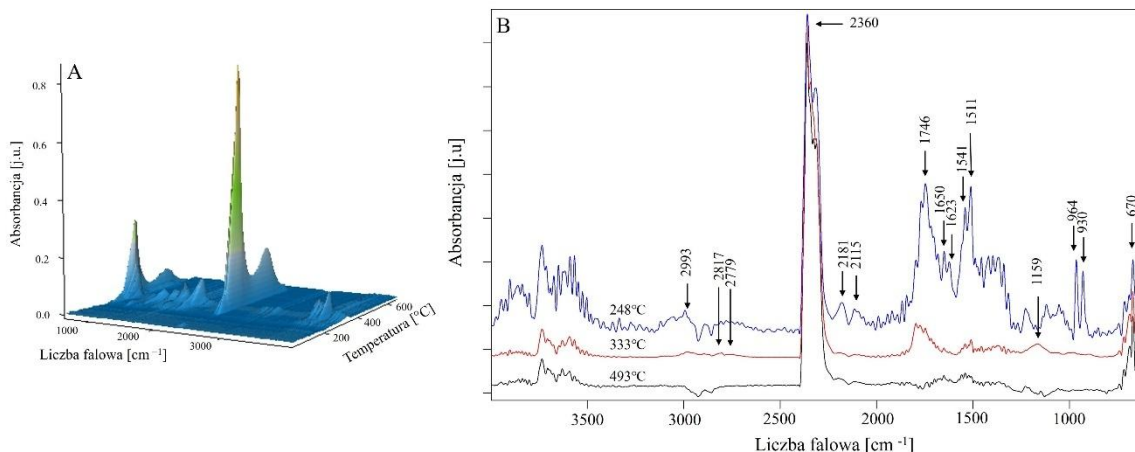
Z przebiegu krzywych TG i DTG otrzymanych w atmosferze utleniającej wynika, że po wprowadzeniu grup aminowych do struktury kopolimerów zmienia się ich odporność termiczna oraz profil degradacji termicznej. Niezależnie od zastosowanego monomeru sieciującego, po modyfikacji obserwuje się na krzywych DTG zanik wyraźnego dużego pik przy 232 i 263°C ($T_{\max 1}$), odpowiednio dla kopolimeru bazującego na TRIM i 1,4DMB. W ich miejscu pozostają niewielkie sygnały stanowiące ramiona pików głównych degradacji. Maksimum pierwszego etapu degradacji dla kopolimerów po funkcjonalizacji grupami aminowymi obserwuje się przy ok. 324 i 333°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem masy 69 i 81% (Δm_2). Drugi etap degradacji dla kopolimerów po funkcjonalizacji obserwuje się przy ok. 480 i 490°C ($T_{\max 3}$) z ubytkiem masy 19 i 31% (Δm_3).



Rysunek 10-68 Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w powietrzu dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB przed i po modyfikacji grupami –NH₂

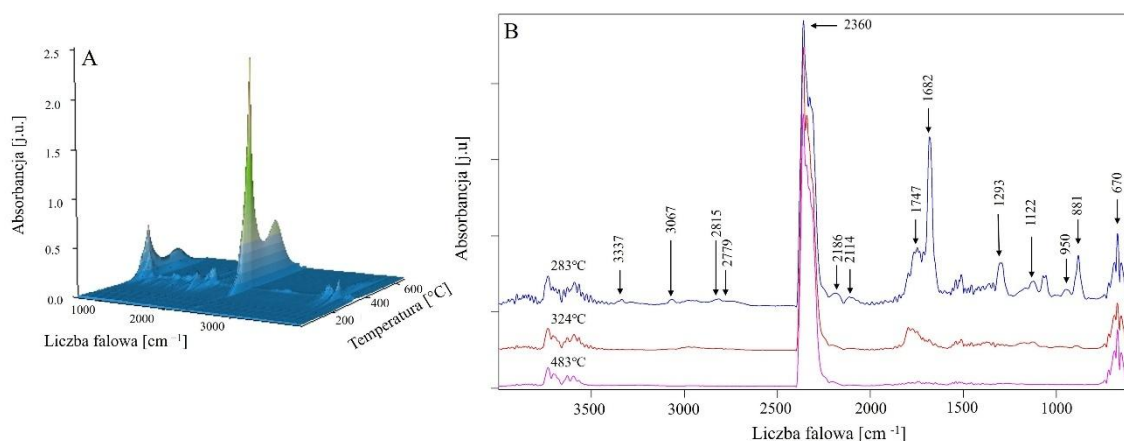
Na krzywych DSC kopolimerów poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ i poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ obserwuje się dwa egzotermiczne piki przy 246 i 333°C, które odpowiadają maksimum pierwszych pików na krzywych DTG. Pierwszy pik przy 246°C może być związany z rozkładem fragmentów polimerów zawierających grupy aminowe (co potwierdziła analiza FTIR gazowych produktów rozkładu). Drugi pik egzotermiczny można

przypisać rozkładowi segmentów polimerowych zawierających grupy boczne oraz częściowej degradacji wiązań estrowych. Trzeci pik odpowiada ostatniemu etapowi degradacji i jest związany z utlenianiem i degradacją depozytów utworzonych w poprzednich etapach.



Rysunek 10-69 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla kopolimeru sieciowanego TRIM po modyfikacji grupami -NH₂ przedstawia Rysunek 10-69. Na widmie zebranym w 248°C obserwuje się pasma absorpcji przy: 2993 cm⁻¹ związane z drganiami grup metylowych i metylenowych, 2817 i 2779 cm⁻¹ (drgania C-H w aldehydach), 2360-2326 oraz 670 cm⁻¹ (dwutlenek węgla), 2181 i 2115 cm⁻¹ (tlenek węgla), 1746 cm⁻¹ (drgania C=O), 1650, 1623, 1541 oraz 1511 cm⁻¹ (drgania deformacyjne N-H), 1159 cm⁻¹ (drgania C-O-C w estrach), 964 i 930 cm⁻¹ (drgania deformacyjne N-H w amoniaku [153]). Pojawienie się w widmie pasm charakterystycznych dla amoniaku wskazuje, że powstaje on w wyniku degradacji fragmentów kopolimeru posiadających końcowe grupy aminowe. Jednocześnie dochodzi również do rozpadu wiązań estrowych i procesów utleniania. W wyższych temperaturach obserwuje się pasma o niewielkiej intensywności związane z emisją fragmentów alifatycznymi. Ponadto głównie obserwuje się emisję wody, dwutlenku węgla oraz tlenku węgla będących produktami procesów utleniania.

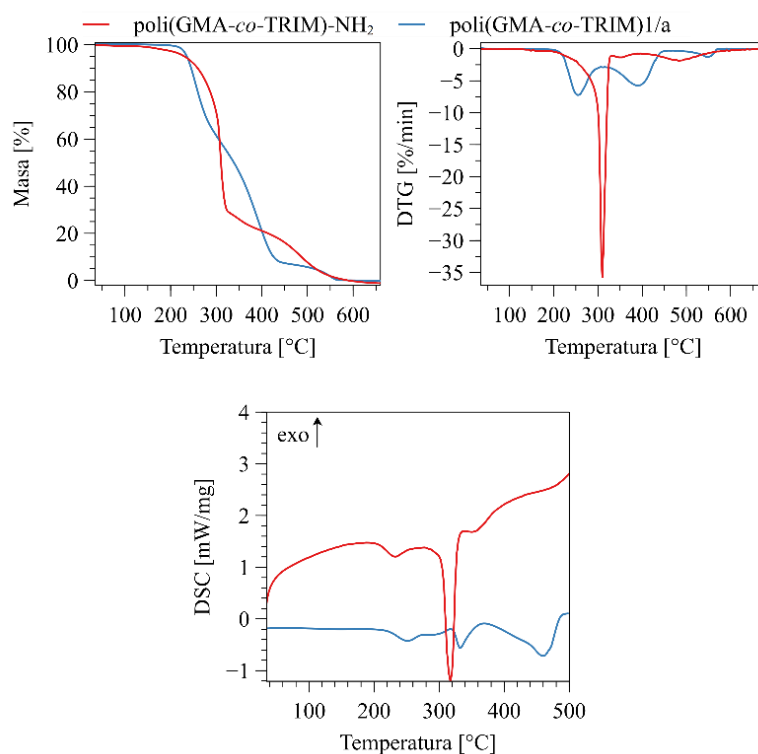


Rysunek 10-70 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (TGA) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

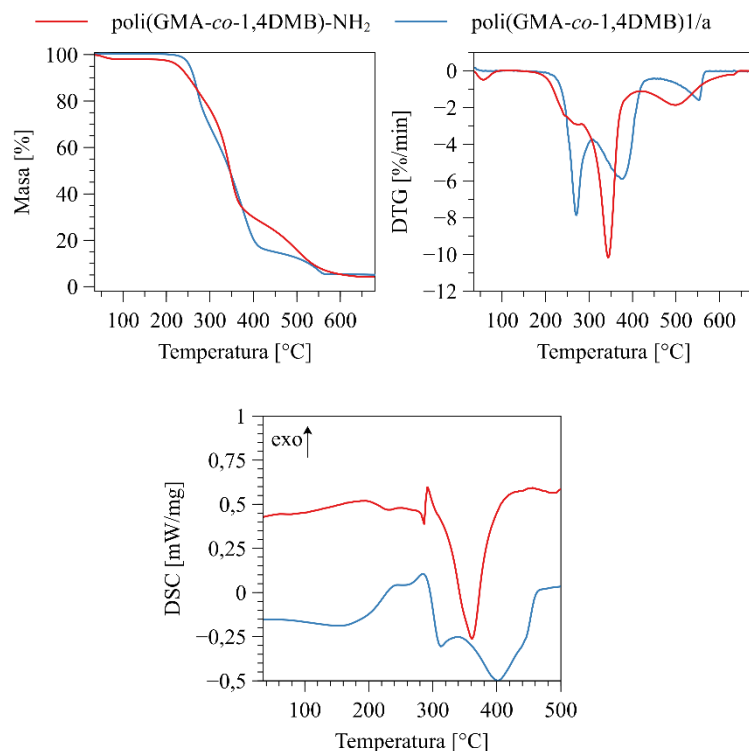
Dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma z maksimów emisji przedstawia Rysunek 10-70. Na widmie zebranym w 283°C obserwuje się pasma absorpcji związane z: drganiami rozciągającymi N-H (3337 cm⁻¹), drganiami rozciągającymi C=C w pierścieniu (3067 cm⁻¹), drganiami C-H w aldehydach (2815 i 2779 cm⁻¹), dwutlenkiem węgla (2360-2326 cm⁻¹), tlenkiem węgla (2186 i 2114 cm⁻¹), drganiami rozciągającymi C=O (1747 cm⁻¹) drganiami C=O w amidach (1682 cm⁻¹), drganiami deformacyjnymi C-H (1293 cm⁻¹), drganiami C-O w estrach (1122 cm⁻¹), drganiami deformacyjnymi -CH₂ w amoniaku (950 cm⁻¹ i 881 cm⁻¹). W przypadku kopolimeru sieciowanego 1,4DMB, inaczej niż w przypadku kopolimeru bazującego na TRIM, w gazowych produktach rozkładu zidentyfikowano substancje posiadające w strukturze ugrupowanie amidowe. Mogło ono powstać w wyniku ataku końcowej grupy aminowej na karbonyłowy atom węgla w grupie estrowej lub w wyniku β- rozszczepienia łańcucha węglowego inicjowanego przez rodniki alkoksylowe powstające w obecności tlenu [154].

Profil degradacji kopolimerów modyfikowanych grupami aminowymi w warunkach nieutleniających jest odmienny od profilu kopolimerów wyjściowych zawierających grupy oksiranowe. Analiza termiczna potwierdza, że modyfikacja poprawia stabilność termiczną kopolimerów. Wartość *T*_{5%} jest wyższa dla materiałów modyfikowanych, przy czym zarówno w atmosferze utleniającej, jak i obojętnej (hel), polimer sieciowany 1,4DMB cechuje się większą odpornością. Z krzywych TG oraz DTG (Rysunek 10-71 i Rysunek 10-72) widoczne jest, że degradacja materiałów modyfikowanych przebiega w dwóch

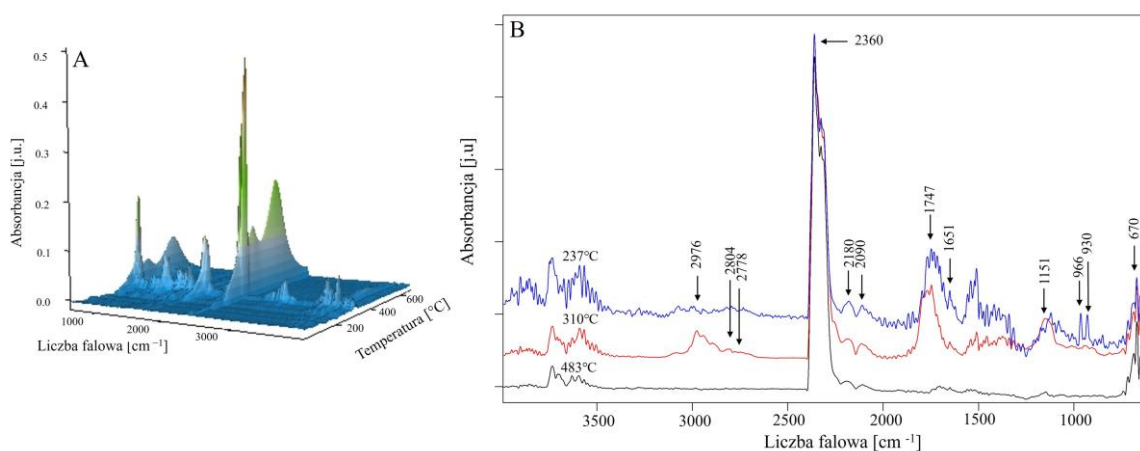
głównych etapach. Pierwsze maksimum rozkładu na krzywych DTG obserwuje się przy ok. 310 i 344°C ($T_{\max 2}$) z ubytkami masy 71 i 72% (Δm_2) dla odpowiednio materiału sieciowanego TRIM i 1,4DMB. W przypadku materiału bazującego na 1,4DMB obserwuje się dodatkowo ramię około 250°C poprzedzające główny pik rozkładu. Drugie maksimum rozkładu obserwuje się w 483 i 499°C ($T_{\max 3}$) z ubytkami masy 24,5 i 28,0% (Δm_3). Z krzywych DSC (Rysunek 10-71 i Rysunek 10-72) wynika, że każdy etap degradacji obu materiałów jest procesem endotermicznym.



Rysunek 10-71 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych TRIM przed i po modyfikacji grupami –NH₂ uzyskane w helu



Rysunek 10-72 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB przed i po modyfikacji grupami –NH₂ uzyskane w helu

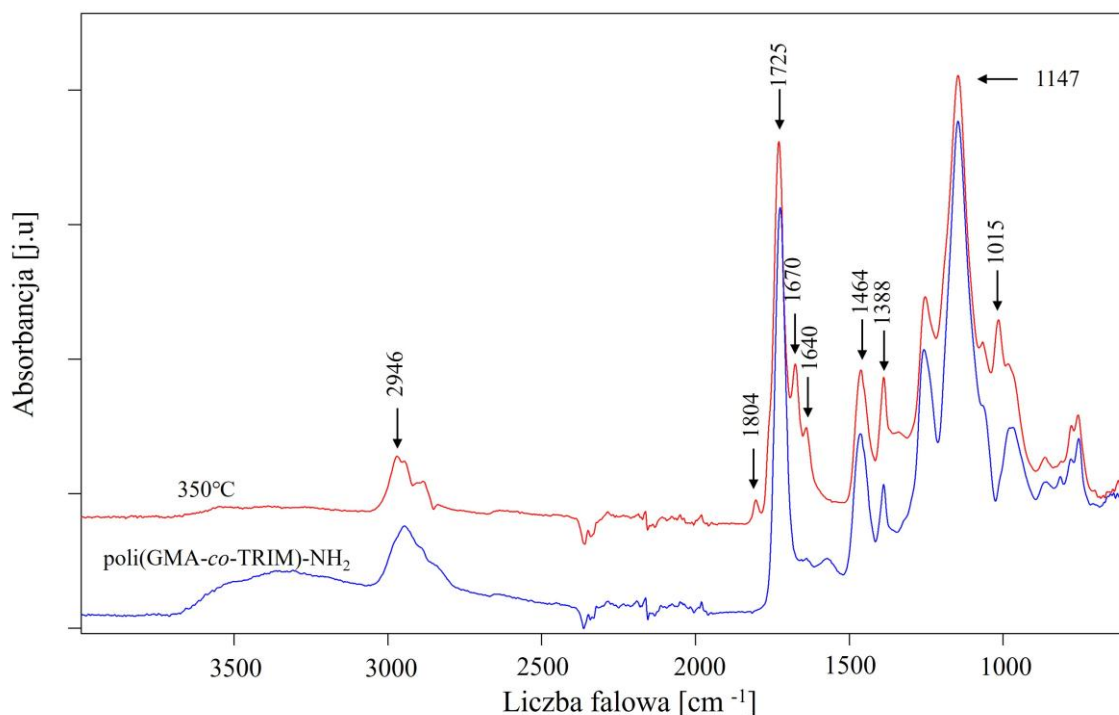


Rysunek 10-73 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

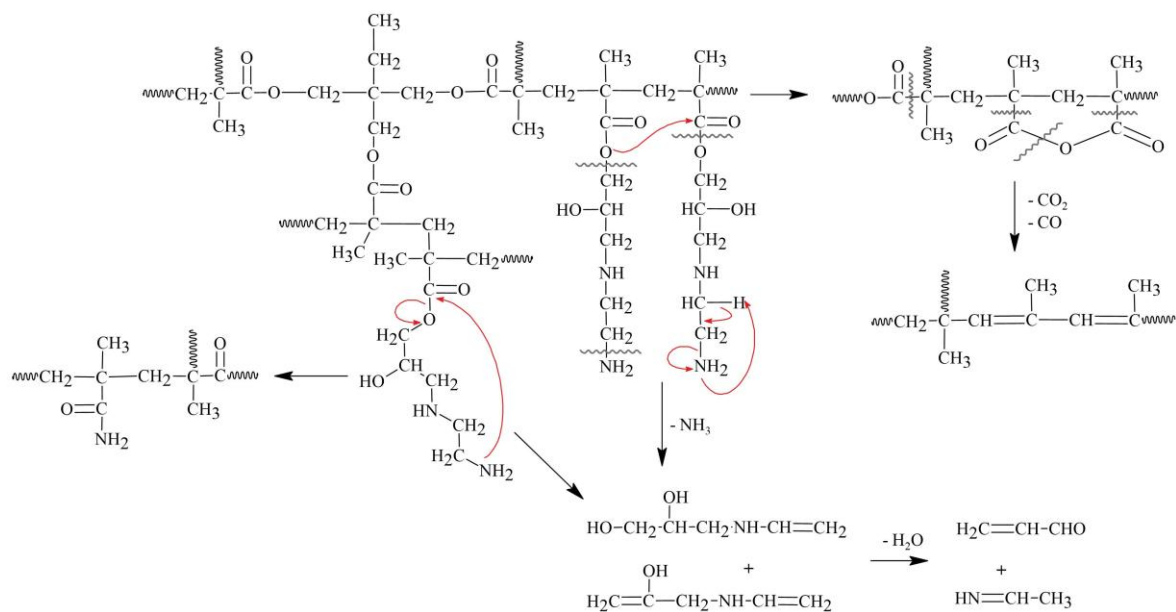
Na widmach 3D FITR oraz pojedynczych widmach wyekstrahowanych w maksimach emisji dla poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ (Rysunek 10-73) obserwuje się następujące pasma absorpcji: 2976-2944 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H), 2804-2778 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H w aldehydach), 2360-2326 oraz 670 cm⁻¹ (drgania symetryczne i zginające CO₂), 2180-2110 cm⁻¹ (drgania rozciągające w CO), 1651 cm⁻¹ (drgania rozciągające C=C), 1151 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-O w estrach), 966 cm⁻¹ i 930 cm⁻¹ (drgania deformacyjne

N-H w amoniaku). Do utworzenia amoniaku dochodzi najprawdopodobniej w wyniku rozpadu wiązań C-N i abstrakcji wodoru od atomu węgla alfa.

W celu potwierdzenia sposobu degradacji kopolimeru w atmosferze gazu obojętnego wykonano też analizę FTIR wstępnie ogrzanej do 350°C próbki kopolimeru (Rysunek 10-74). Proces wygrzewania w temperaturze 350°C spowodował istotne zmiany w widmie FTIR kopolimeru. Pojawiły się nowe pasma absorpcji przy: 1804 cm^{-1} oraz 1015 cm^{-1} (odpowiednio drgania rozciągające C=O oraz C-O w bezwodnikach kwasowych), a także przy 1670 cm^{-1} oraz 1640 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O – pasmo amidowe I). Zmiany te są skutkiem tworzenia się w strukturze kopolimeru nowych grup funkcyjnych – bezwodników kwasowych oraz amidów, prawdopodobnie pierwszorzędowych. Na Rysunku 10-75 pokazano możliwy schemat rozkładu poli(GMA-co-TRIM)-NH₂.



Rysunek 10-74 Widma FTIR poli(GMA-co-TRIM)-NH₂, przed ogrzaniem i wstępnie podgrzanych do 350°C

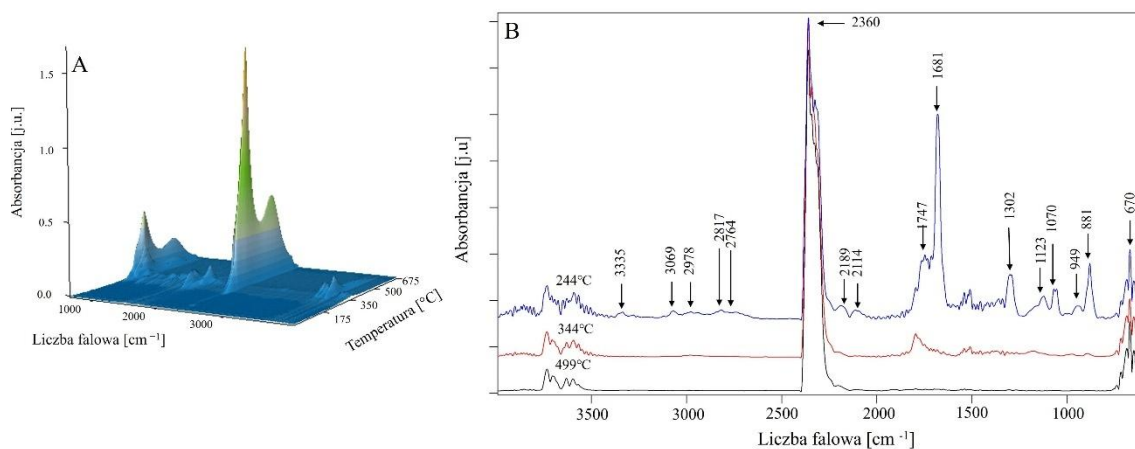


Rysunek 10-75 Prawdopodobny mechanizm rozkładu termicznego poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ w atmosferze gazu obojętnego

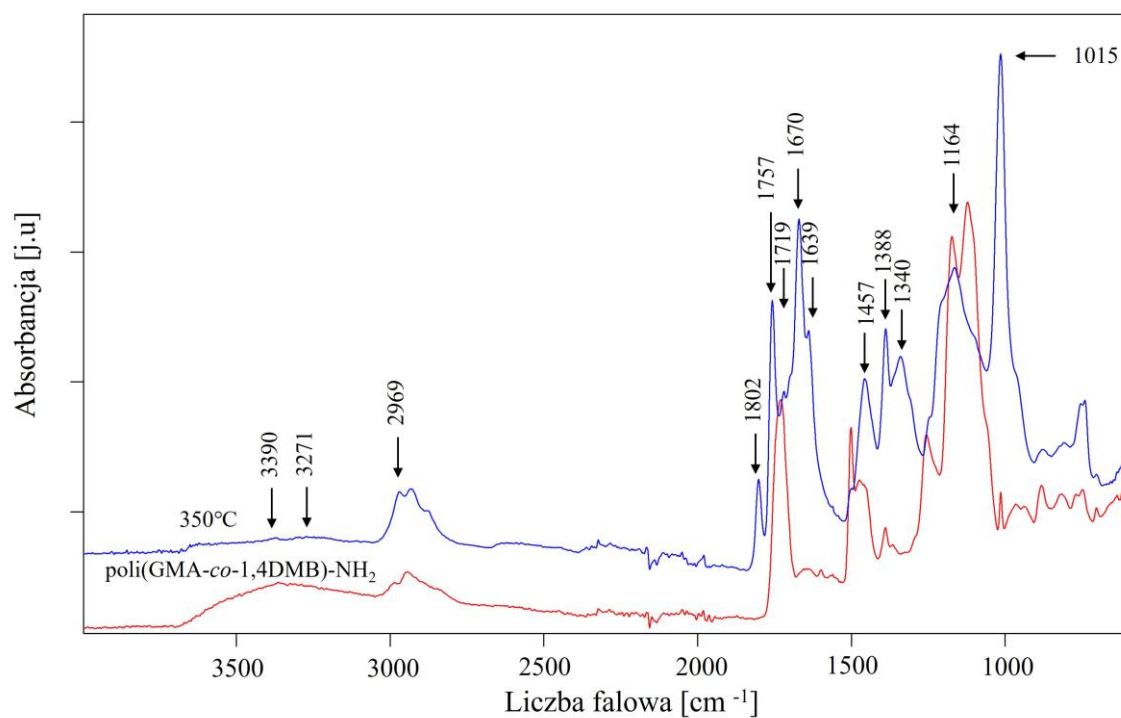
Dla polimeru poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ na widmach 3D FTIR i wyekstrahowane pojedynczych widmach gazowych produktów rozkładu (Rysunek 10-76) obserwuje się następujące pasma: 3335 cm⁻¹ (drgania rozciągające N-H w aminach), 3069 cm⁻¹ (drgania C=C w pierścieniu aromatycznym), 2978 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H), 2817-2764 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-H w aldehydach), 2360-2326 oraz 670 cm⁻¹ (drgania symetryczne i zginające CO₂), 2189-2114 cm⁻¹ (drgania rozciągające w CO), 1747 cm⁻¹ (drgania rozciągające C=O), 1681 cm⁻¹ (drgania rozciągające C=O w amidach), 1302 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-H), 1123, 1070 i 1056 cm⁻¹ (drgania deformacyjne C-O w estrach), 980 cm⁻¹ (drgania poza płaszczyznę =C-H), 949 i 881 cm⁻¹ (drgania deformacyjne =CH₂). Emisja amidów w warunkach pirolizy może być wynikiem ataku końcowych grup aminowych na ugrupowania estrowe i ich reorganizacji w ugrupowania amidowe. Za takim mechanizmem powstawania amidów przemawia też fakt, że w widmie gazowych produktów rozkładu nie obserwuje się pasm absorpcji charakterystycznych dla amoniaku.

Na widmie FTIR próbki kopolimeru podgrzanej do 350°C (Rysunek 10-77) pojawiają się pasma absorpcji przy 1082, 1757 i 1015 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O (kolejno asymetrycznych i symetrycznych) oraz C-O-C w bezwodnikach kwasowych; przy 1719 cm⁻¹ (C=O w estrach); przy 1670 i 1639 cm⁻¹ (pasma amidowe); przy 1340 cm⁻¹ (drgania C-N). Obecność tych pasm sugeruje, że w strukturze kopolimeru po ogrzaniu

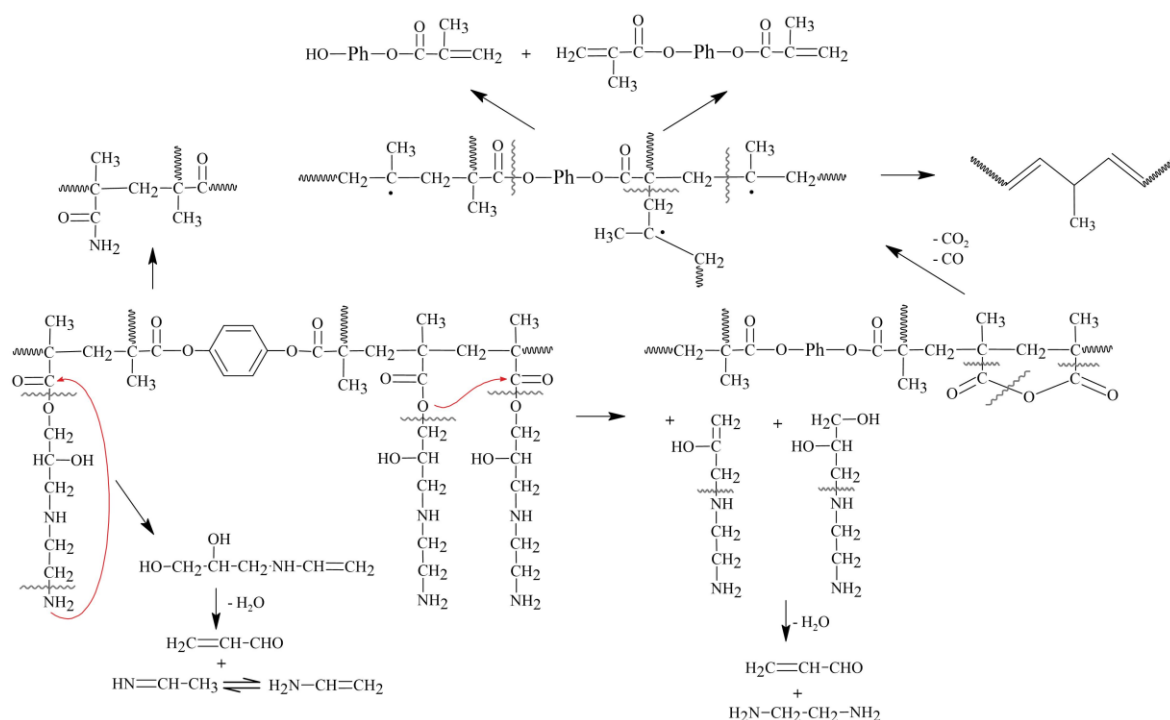
tworzą się ugrupowania amidowe oraz bezwodnikowe. Na Rysunku 10-78 przedstawiono możliwy schemat rozkładu termicznego kopolimeru w atmosferze gazu obojętnego.



Rysunek 10-76 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu



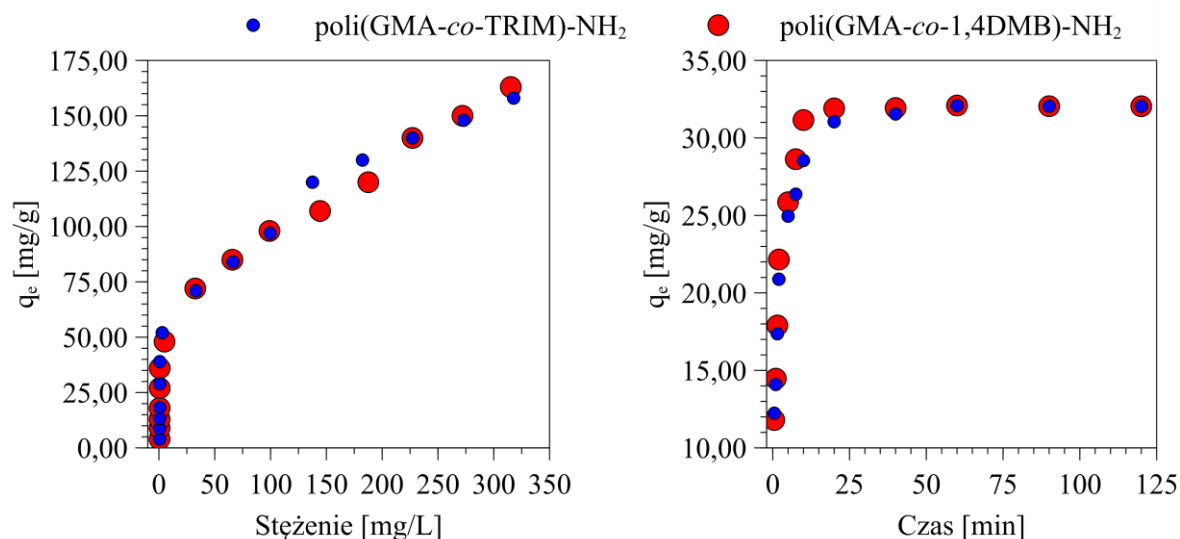
Rysunek 10-77 Widma FTIR poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂, przed ogrzaniem i wstępnie podgrzanych do 350 °C



Rysunek 10-78 Prawdopodobny mechanizm rozkładu termicznego poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ w atmosferze gazu obojętnego

10.3.2. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy aminowe do sorpcji IBU

Kopolimery poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ oraz poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ wykorzystano w charakterze sorbentów do usuwania ibuprofenu z roztworów wodnych. Badanie sorpcji przeprowadzono metodą statyczną z roztworów IBU o pH = 3. Wyznaczono eksperymentalne izoterm adsorpcji w zakresie stężeń od 2,5 mg/L do 400 mg/L (Rysunek 10-79). Rozpuszczalność IBU w wodzie wynosi 21 mg/L. W celu zwiększenia rozpuszczalności roztwór IBU przygotowano w wodzie z dodatkiem 10% metanolu. W takim roztworze możliwe było osiągnięcie maksymalnego stężenia 400 mg/L. Jednak okazało się ono niewystarczające, aby osiągnąć plateau na izotermie adsorpcji. Z tego względu nie można było przeprowadzić dopasowania modeli izoterm adsorpcji do danych eksperymentalnych. Na podstawie izoterm doświadczalnych określono maksymalne pojemności sorpcyjne q_e które wynoszą 150 mg/g i 183 mg/g odpowiednio dla poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ i poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂. W porównaniu z mikrosferami funkcjonalizowanymi grupami tiolowymi, mikrosfery z grupami -NH₂ wykazują wyraźnie większe pojemności sorpcyjne.



Rysunek 10-79 Wpływ równowagowego stężenia IBU (z lewej) i czasu adsorpcji (z prawej) na q_e dla mikrosfer poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ oraz poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂

Wpływ czasu kontaktu na usuwanie IBU (20 mg/L) z roztworu o pH = 3 na polimerach badano w temperaturze pokojowej. Rysunek 10-79 przedstawia zależność pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu roztworu IBU z sorbentem. Kinetykę sorpcji badano w zakresie czasów od 0,5 do 120 minut. Na początku ilość zaadsorbowanej substancji zwiększała się szybko, po 10 minutach q_e osiągnęło wartość 31 mg/g. Po tym czasie tempo sorpcji wyraźnie zmalało, a wartości q_e stabilizowały się, co wskazuje na osiągnięcie stanu równowagi w czasie od ok. 10 do 20 minut.

Do opisu kinetyki adsorpcji wykorzystano równania: PFO i PSO. W oparciu o Równania 9 i 10 wyznaczono wartości parametrów k_1 , k_2 , $q_{\max}$ oraz współczynnik determinacji R^2 dla danych eksperymentalnych (Tabela 10-18).

Na podstawie parametrów kinetycznych dla sorpcji IBU na polimerach modyfikowanych -NH₂, model PSO ze współczynnikami determinacji bliskimi jedności zapewnia najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych. Potwierdza to również analiza błędów SSE (Równanie 12), co wskazuje na chemiczną naturę procesu adsorpcji IBU. W celu wyjaśnienia dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej zastosowano model IPD (Równanie 11). W pierwszym etapie dochodzi do szybkiej dyfuzji na powierzchni kopolimerów, o czym świadczą wysokie wartości k_{i1} . W drugim etapie dochodzi do spowolnienia szybkości reakcji. Ponadto dla kopolimerów funkcjonalizowanych grupami -NH₂ dyfuzja wewnątrz porów zachodzi szybciej w porównaniu do kopolimerów funkcjonalizowanych -SH.

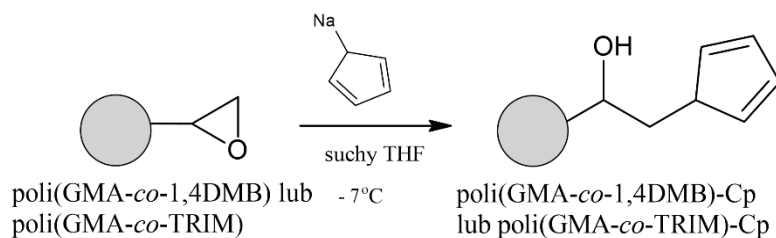
Tabela 10-18 Parametry kinetyczne sorpcji IBU na badanych kopolimerach

		poli(GMA-co-TRIM)-NH₂	poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂
PFO	$q_{exp} [mg/g]$	32,09	32,09
	k_1	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,901	0,718
	$q_{max1} [mg/g]$	0,950	0,951
	SSE	0,564	2,775
PSO	k_2	$2,59 \cdot 10^{-1}$	$3,65 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,999	0,999
	$q_{max2} [mg/g]$	32,46	32,37
	SSE	0,001	0,0013
IPD	$k_{i1} [mg/g \cdot min^{-1/2}]$	12,165	14,413
	$C_1 [mg/g]$	2,927	0,9217
	R^2_1	0,948	0,960
	SSE	2,273	2,399
	$k_{i2} [mg/g \cdot min^{-1/2}]$	3,844	5,719
	$C_2 [mg/g]$	16,195	13,033
	R^2_2	0,971	0,999
	SSE	0,189	0,0068
	$k_{i3} [mg/g \cdot min^{-1/2}]$	0,155	0,024
	$C_3 [mg/g]$	30,546	31,816
	R^2_3	0,760	0,786
	SSE	0,235	0,0125

10.4.Charakterystyka mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych cyklopentadienylem sodu

Jednym z zamierzonych sposobów funkcjonalizacji powierzchni mikrosfer łańcuchami polimerów liniowych było podejście oparte na heteroatomowej reakcji Dielsa-Aldera. Żeby możliwe było jej przeprowadzenie, do struktury mikrosfer wyjściowych należało w pierwszej kolejności wprowadzić ugrupowania mogące pełnić rolę dienu w reakcji HDA. W tym celu zdecydowano się na reakcję mikrosfer wyjściowych posiadających grupy oksiranowe z cyklopentadienylem sodu (Cp). Reakcję prowadzono w bezwodnym THF, według mechanizmu nukleofilowego otwierania pierścienia oksiranowego przez anion cyklopentadienylowy (Rysunek 10-80). Procedura wymagała zachowania bezwodnego środowiska ze względu na wrażliwość Cp na wodę. Z tego powodu

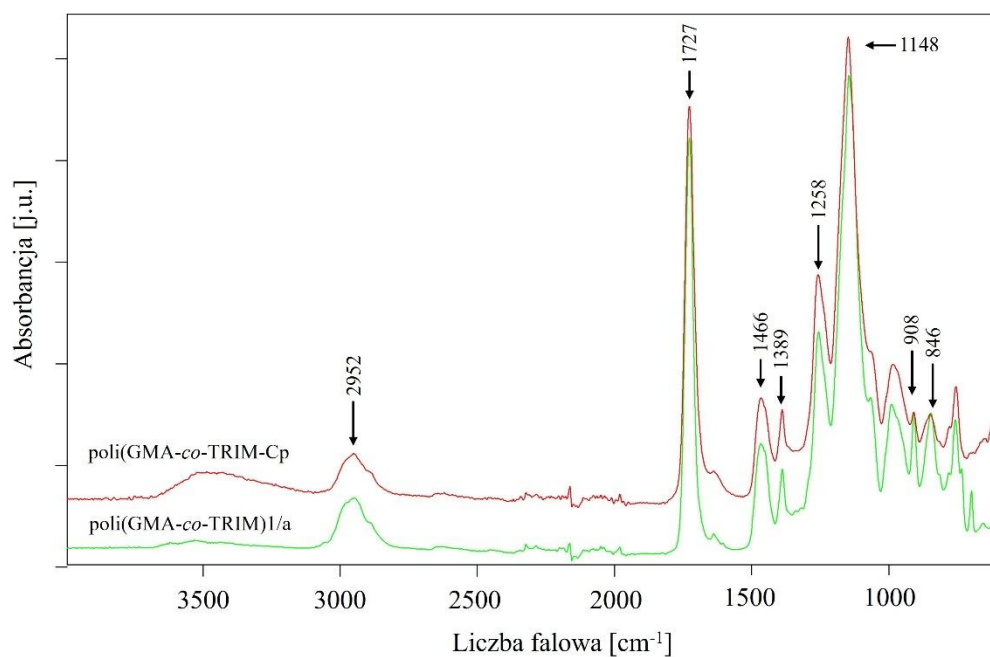
mikrosfery, które chłoną wilgoć z powietrza, przed reakcją suszono w suszarce próżniowej i bezpośrednio po suszeniu wykorzystano w reakcji.



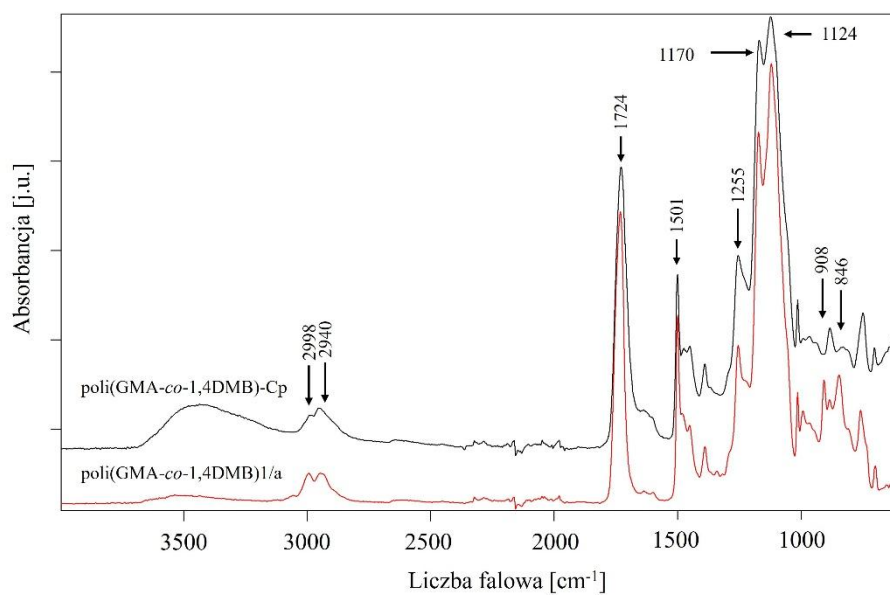
Rysunek 10-80 Schemat funkcjonalizacji mikrosfer polimerowych za pomocą cyklopentadienylu sodu

Strukturę chemiczną mikrosfer po funkcjonalizacji Cp potwierdzono za pomocą analizy FTIR (Rysunek 10-81 i Rysunek 10-82). Na widmie po funkcjonalizacji dla polimeru sieciowanego TRIM obserwuje się pasma charakterystyczne dla kopolimeru wyjściowego przy: 2952 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H), 1727 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O), 1466 i 1389 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-H), 1258 cm^{-1} (drgania deformacyjne =C-H), 1148 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-O w estrach), co świadczy o zachowaniu usieciowanej struktury po procesie funkcjonalizacji. Ponadto obserwuje się nowe pasma w obszarze $3450\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ związane z pojawieniem się grup -OH w strukturze funkcjonalizowanego kopolimeru. Obserwowane znaczne zmniejszenie intensywności pasm związanych z drganiem pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm^{-1} wskazuje, że proces jego otwierania nie przebiegł całkowicie.

Na widmie dla polimeru sieciowanego 1,4DMB po procesie funkcjonalizacji również obserwuje się pasma charakterystyczne dla kopolimeru wyjściowego przy: 2998 i 2940 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H), 1724 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O), 1501 cm^{-1} (C=C w pierścieniu aromatycznym), 1255 cm^{-1} (drgania deformacyjne =C-H), 1170 i 1124 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-O-C w estrach). Ponadto widoczne są pasma związane z drganiami grup -OH przy $3600\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ oraz nie obserwuje się pasm pochodzących od pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm^{-1} . Zmiana wyglądu pasm przy około 2900 cm^{-1} w widmie kopolimeru funkcjonalizowanego Cp, w porównaniu z widmem wyjściowego materiału, oraz pojawienie się słabo zarysowanych pasm w okolicy 1630 cm^{-1} świadczy o obecności ugrupowań Cp w strukturze funkcjonalizowanego kopolimeru.



Rysunek 10-81 Widma FTIR dla poli(GMA-co-TRIM) przed i po funkcjonalizacji Cp



Rysunek 10-82 Widma FTIR dla poli(GMA-co-1,4DMB) przed i po funkcjonalizacji Cp

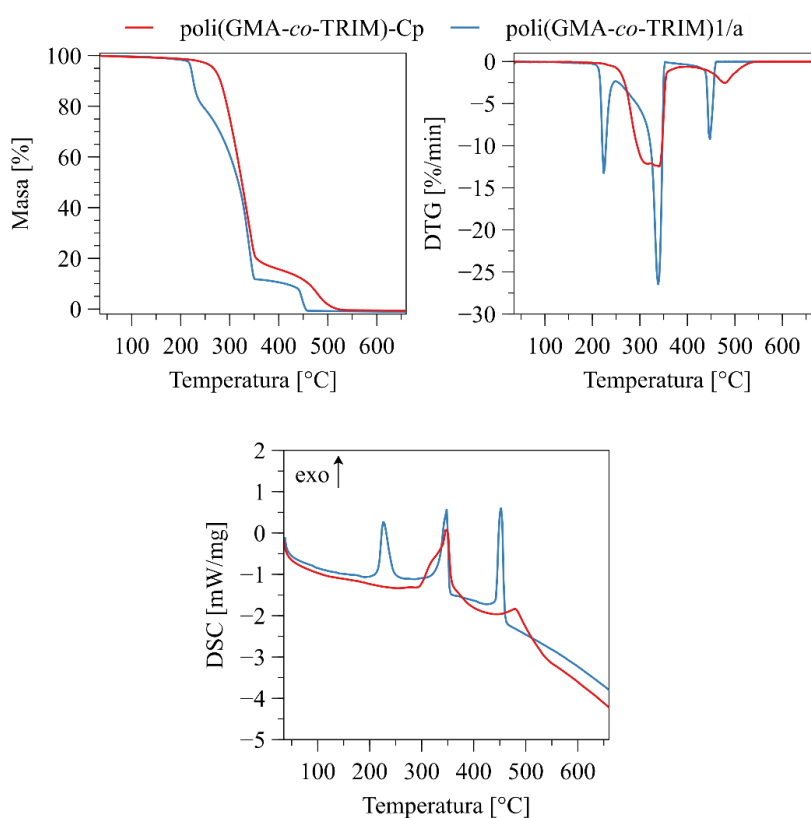
10.4.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów funkcjonalizowanych Cp

Właściwości termiczne zmodyfikowanych ugrupowaniami Cp kopolimerów zbadano za pomocą analizy TG i DSC w atmosferze utleniającej. Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów po funkcjonalizacji przedstawia Rysunek 10-83 i Rysunek 10-84. Tabela

10-19 przedstawia temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm).

Tabela 10-19 Dane TG i DTG dla otrzymanych mikrosfer funkcjonalizowanych Cp

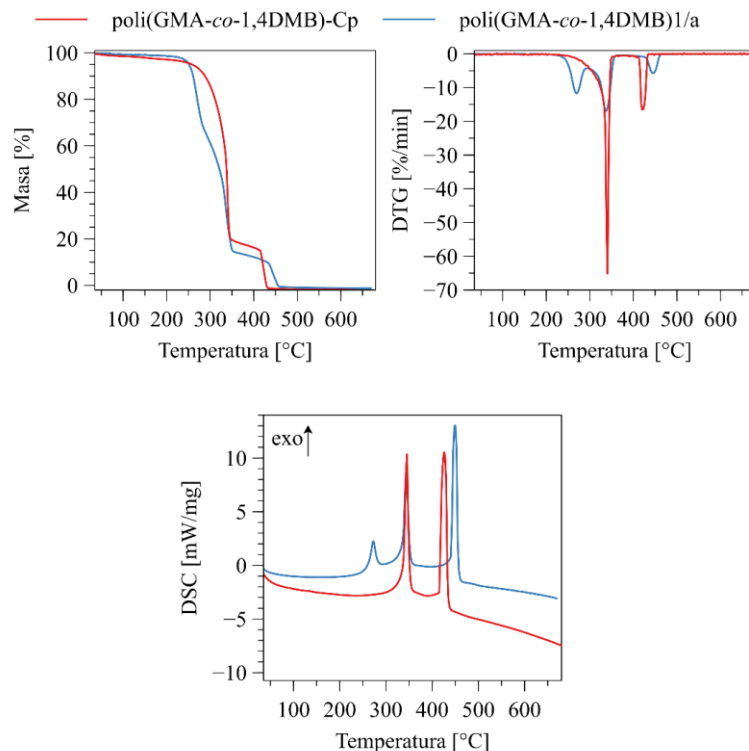
Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]	$T_{\max 3}$ [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poli(GMA-co-TRIM)1/a	227	313	232	30,0	349	58,0	461	12,0
poli(GMA-co-TRIM)-Cp	267	325	-	-	341	81,5	479	18,5
poli(GMA-co-1,4DMB)1/a	253	327	263	29,0	342	58,0	442	13,0
poli(GMA-co-1,4DMB)-Cp	258	338	-	-	340	81,0	420	19,0



Rysunek 10-83 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych TRIM przed i po modyfikacji Cp uzyskane w powietrzu syntetycznym

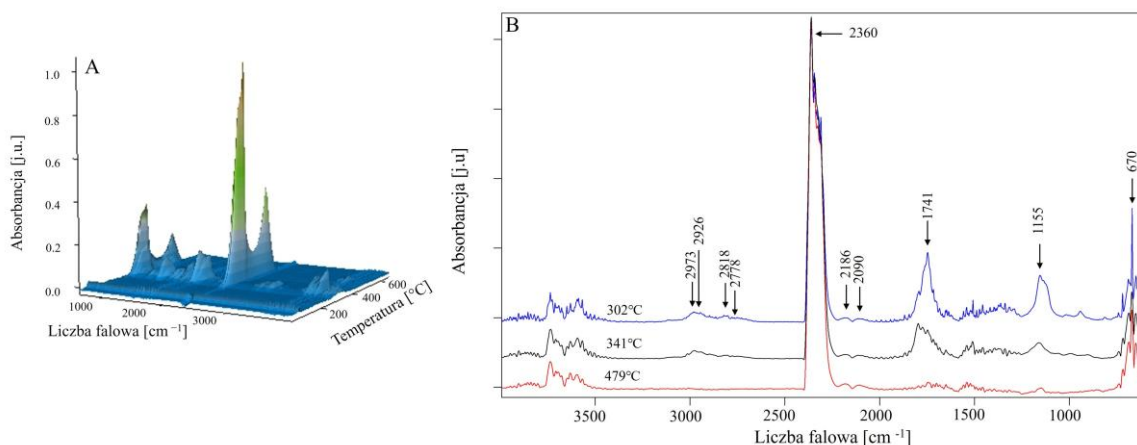
Analiza krzywych TG oraz DTG ujawnia, że po chemicznej modyfikacji powierzchni kopolimerów przy użyciu Cp proces degradacji termicznej przebiega dwuetapowo, niezależnie od rodzaju zastosowanego monomeru sieciującego. Dla każdego kopolimeru zanika etap degradacji obserwowany jako pierwszy w wyjściowych materiałach przy około 250°C, związany z degradacją fragmentów sieci pochodzących od GMA. Pierwszy etap degradacji dla kopolimerów po funkcjonalizacji obserwuje się przy ok. 340°C ($T_{\max 2}$).

z ubytkiem masy ok. 81% (Δm_2). Drugi etap degradacji ma miejsce przy ok. 420 i 480°C ($T_{\max 3}$) z ubytkiem masy ok. 19% (Δm_3).



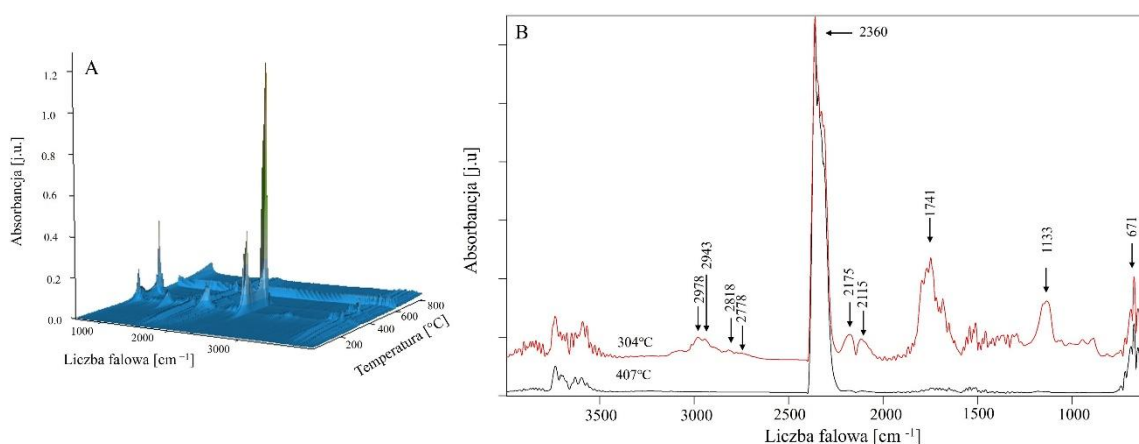
Rysunek 10-84 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB przed i po modyfikacji Cp uzyskane w powietrzu syntetycznym

Na krzywych DSC dla kopolimerów po funkcjonalizacji obserwuje się dwa egzotermiczne piki, których maksima temperaturowe pokrywają się z pikami na krzywych DTG. Co ciekawe, w porównaniu z kopolimerami modyfikowanymi grupami tiolowymi i aminowymi, krzywe DSC kopolimerów zawierających ugrupowania Cp nie pokazują sygnału w okolicy 250°C. Wynika to z faktu, że w podwyższonej temperaturze ugrupowanie Cp nie bierze udziału w reakcji z grupami estrowymi sieci polimerowych.



Rysunek 10-85 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-TRIM)-Cp (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla kopolimerów sieciowanych TRIM po modyfikacji z Cp przedstawia Rysunek 10-85. Na widmie zebranym w 302°C przed $T_{\max 2}$ obserwuje się pasma przy: 2993 cm^{-1} , związane z drganiami grup metylowych i metylenowych, 2818 i 2778 cm^{-1} (drgania C-H w aldehydach), 2360-2326 oraz 670 cm^{-1} (dwutlenek węgla), 2186 i 2090 cm^{-1} (tlenek węgla), 1741 cm^{-1} (drgania C=O), 1155 cm^{-1} (drgania C-O w estrach). W wyższych temperaturach obserwuje się pasma o niewielkiej intensywności związane z emisją fragmentów alifatycznymi. Ponadto głównie obserwuje się emisję wody, dwutlenku węgla oraz tlenku węgla jako głównych produktów utleniania pozostałości wytworzonej w pierwszym etapie.

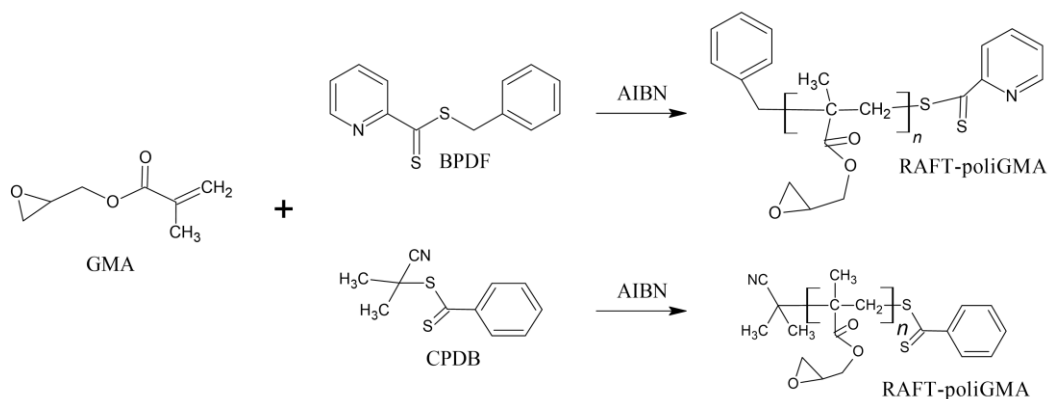


Rysunek 10-86 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poli(GMA-*co*-1,4DMB)-Cp (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w warunkach powietrza syntetycznego

Dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji przedstawia Rysunek 10-86. Na widmie zebranym w 304°C obserwuje się pasma związane z: drganiami rozciągającymi C-H (2978 i 2778 cm^{-1}), drganiami C-H w aldehydach (2818 i 2778 cm^{-1}), dwutlenkiem węgla (2360-2326 oraz 670 cm^{-1}), tlenkiem węgla (2175 i 2115 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C=O (1741 cm^{-1}), drganiami C-O w estrach (1133 cm^{-1}).

10.5. Charakterystyka poliGMA otrzymanych za pomocą polimeryzacji RAFT

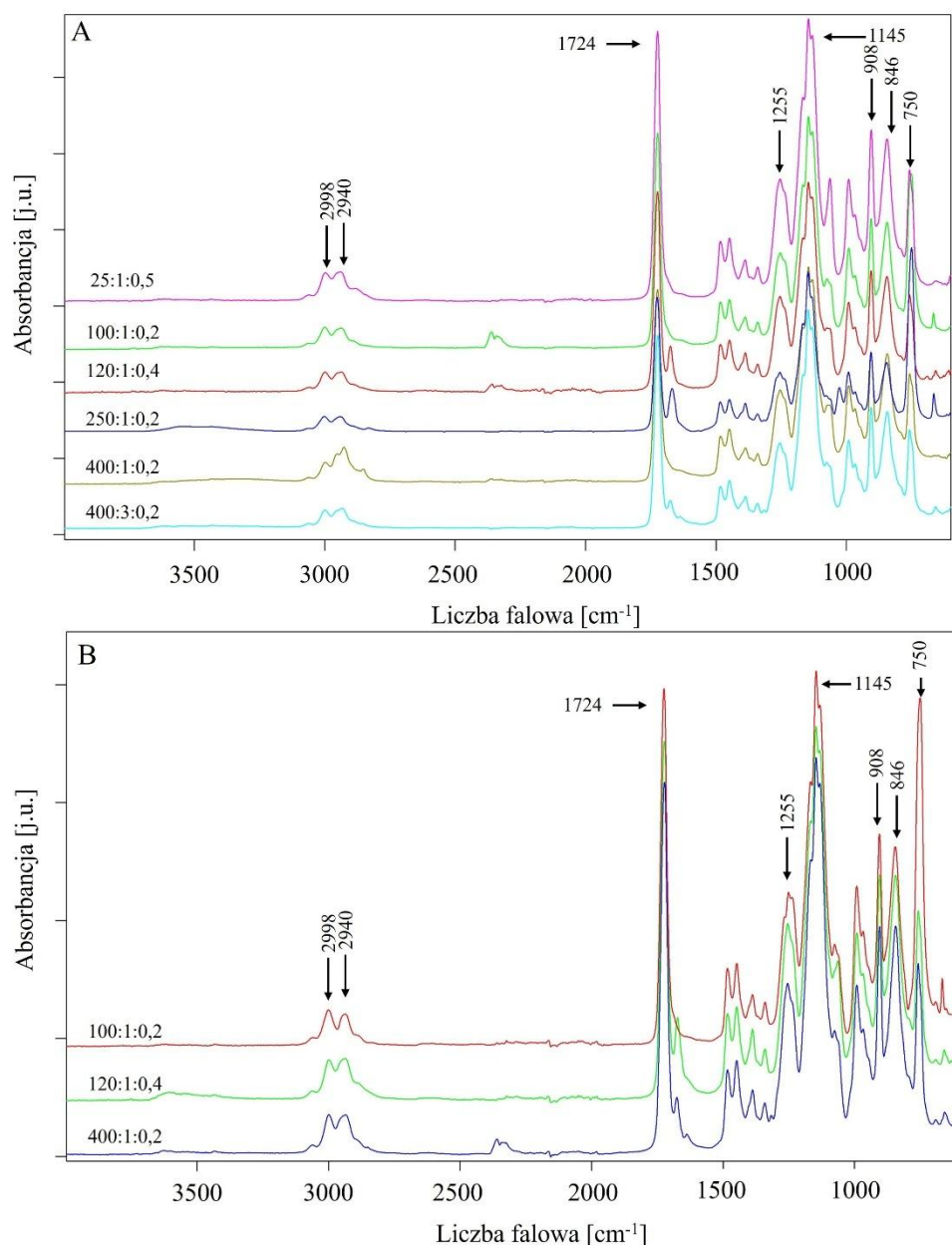
Niezbędny do reakcji szczepienia do powierzchni mikrosfer kopolimerowych polymer liniowy poliGMA otrzymano w wyniku polimeryzacji RAFT metodą roztworowo-strącaniową w środowisku THF (Rysunek 10-87). W celu kontrolowania średnich mas molowych polimeru zastosowano do syntezy dwa przenośniki aktywności łańcucha (CTA): komercyjnie dostępny CPDB oraz BPDF, który został otrzymany zgodnie z opisaną wcześniej procedurą. BPDF został wybrany również dlatego, że w jego strukturze znajduje się wiązanie C=S, które może pełnić rolę dienofila w reakcji HDA. Polimeryzacje RAFT przeprowadzono, zmieniając stosunek molowy monomeru do inicjatora i CTA, tak aby otrzymać poliGMA o małym współczynniku polidispersyjności masy oraz niezbyt wysokich średnich masach molowych, mieszczących się w zakresie 5000-10000 Da. Postęp reakcji polimeryzacji śledzono za pomocą analizy ^1H NMR.



Rysunek 10-87 Schemat syntezy polimeru RAFT

Strukturę chemiczną poliGMA potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR/ATR. Na widmach FTIR (Rysunek 10-88) polymerów liniowych obserwuje się pasma związane z: drganiami rozciągającymi grup metylowych i metylenowych (2998 i 2940 cm^{-1}),

drzganiami rozciągajcymi C=O (1724 cm^{-1}), drzganiami deformacyjnymi C-H (1255 cm^{-1}), drzganiami C-O-C w estrach (1145 cm^{-1}), drzganiami w pierścieniu oksiranowym (908 , 846 oraz 750 cm^{-1}). Ponadto, na widmach niekt3rych polimer3w, zar3wno tych otrzymanych z BPDF jak i CPDB, obecne s3 pasma przy 1638 cm^{-1} b3d3ce efektem drzga3 nieprzereagowanych wi3za3 C=C. Na widmach nie obserwuje si3 pasm pochodz3cych od przen3s3nik3w 33ncucha.



Rysunek 10-88 Widma FITR/ATR dla poliGMA (BPDF) (A) oraz poliGMA (CPDB) (B)

Tabela 10-20 Wagowo i liczbowo średnie masy molowe dla poliGMA otrzymanego z różnymi CTA

	Stosunek GMA:CTA:AIBN	M_n	M_w	M_w/M_n
poliGMA (BPDF)	25:1:0,5	40 900	55 500	1,36
	100:1:0,2	75 700	96 300	1,27
	120:1:0,4	110 700	135 500	1,22
	250:1:0,2	201 500	258 600	1,28
	400:1:0,2	252 800	331 600	1,31
	400:3:0,2	272 500	367 500	1,35
poliGMA (CPDB)	100:1:0,2	5 700	6 200	1,08
	120:1:0,4	7 800	8 500	1,09
	400:1:0,2	14 800	26 200	1,78

W Tabeli 10-20 przedstawiono wartości średnich mas molowych wyznaczone dla otrzymanych polimerów. Dla poliGMA z BPDF liczbowo średnie masy molowe wynoszą od 55 000 do 332 000 Da przy wartościach M_w/M_n wynoszących 1,22 – 1,36. Tak duże średnie masy molowe polimerów są niekorzystne do procesu szczepienia do powierzchni mikrosfer. Zmiany w składzie mieszaniny reakcyjnej poddanej polimeryzacji nie pozwoliły na otrzymanie polimerów o niskiej wartości M_w , co sugeruje, że BPDF nie jest skutecznym CTA do polimeryzacji GMA. Dla poliGMA z CPDB udało się uzyskać dużo mniejsze liczbowo średnie masy molowe od 6 100 do 26 300 przy wartościach M_w/M_n wynoszących 1,075 – 1,77. Najniższy wskaźnik polidispersyjności uzyskano dla poliGMA z CPDB w stosunku 100:1:0,2, dlatego do reakcji szczepienia wykorzystano ten polimer.

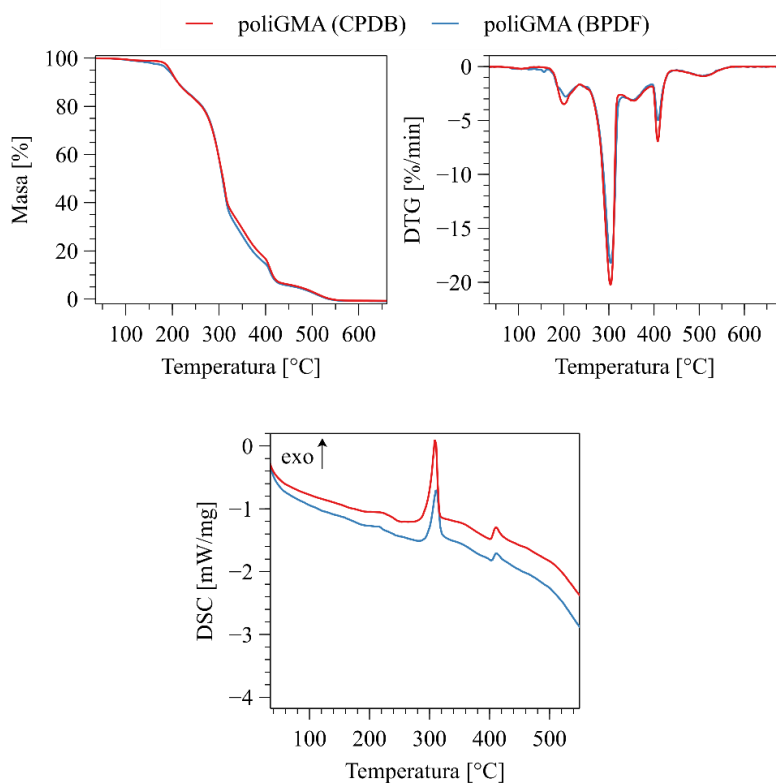
10.5.1. Badanie właściwości termicznych poliGMA z różnymi CTA

Zbadano właściwości termiczne polimerów poliGMA otrzymanych przy udziale CPDB i BPDF (w stosunku molowym 100:1:0,2) w atmosferze utleniającej i obojętnej. Krzywe TG, DTG i DSC otrzymane w syntetycznym powietrzu przedstawia Rysunek 10-89. Temperatury 5%, 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$) i maksymalne temperatury (T_{max}) z odpowiadającymi im ubytkami masy (Δm) podano w Tabeli 10-21. Na podstawie krzywych DTG można stwierdzić, że poliGMA, niezależnie od użytego CTA, wykazuje trzyetapową degradację. Egzotermiczny charakter każdego z tych etapów potwierdzają krzywe DSC. Pierwsze maksimum obserwuje się przy 201-204°C (T_{max1}) z ubytkiem masy 50,0-55,0% (Δm_1), drugie maksimum przy 304°C (T_{max2}) z ubytkiem masy 14,5-15% (Δm_2). Ostatnie maksimum obserwuje się przy 408-409°C z ubytkiem 30,0-35,5% (Δm_3). Analiza

krzywych TG i DTG wykazuje, że przebieg termicznego rozkładu obu polimerów jest bardzo podobny, co pozwala przypuszczać, iż rozkładają się one według analogicznego mechanizmu w atmosferze utleniającej. Stabilność termiczna poliGMA z CPDB jest o 5°C wyższa od stabilności poliGMA z BPDF, o czym świadczy wartość $T_{5\%}$.

Tabela 10-21 Dane TG i DTG dla poliGMA otrzymanego z różnymi CTA

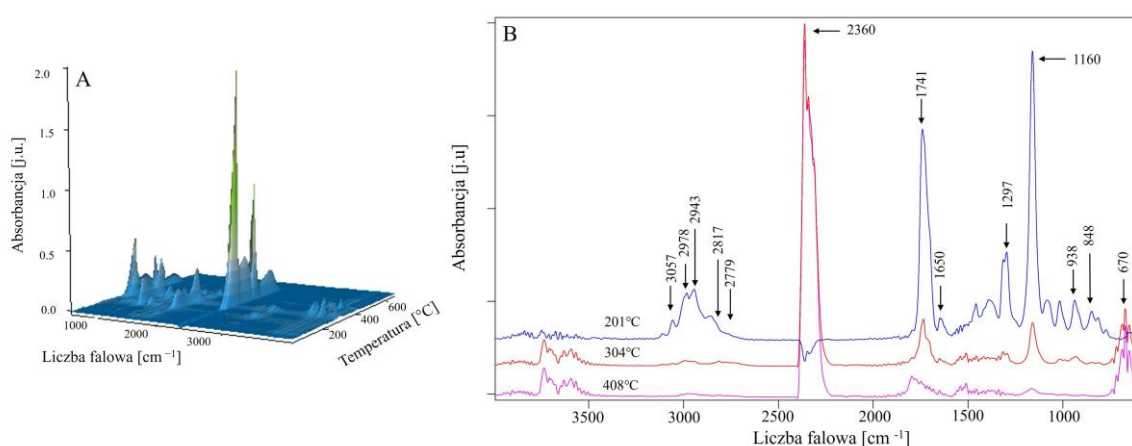
Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]	$T_{\max 3}$ [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poliGMA z BPDF	191	308	204	15,0	304	55,0	409	30,0
poliGMA z CPDB	196	309	201	14,5	304	50,0	408	35,5
hel								
poliGMA z BPDF	180	322	195	20,0	322	50,0	413	30,0
poliGMA z CPDB	196	318	202	18,0	304	41,0	407	41,0



Rysunek 10-89 Krzywe TG, DTG i DSC dla poliGMA z różnymi CTA w uzyskane powietrzu syntetycznym

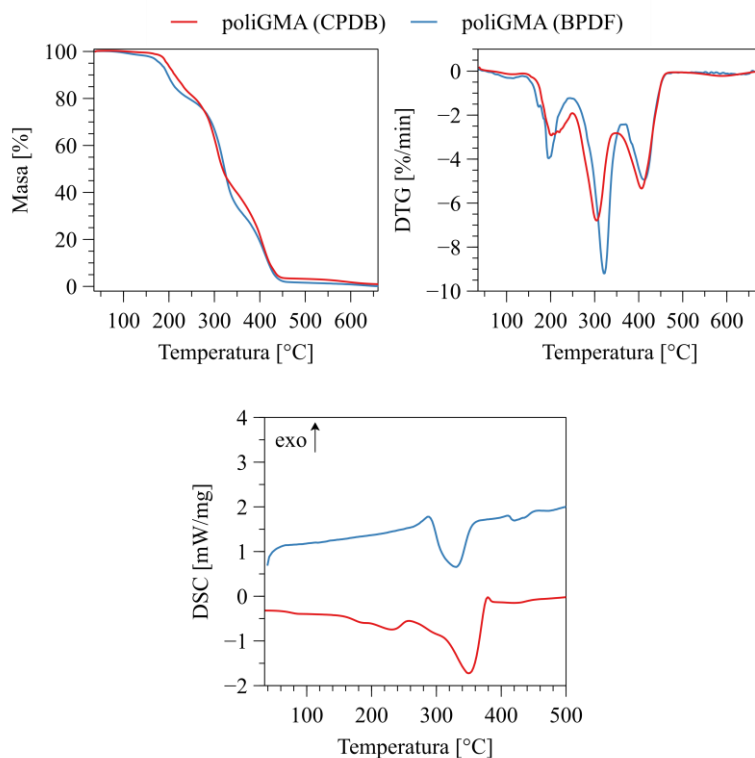
Na widmach 3D FITR oraz pojedynczych widmach wyekstrahowanych w maksimach emisji dla poliGMA (CPDB) (Rysunek 10-90) obserwuje się następujące pasma absorpcji: 3057 cm^{-1} (drżenia rozciągające grupy metylenowej w pierścieniu oksiranowym), 2978-

2943 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H), 2800-2680 cm^{-1} (drgania ugrupowania aldehydowego w akroleinie), 1741 cm^{-1} (drgania grupy C=O), 1650 cm^{-1} (drgania C=C), 1297 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-H), 1160 cm^{-1} (drgania C-O-C), 938 oraz 848 cm^{-1} (drgania w pierścieniu oksiranowym). Zaobserwowane pasma jednoznacznie wskazują na emisję monomeru GMA, co pozwala wnioskować, że proces degradacji poliGMA inicjowany jest przez depolimeryzację. Ponadto pasma pochodzące od akroleiny pokazują, że możliwa jest izomeryzacja związków oksiranowych. W wyższych temperaturach mają natomiast miejsce procesy utleniania pozostałości z pierwszego etapu, na co wskazuje emisja głównie wody (3600-3500 cm^{-1}) oraz dwutlenku węgla (2360-2326 oraz 670 cm^{-1}).

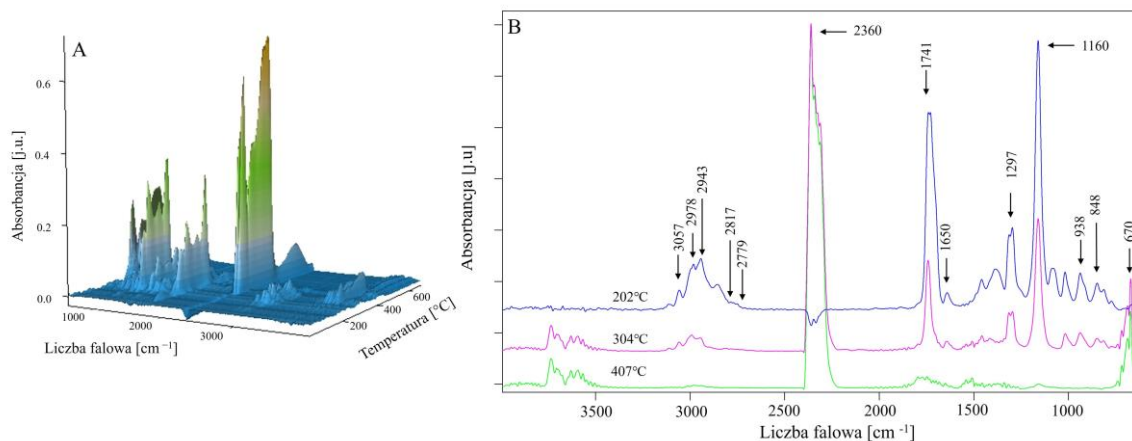


Rysunek 10-90 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA (CPDB) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane powietrzu syntetycznym

Krzywe TG, DTG i DSC otrzymane w helu przedstawia Rysunek 10-91. Na podstawie krzywych DTG można stwierdzić, że niezależnie od zastosowanego CTA, poliGMA wykazuje trzyetapową degradację. W przeciwieństwie do atmosfery utleniającej, w helu przebieg krzywych TG i DTG różni się dla obu polimerów. W tym wypadku należy wziąć pod uwagę średnią masę molową badanych polimerów. M_w poliGMA z BPDF jest prawie 16-krotnie większe niż poliGMA z CPDB, oraz współczynnik M_w/M_n [155,156]. Pierwsze maksimum rozkładu obserwuje się w 195 i 202°C ($T_{\max 1}$) z ubytkiem masy 20,0 i 18,0% (Δm_1), drugie maksimum w 304 i 322°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem masy 41,0 i 50,0% (Δm_2). Ostatnie maksimum obserwuje się w 407 i 413°C z ubytkiem 30,0 i 41,0% (Δm_3). Na podstawie krzywych DSC można stwierdzić, że wszystkie etapy rozkładu obu polimerów są endotermiczne. Stabilność termiczna poliGMA z CPDB jest o 16°C wyższa od stabilności poliGMA z BPDF, o czym świadczy wartość $T_{5\%}$.



Rysunek 10-91 Krzywe TG, DTG i DSC dla poliGMA z różnymi CTA uzyskane w helu



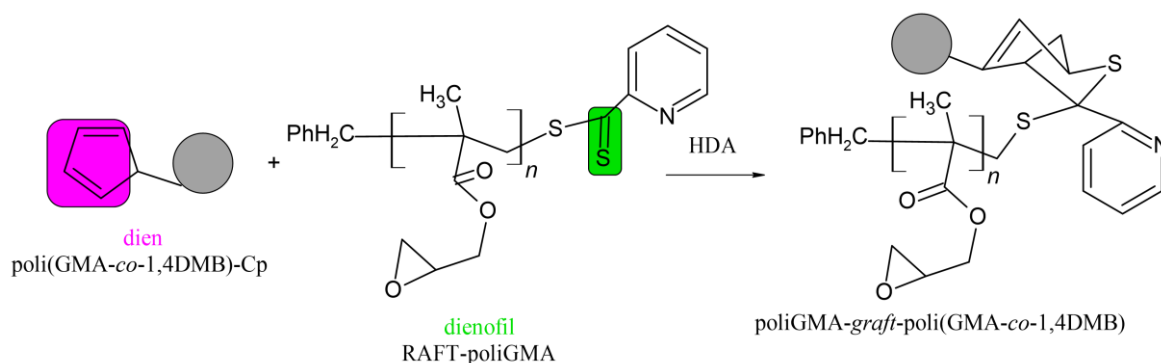
Rysunek 10-92 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA (CPDB) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

Na widmach 3D FITR oraz pojedynczych widmach wyekstrahowanych w maksimach emisji dla poliGMA (CPDB) (Rysunek 10-92) w warunkach beztlenowych obserwuje się w temperaturze 202°C następujące pasma absorpcji: 3057 cm^{-1} (drżenia grupy metylenowej w pierścieniu oksiranowym), 2978-2943 cm^{-1} (drżenia rozciągające C-H), 2800-2680 cm^{-1} (drżenia ugrupowania aldehydowego w akroleinie), 1741 cm^{-1} (drżenia grupy C=O), 1650 cm^{-1} (drżenia C=C), 1297 cm^{-1} (drżenia deformacyjne C-H), 1160 cm^{-1} (drżenia C-O-C), 938 oraz 848 cm^{-1} (drżenia w pierścieniu oksiranowym). Są to pasma charakterystyczne dla

monomeru GMA. W atmosferze obojętnej rozkład poliGMA w pierwszym etapie polega na depolimeryzacji łańcucha polimerowego, po której dochodzi do izomeryzacji grupy oksiranowej. Na widmie zebranym w 304°C nadal obecne są pasma związane z emisją GMA, a więc depolimeryzacja biegnie też w drugim etapie rozkładu. Jednocześnie pojawienie się nowych pasm absorpcji – w zakresach $3600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, $2360\text{--}2326\text{ cm}^{-1}$ oraz przy 670 cm^{-1} – wskazuje na emisję wody i dwutlenku węgla, dowodząc zachodzenia równoległych reakcji utleniania. Procesy utleniania kontynuowane są również w ostatnim etapie degradacji.

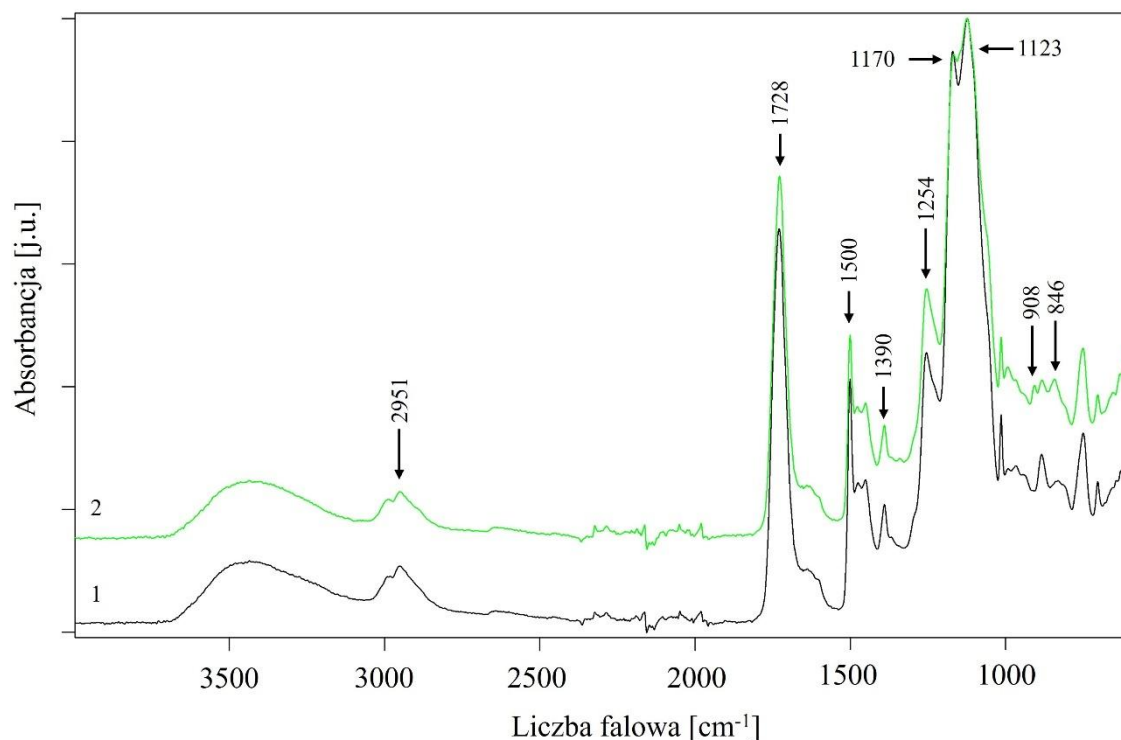
10.6. Charakterystyka kopolimerów funkcjonalizowanych Cp i szczepionych poliGMA

Mikrosfery poli(GMA-*co*-1,4DMB)-Cp posiadające w strukturze ugrupowania Cp poddano reakcji szczepienia do powierzchni za pomocą reakcji Dielsa-Aldera (Rysunek 10-93).



Rysunek 10-93 Schemat szczepienia poliGMA do powierzchni mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych cyklopentadienylem sodu

Do reakcji wykorzystano polimer liniowy poliGMA otrzymany z BPDF, którego liczbowo średnia masa cząsteczkowa wynosiła 40 800 Da. Niestety jest to dość wysoka masa z punktu widzenia reakcji *grafting to*. Długie łańcuchy polimeru liniowego utrudniają reakcję szczepienia, blokując dostęp do grup Cp obecnych na powierzchni mikrosfer i w ten sposób obniża się wydajność reakcji szczepienia. Reakcję prowadzono w środowisku chloroformu w obecności katalitycznych ilości kwasu trifluorooctowego.

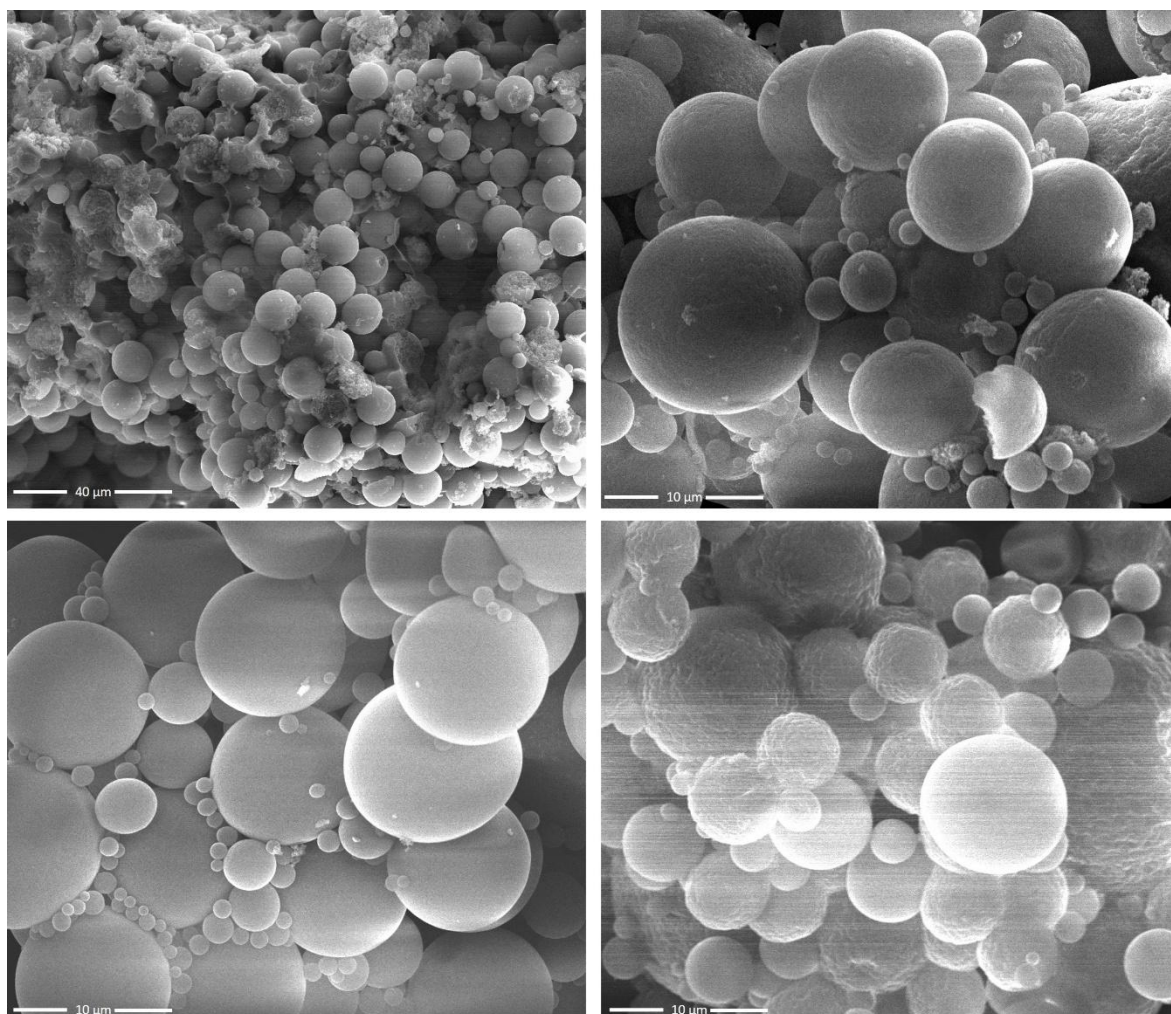


Rysunek 10-94 Widmo FTIR dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)-Cp (1) oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-Cp (2)

Strukturę chemiczną mikrosfer szczepionych na drodze reakcji HDA potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR (Rysunek 10-94). Na widmie mikrosfer szczepionych obserwuje się pasma absorpcji związane z drganiami rozciągającymi C-H w grupach metylowych i metylenowych (2951 cm^{-1}), drganiami C=O (1728 cm^{-1}), drganiami C=C w pierścieniu aromatycznym (1500 cm^{-1}), drganiami deformacyjnymi C-H (1390 cm^{-1}), drganiami deformacyjnymi =C-H (1254 cm^{-1}), drganiami C-O-C w estrach (1170 i 1123 cm^{-1}). Obserwuje się też pasma związane z drganiami pierścienia oksiranowego (908 i 846 cm^{-1}), co może świadczyć o pomyślnym przebiegu procesu szczepienia.

Dla otrzymanych polimerów szczepionych wykonano analizę SEM (Rysunek 10-95). Na zdjęciach widoczne jest, że mikrosfery po procesie szczepienia zachowały kulisty kształt. Jednak są one pozlepiane, miejscami widoczna jest błonka łącząca pojedyncze mikrosfery, można wnioskować, że jest to prawdopodobnie polimer liniowy poliGMA.

Ze względu na trudności z otrzymaniem poliGMA z BPDF i niesatysfakcjonujące wyniki reakcji szczepienia powierzchni mikrosfer za pomocą reakcji HDA, nie kontynuowano tej ścieżki modyfikacji mikrosfer.



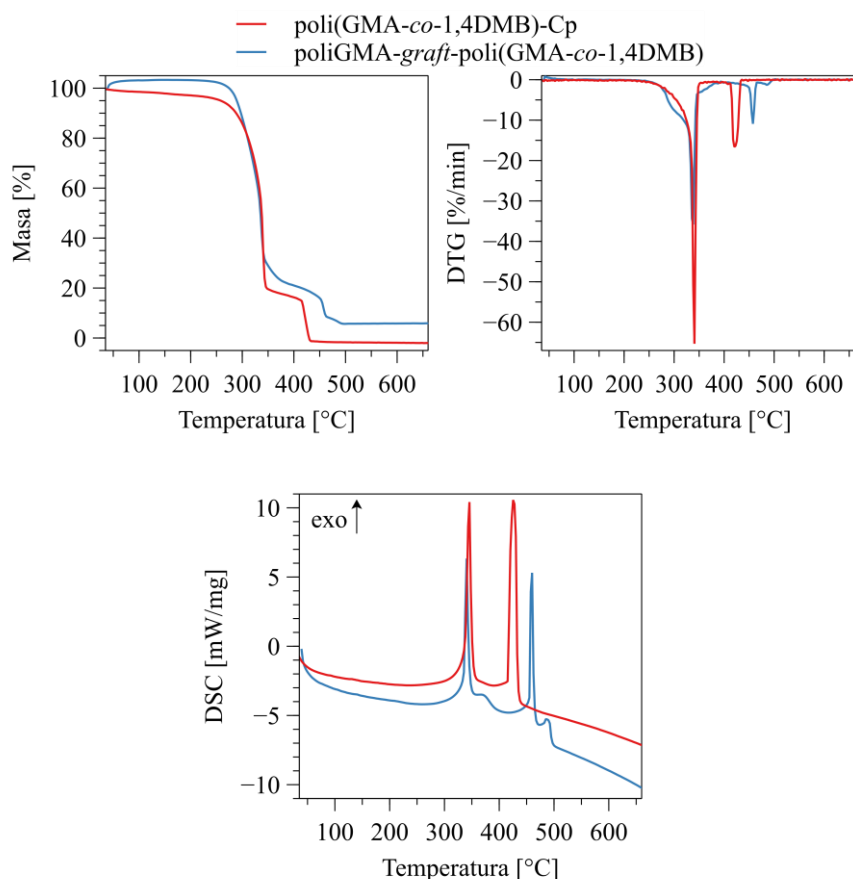
Rysunek 10-95 Zdjęcia SEM dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)

10.6.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych

Właściwości termiczne szczepionych mikrosfer zbadano za pomocą analizy TG i DSC. Krzywe TG, DTG, DSC przedstawia Rysunek 10-96, a w Tabeli 10-22 podano temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm).

Tabela 10-22 Dane TG i DTG dla kopolimerów po funkcjonalizacji Cp oraz po procesie szczepienia

Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]
powietrze syntetyczne						
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)	284	335	337	77,5	457	22,5
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-Cp	258	338	340	81,0	420	19,0

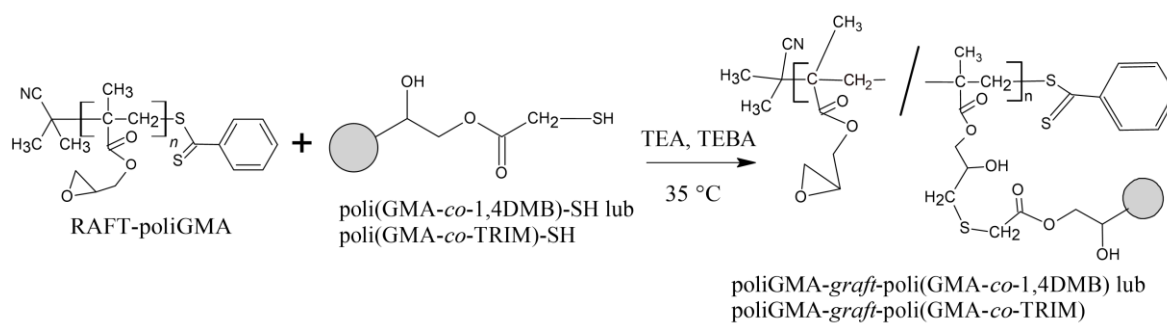


Rysunek 10-96 Krzywe TG, DTG i DSC dla kopolimerów: funkcjonalizowanego Cp oraz po procesie szczepienia

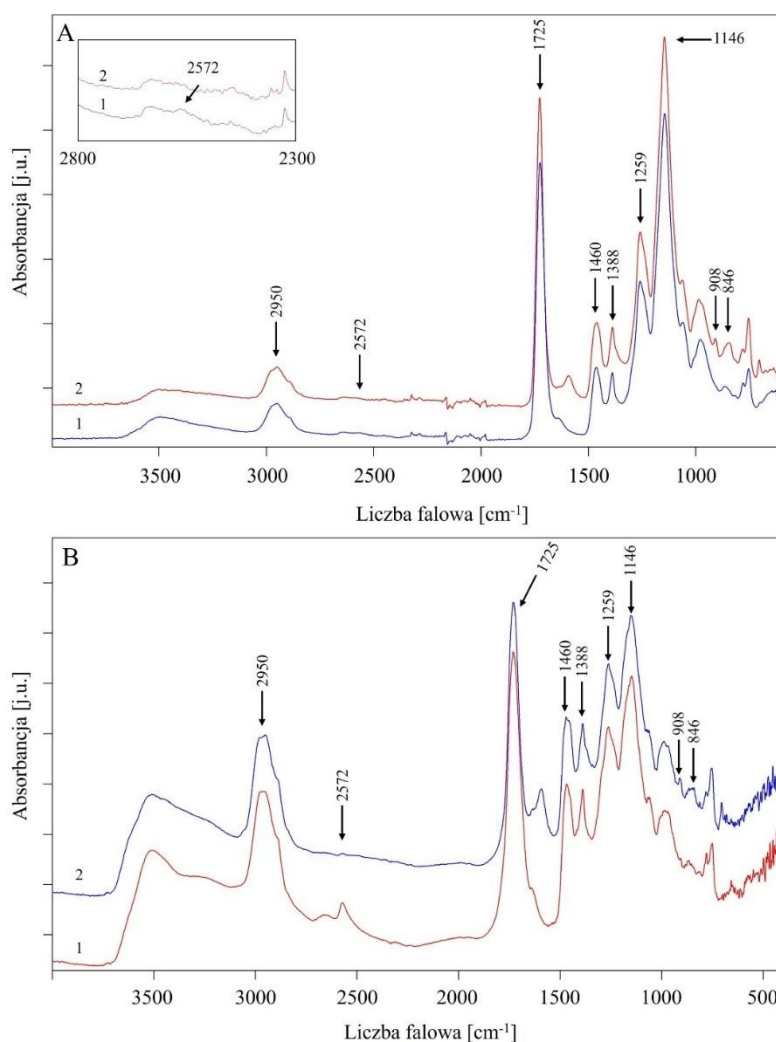
Z krzywych DTG wynika, że po procesie szczepienia proces degradacji mikrosfer przebiega w dwóch etapach. Pierwszy etap obserwuje się przy 337°C (T_{max1}) z ubytkiem masy 77,5% (Δm_1), drugi przy 457°C (T_{max2}) z ubytkiem masy ok. 22,5% (Δm_2). Stabilność termiczna polimeru po procesie szczepienia wynosi 284°C ($T_{5\%}$) i jest większa o 26°C od polimeru przed procesem szczepienia. Na krzywych DSC po procesie szczepienia obserwuje się dwa egzotermiczne piki.

10.7. Charakterystyka szczepionych za pomocą poliGMA mikrosfer zawierających grupy tiolowe

Mikrosfery polimerowe poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) oraz poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB) otrzymano w wyniku reakcji szczepienia polimeru liniowego poliGMA do powierzchni mikrosfer zawierających grupy -SH, wprowadzone w wyniku reakcji z kwasem TGA. Do reakcji wykorzystano poliGMA otrzymany z CPDB, którego M_w wynosiło 6100 Da (Rysunek 10-97).



Rysunek 10-97 Schemat szczepienia poliGMA do powierzchni mikrosfer polimerowych funkcjonalizowanych grupami tiolowymi

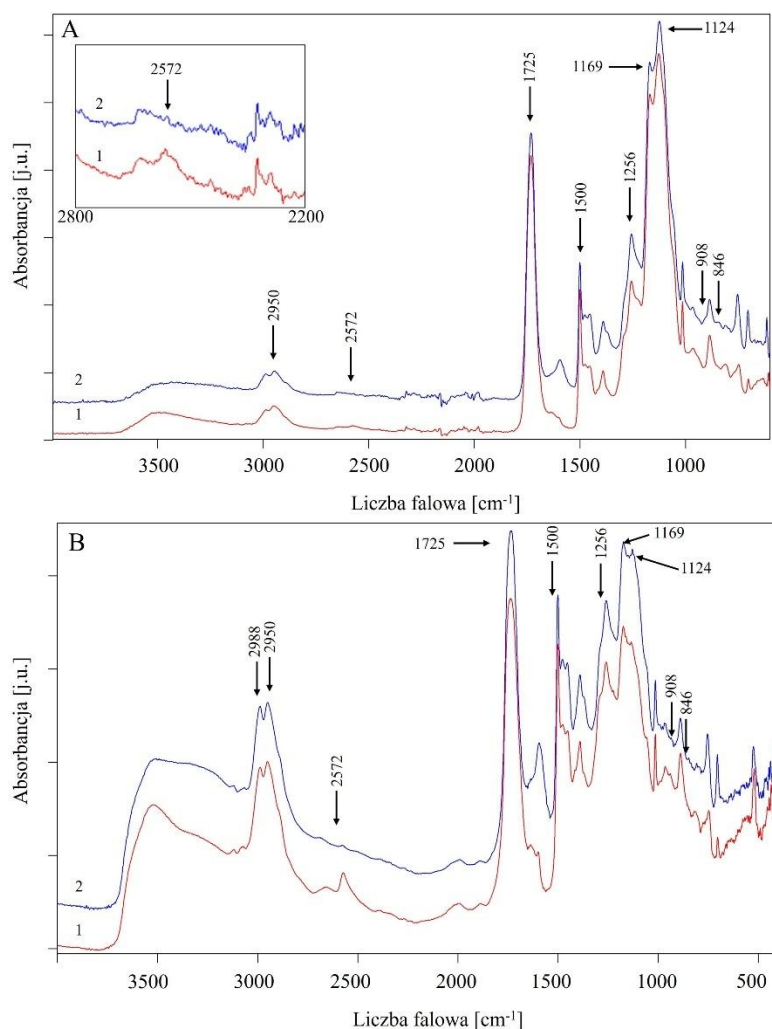


Rysunek 10-98 Widma FTIR (A) oraz FTIR/DRIFTS (B) dla poli(GMA-co-TRIM)-SH (1), poliGMA-graft-poly(GMA-co-TRIM) (2)

Proces szczepienia oparto na reakcji otwierania pierścienia oksiranowego obecnego w strukturze polimeru liniowego za pomocą grup tiolowych obecnych na powierzchni mikrosfer. Przebieg reakcji monitorowano śledząc pasma absorpcji pochodzące od grup

oksiranowych oraz grup tiolowych na widmach FTIR wykonywanych techniką ATR oraz DRIFTS.

Na widmach FTIR oraz FTIR/DRIFTS polimerów szczepionych (Rysunek 10-98 i Rysunek 10-99) obecne są pasma absorpcji związane z drganiami pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm^{-1} . Ponadto, w porównaniu z widmami polimerów wyjściowych, obserwuje się zanik pasm przy 2572 cm^{-1} związanych z drganiami grupy -SH, co świadczy o pomyślnym przebiegu procesu szczepienia dla obu kopolimerów. Na widmach obserwuje się również pasma charakterystyczne dla kopolimerów wyjściowych przy 3000-2950 cm^{-1} (drgania grup metylowych i metylenowych), 1725 cm^{-1} (drgania grup C=O), 1146 cm^{-1} (drgania grup C-O-C), co potwierdza, że podczas reakcji funkcjonalizacji nie uległa zniszczeniu usieciowana struktura sieci kopolimerowych.

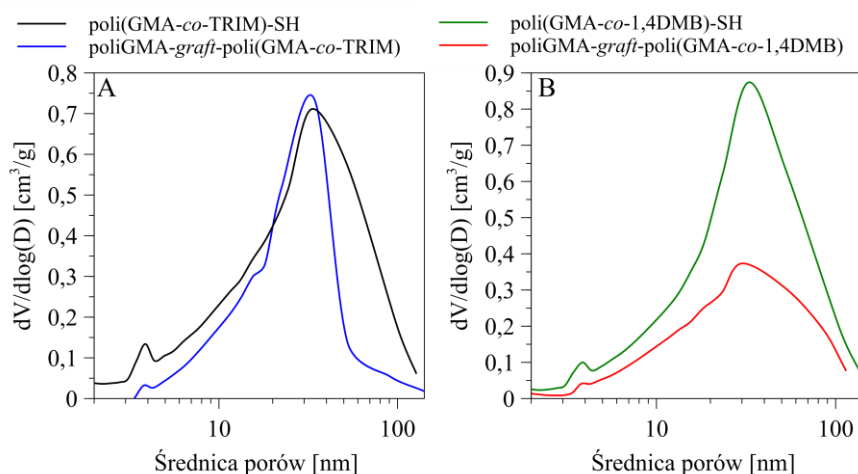


Rysunek 10-99 Widma FTIR (A) oraz FTIR/DRIFTS (B) dla poli(GMA-co-1,4DMB)-SH (1), poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB) (2)

Strukturę porowatą mikrosfer po szczepieniu zbadano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu (Tabela 10-23). Analiza porowatości wykazała, że po procesie szczepienia nastąpił spadek powierzchni właściwej ze 156 na 75 m²/g dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) oraz ze 156 na 71 m²/g dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB), co może wynikać z częściowego zablokowania porów przez łańcuchy poliGMA oraz przeorganizowania struktury porowatej.

Tabela 10-23 Parametry charakteryzujące porowatość próbek: powierzchnia właściwa S_{BET} , całkowita objętość porów V_p , średnica porów w maksimum PSD (PSD_{max})

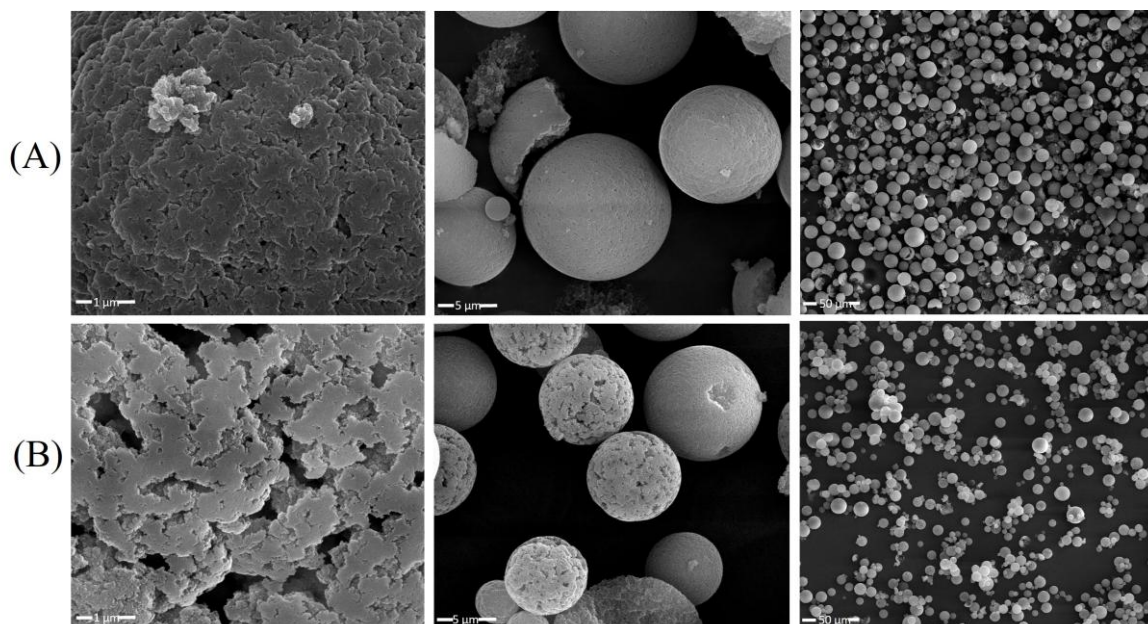
Kopolimer	S_{BET} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	PSD_{max} [nm]
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)	75	0,39	3,8/34
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)	71	0,33	3,8/30



Rysunek 10-100 Rozkład wielkości porów dla kopolimerów sieciowanych TRIM (A) oraz 1,4DMB (B) przed i po szczepieniu

W wyniku szczepienia polimeru liniowego na powierzchni mikrosfer, objętość porów w porównaniu z polimerami wyjściowymi zmniejszyła się z 0,56 do 0,39 cm³/g dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) oraz z 0,68 do 0,33 cm³/g dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB). Analiza rozkładu wielkości porów (Rysunek 10-100) ujawniła obecność niewielkiego piksu przy 3,8 nm oraz dominującego piksu przy 30-34 nm. Różnica w wielkości piksu przy 3,8 nm pomiędzy kopolimerem funkcjonalizowanym -SH, a kopolimerem szczepionym wskazuje, że niektóre mniejsze pory mogły zostać całkowicie zamknięte przez polimer liniowy. Zmiany te wskazują na znaczną reorganizację struktury porowatej materiału po chemicznej modyfikacji, przy jednoczesnym zachowaniu mezoporowatego charakteru mikrosfer. Dla otrzymanych polimerów wykonano analizę

SEM (Rysunek 10-101). Mikrosfery po procesie szczepienia zachowały kulisty kształt. Nie są pozlepiane, jak w przypadku szczepienia z użyciem reakcji HDA. Na powierzchni mikrosfer nie są widoczne cząstki polimerów liniowych. Na polimerach sieciowanych TRIM obserwuje się większe puste przestrzenie w porównaniu do polimeru sieciowanego 1,4DMB.



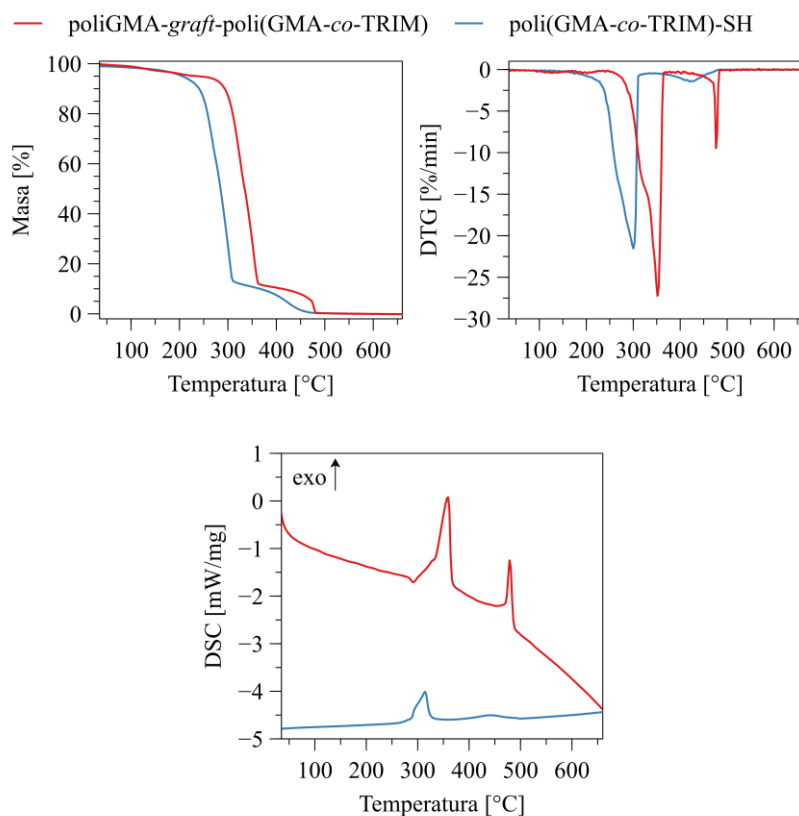
Rysunek 10-101 Zdjęcia SEM dla mikrosfer poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB) (A) oraz poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) (B)

10.7.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych poliGMA

Właściwości termiczne kopolimerów po procesie szczepienia oceniono za pomocą analizy TG oraz DSC. Tabela 10-24 przedstawia temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm) wyznaczone na podstawie krzywych TG i DTG otrzymanych w atmosferze syntetycznego powietrza i helu.

Tabela 10-24 Dane TG i DTG dla badanych kopolimerów

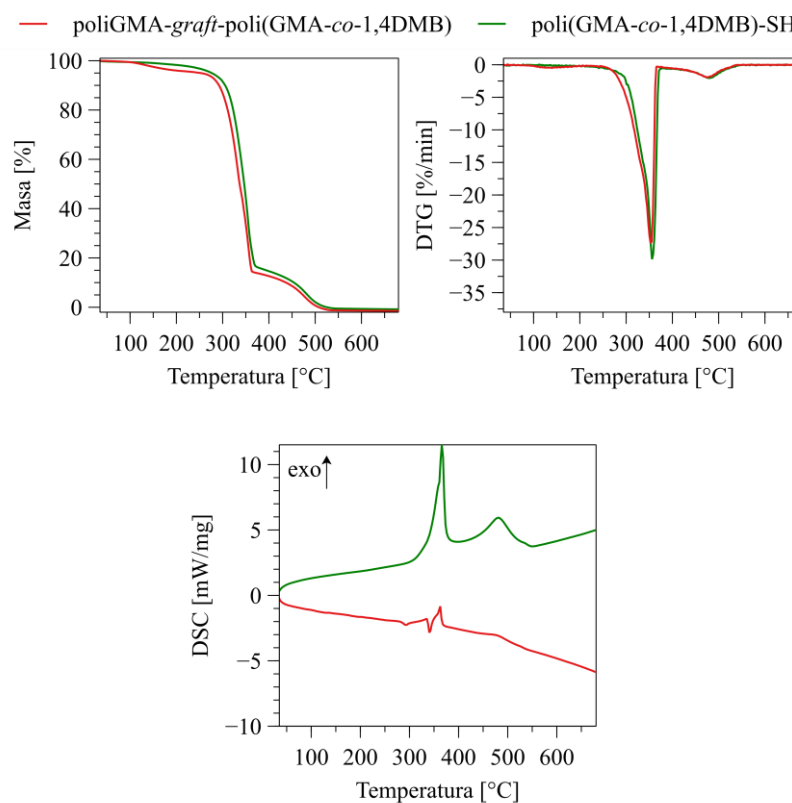
Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]
powietrze syntetyczne						
poli(GMA-co-TRIM)-SH	273	352	368	87,0	488	13,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)	239	335	352	88,0	477	12,0
poli(GMA-co-1,4DMB)-SH	276	347	355	83,0	479	17,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)	252	337	354	86,0	476	14,0
hel						
poli(GMA-co-TRIM)-SH	292	365	344	89,0	531	11,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)	286	362	337	92,0	564	8,0
poli(GMA-co-1,4DMB)-SH	276	346	355	84,0	479	16,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)	226	348	344	85,0	503	15,0



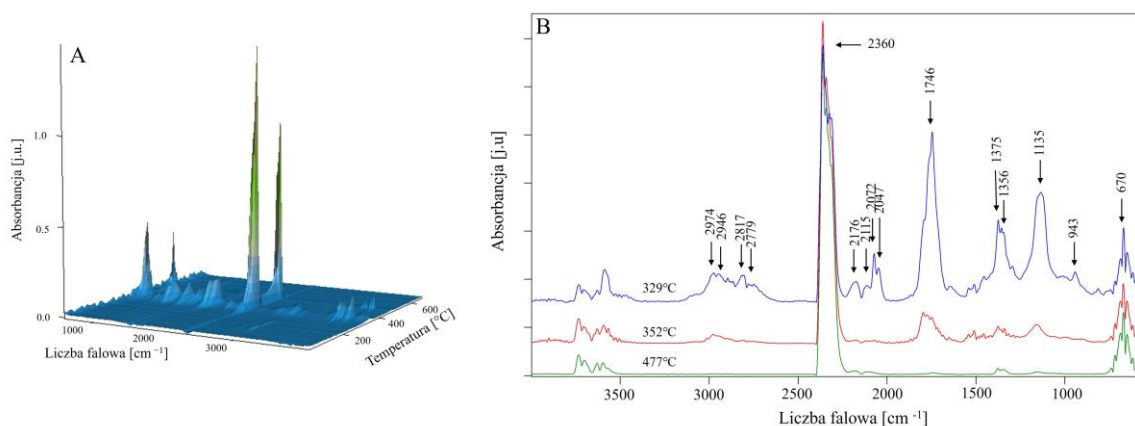
Rysunek 10-102 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimeru sieciowanego TRIM po procesie szczepienia uzyskane w powietrzu syntetycznym

Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w atmosferze utleniającej przedstawiono na Rysunku 10-102 i Rysunku 10-103. Z krzywych DTG wynika, że proces degradacji zachodzi dwuetapowo, gdzie pierwsze maksimum obserwuje się przy 352°C i 354°C ($T_{\max 1}$) z ubytkiem masy 88 i 86% (Δm_1), a drugie maksimum przy 477 i 476°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem

masy 12 i 14% (Δm_2), odpowiednio dla kopolimeru bazującego na TRIM i 1,4DMB. Krzywe DSC wykazują dwa główne piki egzotermiczne odpowiadające maksimum na krzywych DTG. Poprzedza je niewielki pik endotermiczny około 290°C, który jest związany z rozkładem liniowego poli(GMA) [157]. Stabilność termiczna ($T_{5\%}$) kopolimeru poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) jest niższa o 34°C w porównaniu do kopolimeru poli(GMA-*co*-TRIM)-SH, a kopolimeru poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) jest niższa o 50°C w porównaniu do kopolimeru poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH. Dowodzi to pośrednio, że proces szczepienia przebiegł pomyślnie, ponieważ polimer liniowy jest mniej odporny termicznie, w porównaniu do usieciowanych mikrosfer kopolimerowych, co powoduje ogólne obniżenie stabilności termicznej szczepionych mikrosfer.

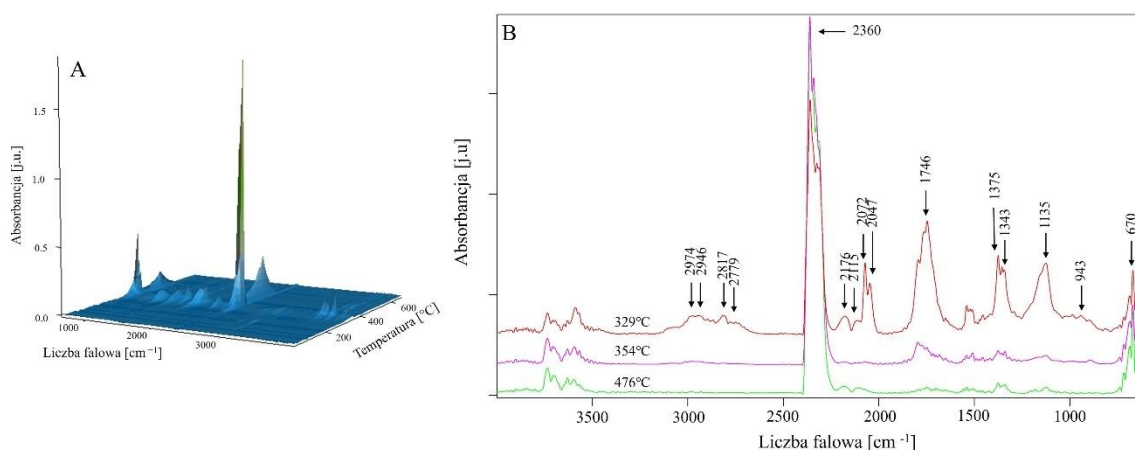


Rysunek 10-103 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB po procesie szczepienia uzyskane w powietrzu syntetycznym



Rysunek 10-104 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) przedstawia Rysunek 10-104. Na widmie zebranym w 329°C, przed maksimum emisji $T_{\max 1}$, obserwuje się pasma przy 2974-2946 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi C-H w grupach metylowych i metylenowych, przy 2800-2680 cm^{-1} związane z obecnością akroleiny powstającej w wyniku degradacji powierzchniowych łańcuchów poliGMA oraz izomeryzacji pierścieni oksiranowych. Obecność pasma przy 934 cm^{-1} pochodzącego od drgań deformacyjnych pierścienia oksiranowego obecnego w strukturze poliGMA potwierdza, że degradacja polimeru liniowego rozpoczyna się od depolimeryzacji. W obszarze 2072-2047 cm^{-1} obecne są pasma związane z drganiami grupy C=O w COS. Emisja COS wskazuje, że wiązania C-S łączące polimery liniowe z powierzchnią mikrosfer pękają na wczesnym etapie rozkładu. Ponadto na widmie obecne są pasma absorpcji związane z: drganiami rozciągającymi grup karbonylowych C=O w strukturach estrowych przy 1746 cm^{-1} , drganiami deformacyjnymi grup metylowych przy 1375 i 1356 cm^{-1} , drganiami rozciągającymi C-O-C w grupach estrowych przy 1135 cm^{-1} . Na widmie widoczne są też pasma związane z emisją dwutlenku węgla (2360 i 670 cm^{-1}) oraz tlenku węgla (2176 i 2114 cm^{-1}), co świadczy o zachodzących równolegle procesach utleniania. Maksimum emisji CO_2 zaobserwowano w temperaturze 352°C ($T_{\max 1}$). W tej temperaturze obserwuje się też pasma o niewielkiej intensywności w obszarze 2974-2946 cm^{-1} , 1796-1746 cm^{-1} oraz przy 1135 cm^{-1} związane z rozpadem alifatycznych fragmentów usieciowanej struktury kopolimeru. W $T_{\max 2}$ obserwuje się głównie emisję CO_2 , CO i wody jako produktów końcowych reakcji utleniania.

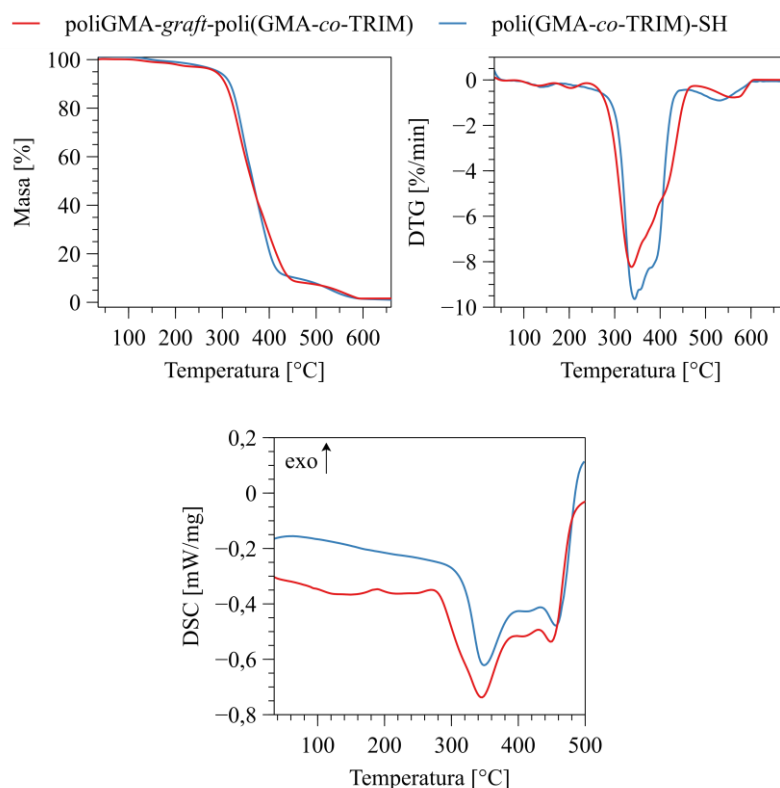


Rysunek 10-105 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) w powietrzu syntetycznym

Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) przedstawia Rysunek 10-105. Przed pierwszym maksimum emisji w temperaturze 329°C zaobserwowano następujące pasma absorpcji: 2974–2946 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H w grupach metylowych i metylenowych), 2800–2680 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H w aldehydach), 2360 i 670 cm^{-1} (dwutlenek węgla), 2176 i 2114 cm^{-1} (tlenek węgla), 2072–2047 cm^{-1} (C=O w COS), 1746 cm^{-1} (drgania rozciągające grup karbonylowych C=O), 1375 i 1356 cm^{-1} (drgania deformacyjne grup metylowych), 1135 cm^{-1} (drgania rozciągające wiązań C–O–C w ugrupowaniach estrowych), 934 cm^{-1} (deformacyjne drganiach pierścienia oksiranowego, charakterystycznego dla struktury poli(GMA)). Maksimum emisji CO₂ odnotowano w temperaturze 354°C (T_{max1}). Na widmie wyekstrahowanym w tej temperaturze obserwuje się też pasma o stosunkowo niskiej intensywności przy 1796–1746 cm^{-1} oraz przy 1135 cm^{-1} , świadczące o rozpadzie alifatycznych i aromatycznych fragmentów sieci kopolimerowej. W T_{max2} dominują pasma odpowiadające emisji wody, dwutlenku węgla oraz tlenu węgla. Na podstawie analizy otrzymanych widm można stwierdzić, że mechanizm rozkładu kopolimeru szczepionego na bazie 1,4DMB jest analogiczny do mechanizmu rozkładu kopolimeru szczepionego bazującego na TRIM: rozkład termiczny rozpoczyna się od depolimeryzacji szczepionych łańcuchów poliGMA oraz izomeryzacji GMA do akroleiny, a także rozpadu wiązań C-S, łączących polimer liniowy z powierzchnią mikrosfer. Tym procesom towarzyszą reakcje utleniania.

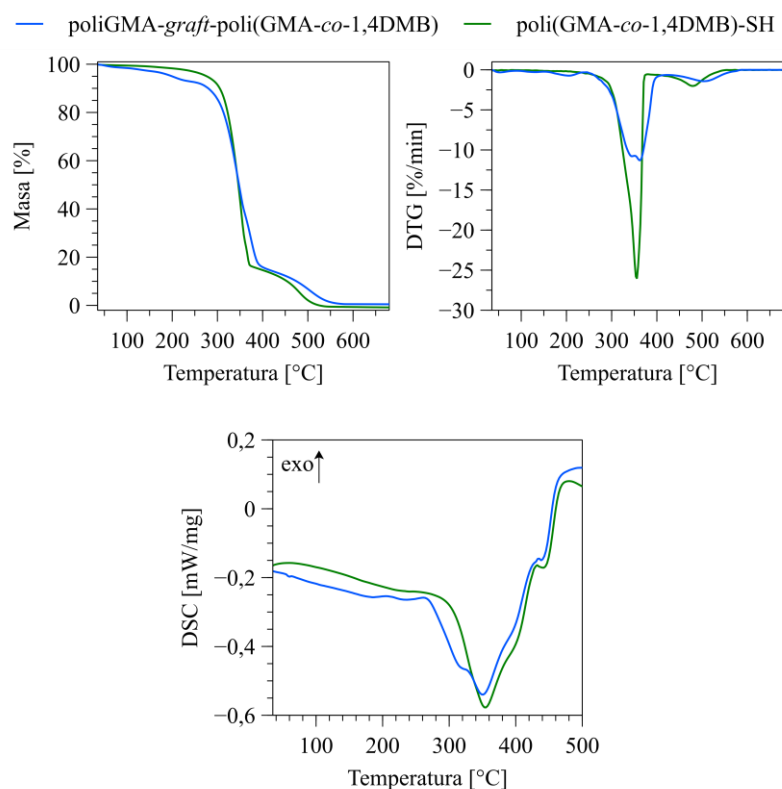
Krzywe TG, DTG i DSC dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) przedstawia Rysunek 10-106. Z krzywych DTG wynika, że kopolimer wykazuje dwuetapowy proces

degradacji z pierwszym maksimum przy 337°C ($T_{\max 1}$) z ubytkiem masy 92,0% (Δm_1), a drugim maksimum przy 564°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem masy 8,0% (Δm_2). Na krzywych DSC obserwuje się dwa piki endotermiczne odpowiadające maksimum na krzywych DTG.

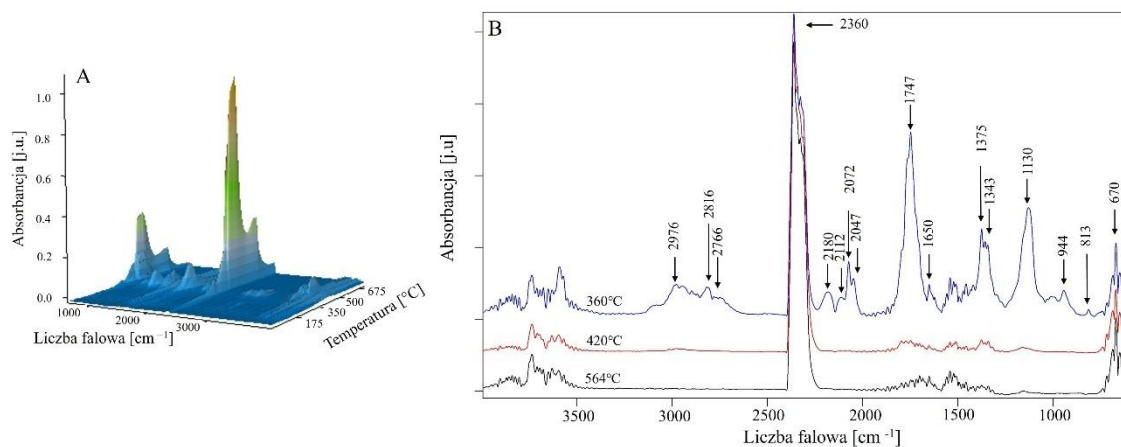


Rysunek 10-106 Krzywe TG, DTG i DSC dla kopolimeru sieciowanego TRIM po procesie szczepienia w helu

W warunkach beztlenowych kopolimer szczepiony wykazuje stabilność termiczną wyższą o 6°C w porównaniu z kopolimerem wyjściowym, o czym świadczy wartość $T_{5\%}$. Natomiast dla poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB) (Rysunek 10-107) pierwsze maksimum szybkości rozkładu w atmosferze obojętnej obserwuje się przy 355°C ($T_{\max 1}$) z ubytkiem masy 85,0% (Δm_1), a drugie maksimum przy 503°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem masy 15,0% (Δm_2). Z krzywej DSC wynika, że wszystkie etapy rozkładu są endotermiczne. Stabilność termiczna kopolimeru szczepionego jest niższa o 79°C od kopolimeru wyjściowego z grupami tiolowymi.



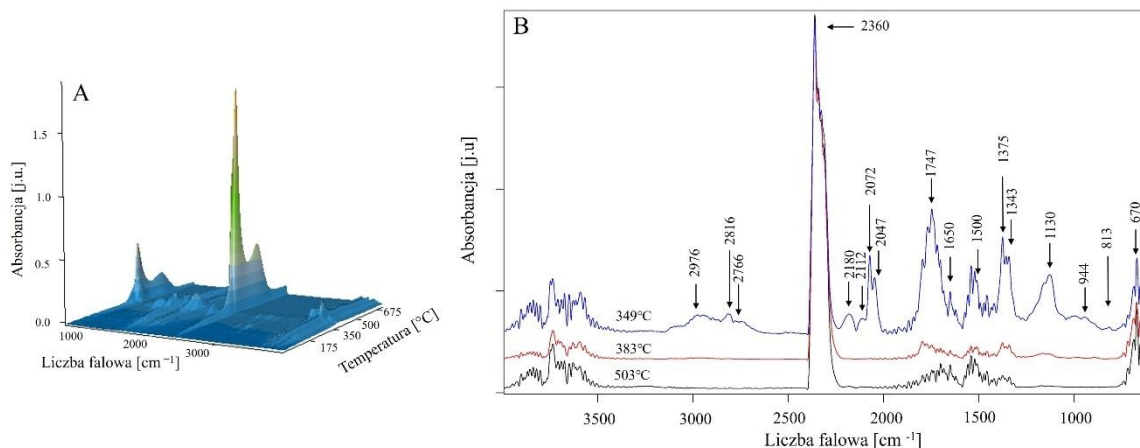
Rysunek 10-107 Krzywe TG, DTG i DSC dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB po procesie szczepienia uzyskane w helu



Rysunek 10-108 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

W warunkach beztlenowych na widmach 3D FTIR oraz pojedynczych widmach wyemitowanych w maksimach emisji dla poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) (Rysunek 10-108) obserwuje się pasma absorpcji związane z: drganiami rozciągającymi C-H (2978 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C-H w aldehydach ($2817\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$), dwutlenkiem węgla ($2360\text{--}2326$ oraz 670 cm^{-1}), tlenkiem węgla ($2180\text{--}2112\text{ cm}^{-1}$), drganiami C=O w COS

(2072-2047 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C=O (1747 cm^{-1}), drganiami C=C (1650 cm^{-1}), drganiami deformacyjnymi grup metylowych (1375-1343 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C-O-C w estrach (1130 cm^{-1}), drganiami deformacyjnymi pierścienia oksiranowego (944 oraz 813 cm^{-1}).



Rysunek 10-109 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-co-1,4DMB) (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

Na widmach 3D FTIR oraz pojedynczych widmach wyekstrahowanych w maksimach emisji dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-co-1,4DMB) (Rysunek 10-109) obserwuje się następujące pasma absorpcji związane z: drganiami rozciągającymi C-H (2976 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C-H w aldehydach (2816-2766 cm^{-1}), dwutlenkiem węgla (2360-2326 oraz 670 cm^{-1}), tlenkiem węgla (2180-2112 cm^{-1}), drganiami C=O w COS (2072-2047 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C=O (1747 cm^{-1}), drganiami C=C (1650 cm^{-1}), drgania C=C w pierścieniu aromatycznym (1500 cm^{-1}), drganiami deformacyjnymi grup metylowych (1375-1343 cm^{-1}), drganiami rozciągającymi C-O-C w estrach (1130 cm^{-1}), drganiami deformacyjnymi pierścienia oksiranowego (944 oraz 813 cm^{-1}).

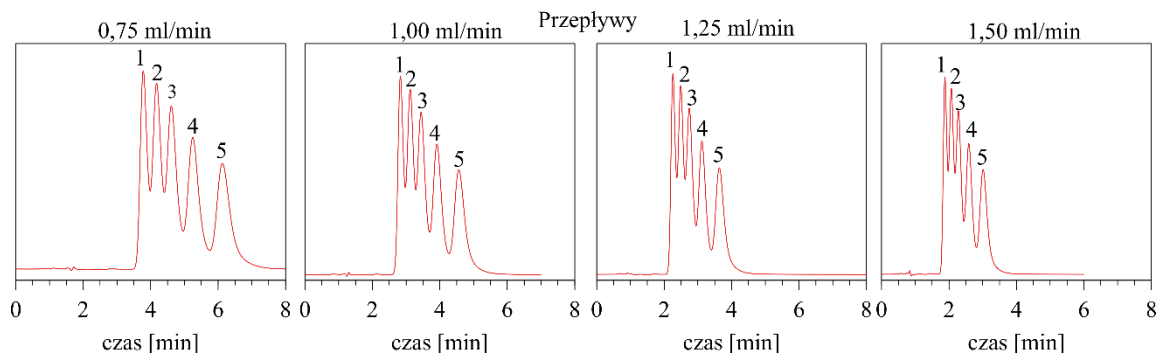
Na podstawie analizy widm FTIR dla obu typów szczepionych mikrosfer można wnioskować, że ich rozkład termiczny inicjowany jest w obszarze polimerów liniowych, i następuje poprzez ich depolimeryzację, emisję GMA i jego izomeryzację do akroleiny oraz rozszczepienie wiązań C-S łączących polimer liniowy z powierzchnią mikrosfer. Reakcje utleniania dominują natomiast w wyższych temperaturach.

10.7.2. Badanie selektywności kopolimerów szczepionych poliGMA

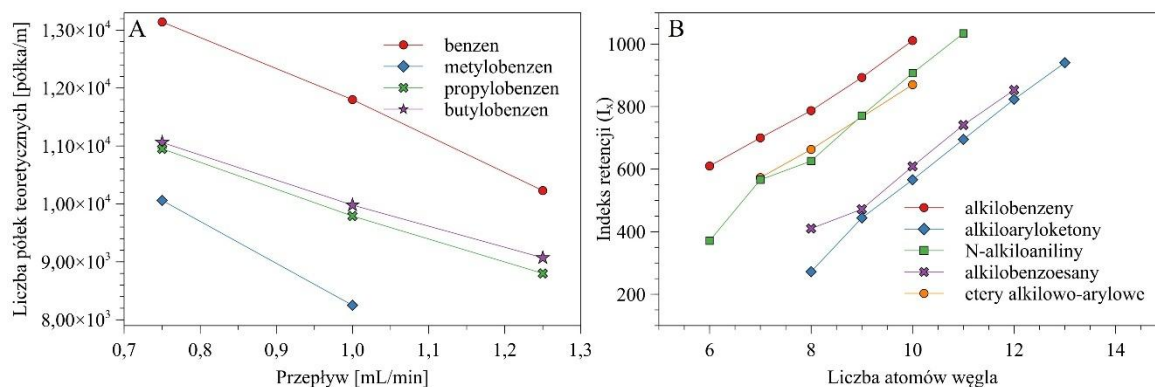
W celu oceny potencjału zastosowania mikrosfer szczepionych łańcuchami poliGMA jako wypełnienia kolumn do HPLC, przygotowano kolumnę chromatograficzną z użyciem mikrosfer poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRM). Rozdział alkilobenzenów posłużył do oceny parametrów charakteryzujących sprawność badanej kolumny. W tym celu przeprowadzono analizę chromatograficzną zmieniając objętościowe natężenia przepływu fazy ruchomej w zakresie 0,75 – 1,5 ml/min. Otrzymane chromatogramy przedstawia Rysunek 10-110, a obliczone rozdzielczości przedstawia Tabela 10-25. Z przedstawionych danych wynika, że najlepszą rozdzielczość uzyskano dla przepływu fazy ruchomej 0,75 ml/min, ale wartości współczynników rozdzielania nie są satysfakcjonujące. Jakość rozdziału wynikająca z chromatogramów i wartości współczynników rozdzielania dla kolumny z mikrosferami szczepionymi jest znacznie gorsza w porównaniu z analogicznymi kolumnami zawierającymi mikrosfery niemodyfikowane lub modyfikowane grupami tiolowymi.

Tabela 10-25 Rozdzielczość obliczona na podstawie chromatogramów uzyskanych przy różnych objętościowych natężeniach przepływu. Kolejność elucji: 1. benzen; 2. metylobenzen; 3. etylobenzen; 4. propylobenzen; 5. butylobenzen

Przepływ (mL/min)	R(2/1)	R(3/2)	R(4/3)	R(5/4)
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)				
0,75	0,84	0,78	1,03	1,29
1,00	0,76	-	-	1,2
1,25	-	-	-	1,15
1,50	-	-	-	1,09



Rysunek 10-110 Chromatogramy rozdzielania alkilobenzenów uzyskane przy różnych objętościowych natężeniach przepływu na kolumnie wypełnionej poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM). Kolejność elucji: 1-benzen, 2-metylobenzen, 3-etylobenzen, 4-propylobenzen, 5-butylobenzen.



Rysunek 10-111 Zależność TPN od objętościowego natężenia przepływu fazy ruchomej (A) oraz zależność indeksów retencji od liczby atomów węgla w cząsteczkach mieszanin testowych (B) dla kolumny poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)

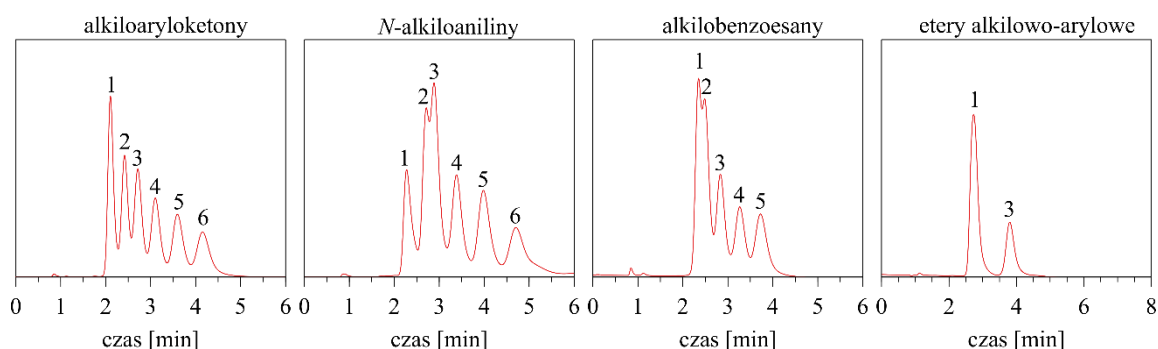
Wpływ objętościowego natężenia przepływu na TPN badanej kolumny przedstawia Rysunek 10-111. Liczba półek teoretycznych wyznaczona dla alkilobenzenów mieści się między $8,2 \times 10^3$ – $1,32 \times 10^4$. Wraz ze wzrostem szybkości przepływu fazy ruchomej nastąpił spadek liczby półek teoretycznych. Sprawność badanej kolumny jest dużo mniejsza niż analogicznych kolumn wypełnionych mikrosferami niemodyfikowanymi lub modyfikowanymi grupami tiolowymi.

Na podstawie oceny I_x związków należących do pięciu różnych szeregów homologicznych określono selektywności kolumny z wypełnieniem poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRM). Tabela 10-26 przedstawia I_x badanych związków testowych. Wartości I_x obliczone ze skali alkiloaryloketonów są zdecydowanie większe niż spodziewane, ponieważ występuje oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami substancji bazowych, a wypełnieniem kolumny. Jako skalę porównawczą do wyznaczenia I_x substancji testowych wykorzystano dlatego skalę alkilobenzenów. Na podstawie I_x stwierdzono, że kolumna poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) najsilniej oddziałuje z nitrobenzenem i toluenem (oddziaływania π - π oraz dipolowe), a najslabiej z 2-fenyletanol (charakter donora wiązań wodorowych). Chromatogramy rozdziału mieszanin testowych przedstawia Rysunek 10-112. Siła oddziaływań mieszanin testowych z badanym materiałem maleje od alkilobenzenów do alkiloaryloketonów, co można wnioskować na podstawie nachylenia i położenia krzywych na wykresie zależności I_x od liczby atomów węgla w cząsteczkach substancji należących do różnych szeregów homologicznych. Wykresy parami dla eterów alkilowo-arylowych i N-alkiloanilin oraz alkiloaryloketonów i alkilobenzoesanów są prawie równoległe. Dowodzi to, że związki wykazują podobny charakter oddziaływań

z upakowanym kopolimerem. Na tej podstawie można stwierdzić, że selektywność tego wypełnienia jest podobna do wypełnień poli(GMA-*co*-TRIM) i poli(GMA-*co*-TRIM)-SH.

Tabela 10-26 Wskaźniki retencji związków testowych na badanych kopolimerach

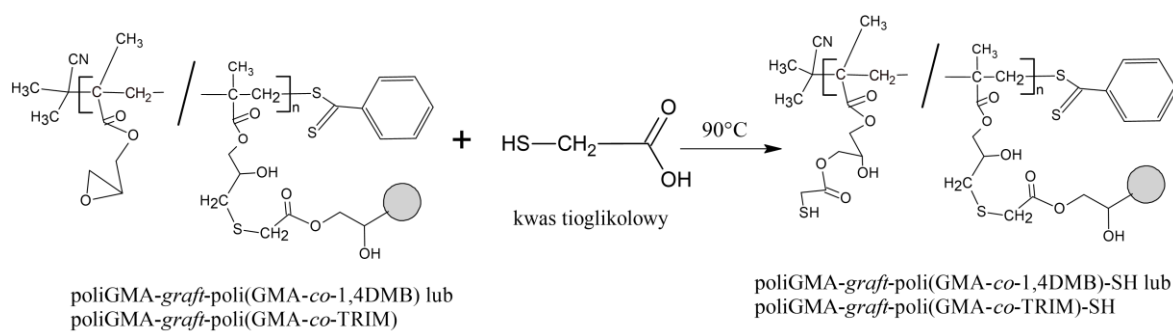
Skala indeksów	Indeks retencji I _x				
	toluen	nitrobenzen	<i>p</i> -krezol	2-fenylotetan-1-ol	<i>N</i> -metyloanilina
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)					
alkilobenzeny	702	616	407	33	563
alkiloaryloketony	1055	992	838	563	953



Rysunek 10-112 Chromatogramy rozdzielania mieszanin testowych na kolumnie upakowanej mikrosferami poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM). Warunki procesu: kolumna 100 × 4,6 mm; faza ruchoma: ACN/bufor fosforanowy pH = 7, 50/50 (v/v); natężenie przepływu 1ml/min; detektor UV 254 nm; kolejność elucji: alkiloaryloketony: 1-fenylotetan-1-on (1); 1-fenylopropan-1-on (2); 1-fenylbutan-1-on (3); 1-fenylpentan-1-on (4); 1-fenylheksan-1-on (5); 1-fenylheptan-1-on (6); *N*-alkiloaniliny: anilina (1); *N*-metyloanilina (2); *N*-etyloanilina (3); *N*-propyloanilina (4); *N*-pentyloanilina (5); *N*-heksyloanilina (6); alkilobenzoesy: benzoesan metylu (1); benzoesan etylu (2); benzoesan propylu (3); benzoesan butylu (4); benzoesan pentylu (5); etery alkilowo-arylowe: metoksybenzen (1); etoksybenzen (2); butoksybenzen (3)

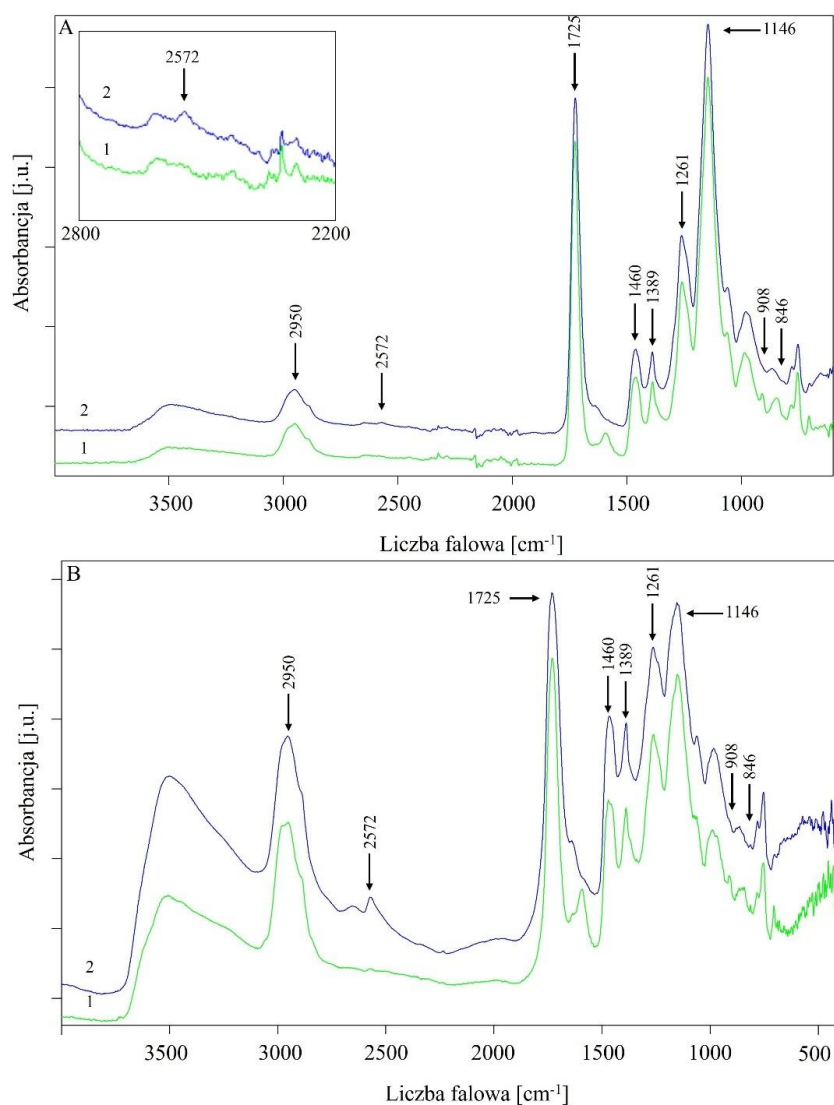
10.8. Charakterystyka szczepionych mikrosfer polimerowych zawierających grupy tiolowe

Szczepione mikrosfery polimerowe zawierające grupy tiolowe: poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH otrzymano w wyniku reakcji funkcjonalizacji mikrosfer poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) z kwasem tioglikolowym. Modyfikację oparto na reakcji nukleofilowego otwierania pierścienia oksiranowego za pomocą ugrupowania karboksylowego (Rysunek 10-113). Taka metoda jest innowacyjnym podejściem do funkcjonalizacji mikrosfer porowatych grupami tiolowymi i została zgłoszona do opatentowania z numerem P.449440 do Urzędu Patentowego RP w dniu 01.08.2024.



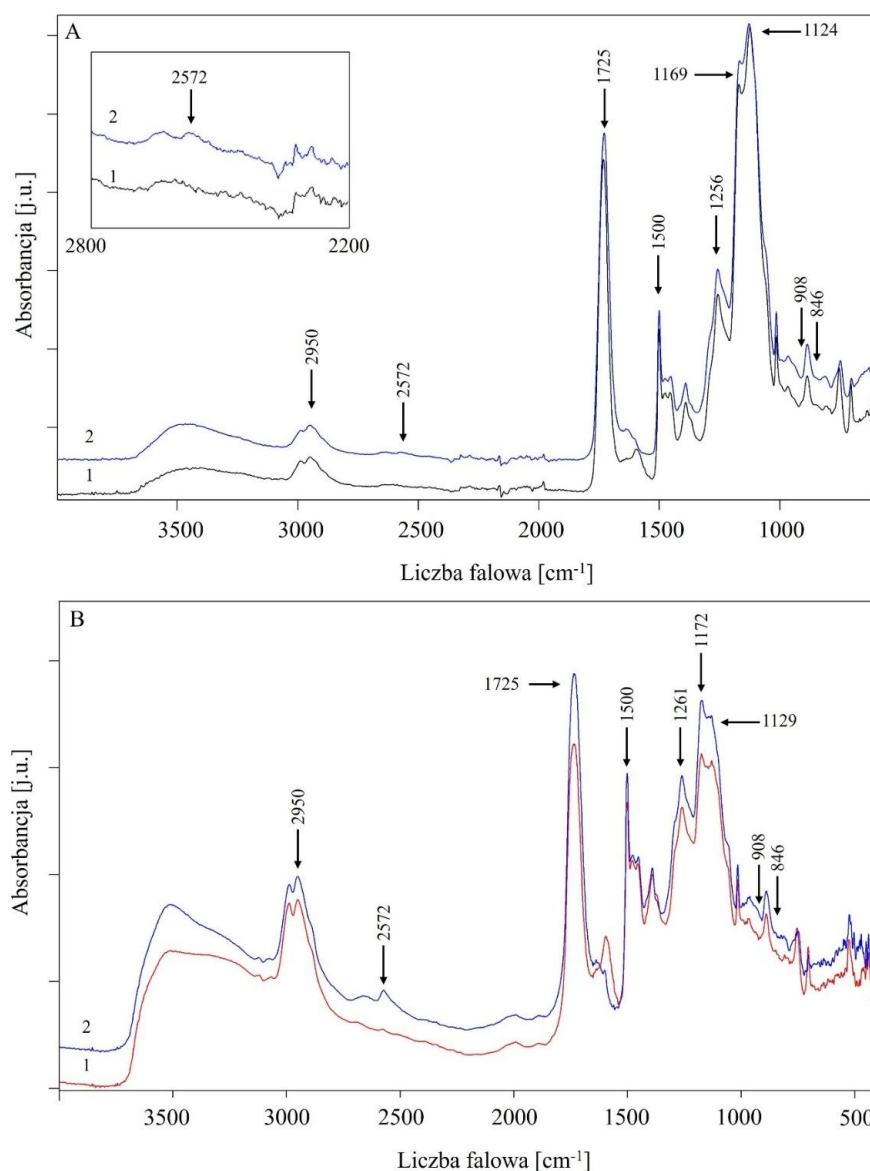
Rysunek 10-113 Schemat funkcjonalizacji mikrosfer polimerowych po procesie szczepienia za pomocą TGA

Strukturę chemiczną mikrosfer po modyfikacji potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR techniką ATR oraz DRIFTS (Rysunek 10-114 i Rysunek 10-115).



Rysunek 10-114 Widma FTIR/ATR (A) oraz FTIR/DRIFTS (B) dla poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) (1), poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH (2)

Po procesie funkcjonalizacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) kwasem tioglikolowym zarówno na widmie FTIR/ATR oraz FTIR/DRIFTS obserwuje się pojawienie pasma absorpcji związanego z drganiami grupy -SH przy 2572 cm^{-1} oraz zanik pasm związanych z drganiami pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm^{-1} . Ponadto na widmach obserwuje się pasma absorpcji pochodzące od wyjściowych kopolimerów: $3000\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ (drgania grup metylowych i metylenowych), 1725 cm^{-1} (drgania grup karbonylowych), 1146 cm^{-1} (drgania grup C-O-C), co potwierdza, że podczas reakcji funkcjonalizacji nie uległa zniszczeniu usieciowana struktura sieci kopolimerowej.



Rysunek 10-115 Widma FTIR/ATR (A) oraz FTIR/DRIFTS (B) dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) (1), poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (2)

Procentową zawartość siarki w polimerach po procesie funkcjonalizacji grupami tiolowymi wyznaczono za pomocą analizy elementarnej CHNS (Tabela 10-27). Analiza wykazała wzrost zawartości siarki z 3,12 na 8,1% dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz z 4,51 na 9,17% dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH. Obserwowany przyrost zawartości siarki świadczy o wysokiej efektywności procesu szczepienia oraz skutecznym wprowadzeniu grup tiolowych na powierzchnię polimeru. Uzyskany wynik potwierdza zwiększenie liczby centrów reaktywnych na powierzchni kopolimeru, co może mieć istotny wpływ na zdolności sorpcyjne polimeru.

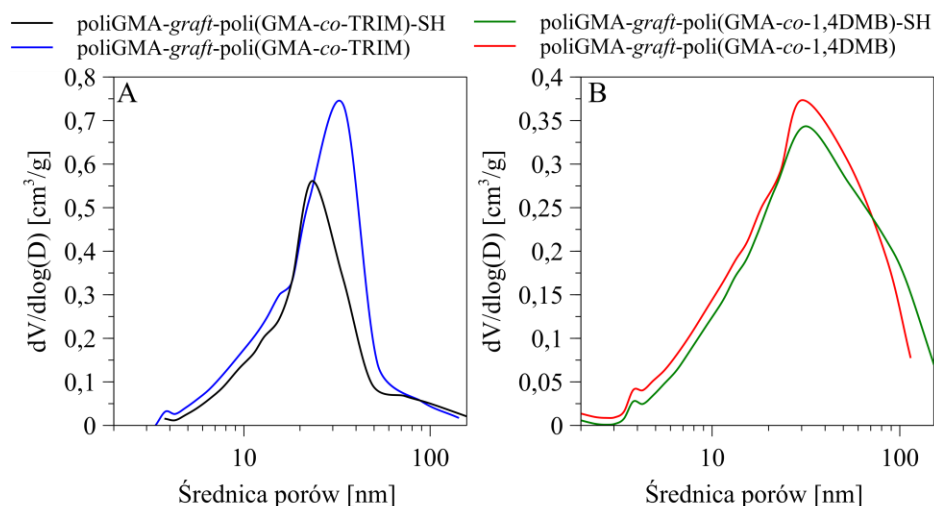
Tabela 10-27 Wyniki analizy elementarnej po procesie szczepienia i funkcjonalizacji TGA

Kopolimer	Procentowa zawartość [%]		
	C	H	S
poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH	55,72	7,23	3,12
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH	51,47	6,48	8,10
poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH	57,06	6,60	4,51
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH	49,03	5,29	9,17

Wykorzystanie analizy niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu umożliwiło zbadanie struktury porowatej mikrosfer po procesie funkcjonalizacji grupami tiolowymi (Tabela 10-28). Analiza wykazała, że po kolejnym etapie modyfikacji nastąpił spadek powierzchni właściwej z 75 na 53 m²/g dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz z 71 na 59 m²/g dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH.

Tabela 10-28 Parametry charakteryzujące porowatość próbek: powierzchnia właściwa SBET, całkowita objętość porów V_p, średnica porów w maksimum PSD (PSD_{max})

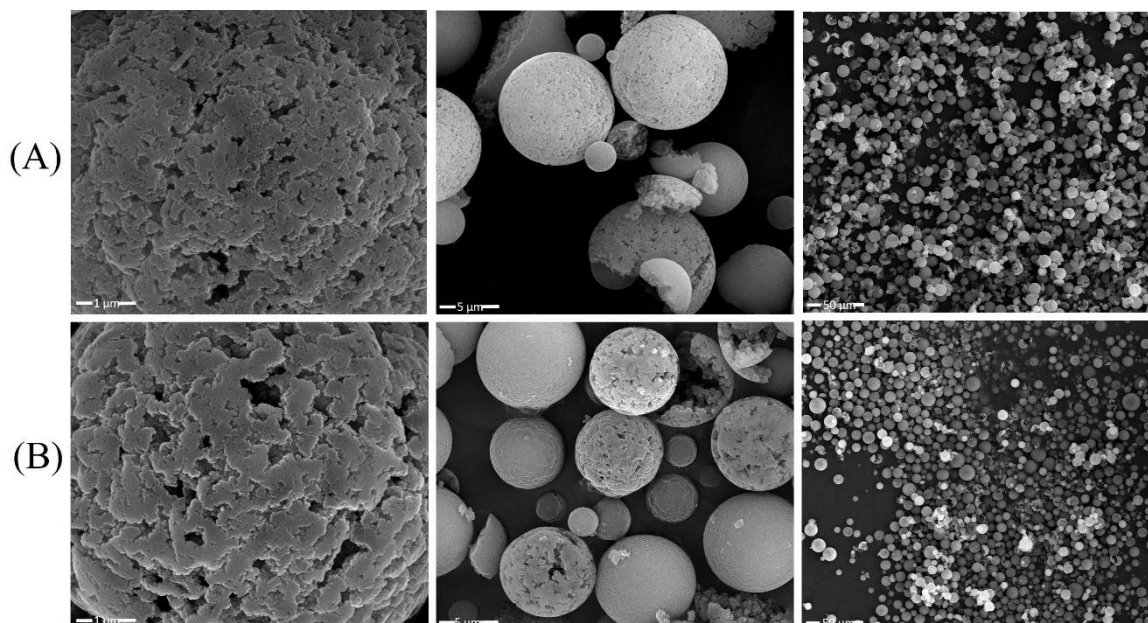
Kopolimer	S _{BET} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	PSD _{max} [nm]
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)	75	0,39	3,8/34
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH	53	0,28	34
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)	71	0,33	3,8/30
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-SH	59	0,32	3,8/32



Rysunek 10-116 Rozkład wielkości porów dla mikrosfer po procesie szczepienia i funkcjonalizacji grupami tiolowymi

Wynika on z przeorganizowania struktury wewnętrznej mikrosfer w wyniku funkcjonalizacji. Dodatkowo dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH odnotowano zmniejszenie objętości porów z 0,39 na 0,28 cm³/g. Analiza rozkładu wielkości porów (Rysunek 10-116) ujawniła obecność jednego piku przy 34 nm, co sugeruje, że mniejsze pory zostały zamknięte po procesie wprowadzenia grup tiolowych na powierzchnię. Dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH objętość porów pozostała praktycznie nie zmieniona po funkcjonalizacji i wynosi 0,32 cm³/g. Z PSD_{max} wynika że mikrosfery zachowały mezoporowaty charakter po procesie modyfikacji.

Dla otrzymanych kopolimerów wykonano analizę SEM (Rysunek 10-117). Mikrosfery po procesie funkcjonalizacji zachowały kulisty kształt i porowaty charakter, jednak na zdjęciach obserwuje się również mikrosfery, które uległy rozpadowi w czasie procesu funkcjonalizacji.



Rysunek 10-117 Zdjęcia SEM dla mikrosfer poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (A) oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (B)

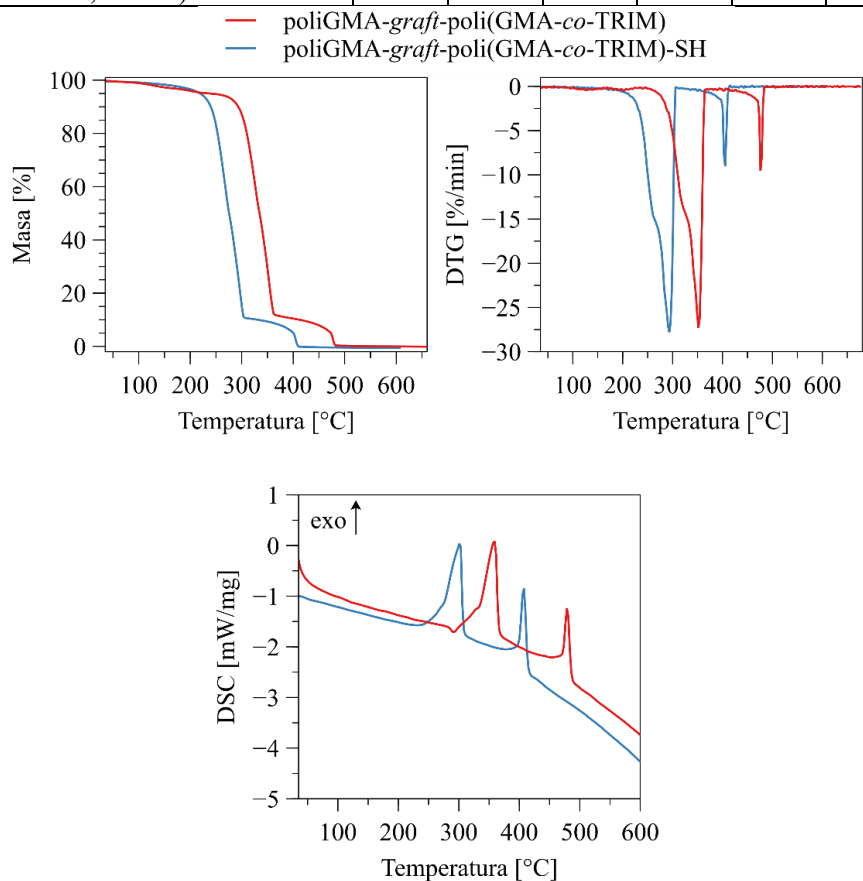
10.8.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych zawierających grupy tiolowe

Właściwości termiczne kopolimerów szczepionych i funkcjonalizowanych grupami tiolowymi w atmosferach utleniającej i obojętnej oceniono za pomocą analizy TG oraz DSC. Tabela 10-29 przedstawia temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm).

Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w atmosferze powietrza syntetycznego przedstawia Rysunek 10-118 i Rysunek 10-119. Na krzywych DTG obu kopolimerów funkcjonalizowanych grupami -SH obserwuje się dwa piki, co wskazuje na dwuetapowy proces degradacji. Pierwsze maksimum szybkości rozkładu ma miejsce w 350 i 356°C ($T_{\max1}$) i towarzyszy mu ubytek masy 86 i 90% (Δm_1), a drugie maksimum obserwuje się przy 460 i 470°C ($T_{\max2}$) z ubytkiem masy 10 i 14% (Δm_2), odpowiednio dla mikrosfer bazujących na TRIM i 1,4DMB.

Tabela 10-29 Dane TG, DTG i DSC dla kopolimerów szczepionych po procesie funkcjonalizacji TGA

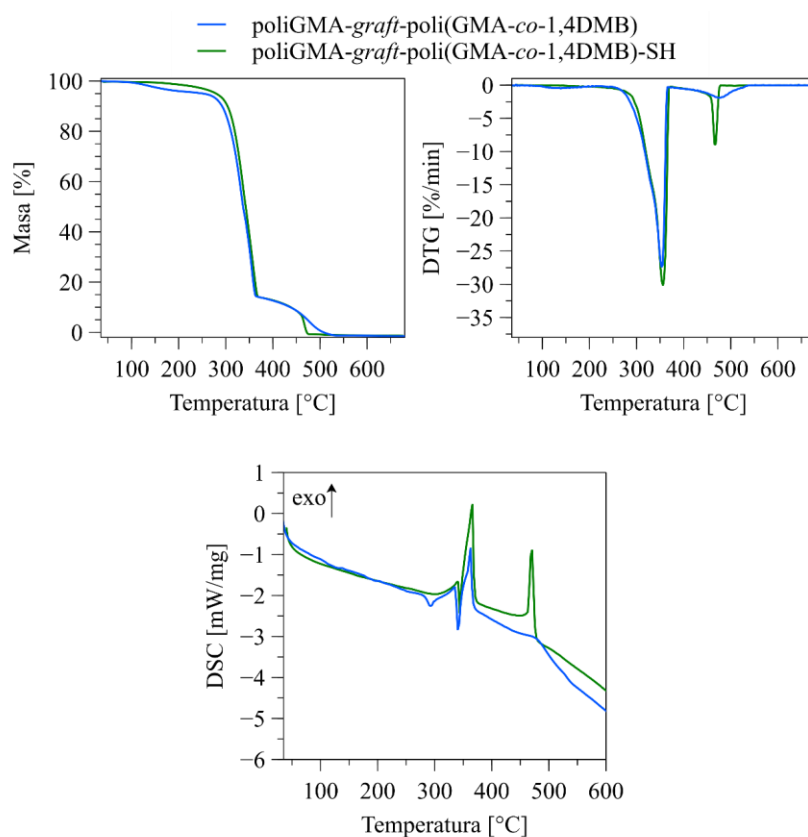
Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{\max 1}$ [°C]	Δm_1 [%]	$T_{\max 2}$ [°C]	Δm_2 [%]
powietrze syntetyczne						
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)	239	335	352	88,0	477	12,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH	288	341	350	90,0	460	10,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)	252	337	354	86,0	476	14,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-SH	280	342	356	86,0	470	14,0
hel						
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)	286	362	337	92,0	564	8,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH	286	375	344	93,0	604	7,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)	197	348	344	85,0	503	15,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-SH	292	367	350	90,0	556	10,0



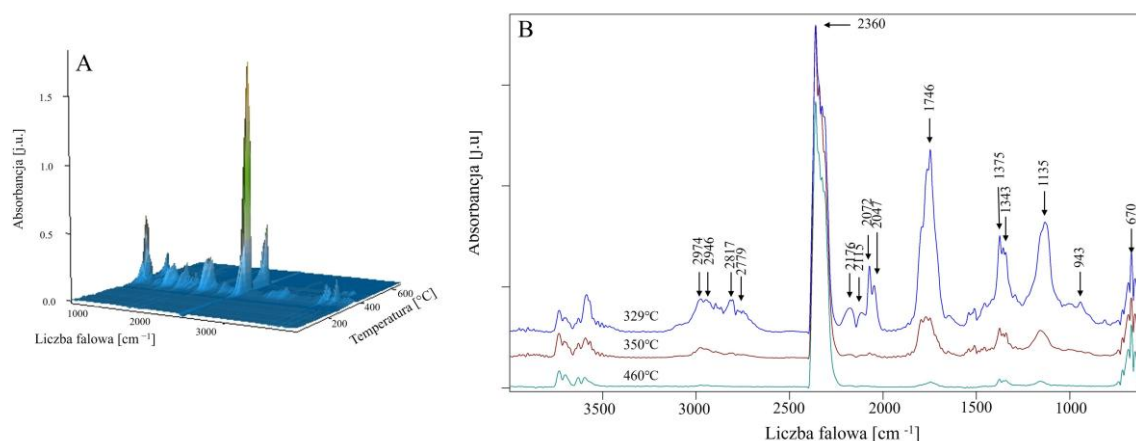
Rysunek 10-118 Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w powietrzu syntetycznym dla poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) i poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH.

Na krzywych DSC dla obu rodzajów kopolimerów obserwuje się dwa główne piki egzotermiczne przy około 350 i 460°C odpowiadające maksimum na krzywych DTG. Poprzedza je mały pik endotermiczny przy około 290°C, bardziej wyraźny dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH. Na podstawie wcześniejszych badań rozkładu termicznego mikrosfer szczepionych poliGMA można wnioskować, że ten endotermiczny etap rozkładu mikrosfer posiadających powierzchniowe grupy -SH jest związany z rozkładem szczepionych liniowych łańcuchów poliGMA.

Stabilność termiczna ($T_{5\%}$) kopolimerów po funkcjonalizacji grupami -SH wzrasta o 49-82°C w porównaniu do kopolimerów wyjściowych. Ponadto wyższą stabilność uzyskano dla kopolimeru sieciowanego TRIM. Wzrost stabilności termicznej mikrosfer wskazuje na skutecznie przeprowadzoną funkcjonalizację z wykorzystaniem kwasu tioglikolowego, ponieważ, jak wykazały wcześniejsze badania stabilności bazowych mikrosfer po funkcjonalizacji TGA, otwarcie pierścieni oksiranowych podwyższa stabilność termiczną polimeru.



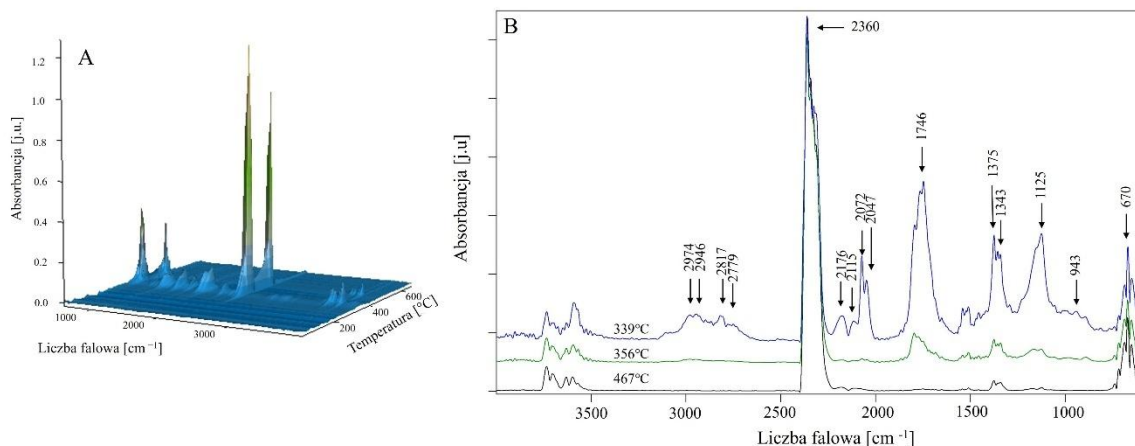
Rysunek 10-119 Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w powietrzu syntetycznym dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) i poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH



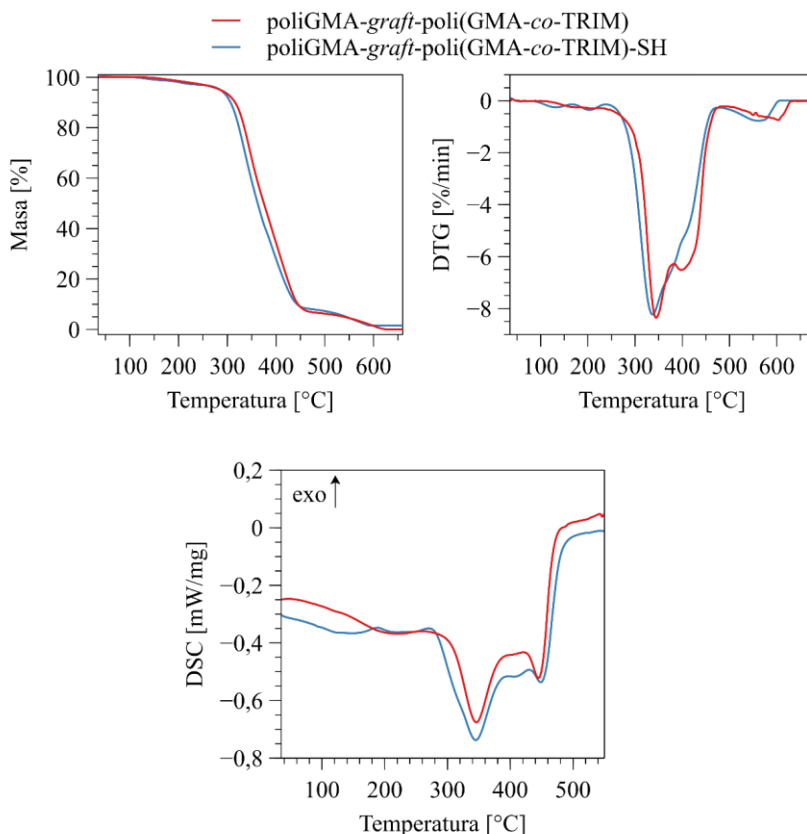
Rysunek 10-120 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w warunkach powietrza syntetycznego

Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla kopolimerów szczepionych po procesie funkcjonalizacji przedstawia Rysunek 10-120 i Rysunek 10-121. Na widmach zebranych w 329°C (poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH) oraz 339°C (poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH), przed maksimum emisji (T_{max1}) obserwuje się pasma absorpcji: przy 2974-2946 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi C-H w grupach metylowych i metylenowych, przy 2800-2680 cm^{-1} związane z obecnością akroleiny. Powstaje ona w wyniku reakcji grup -SH z grupami karbonyłowymi i następnie rozpadzie wiązań C-S i C-O. Tym przemianom towarzyszy emisja COS, o czym świadczą pasma w obszarze 2072-2047 cm^{-1} pochodzą od drgań grupy C=O w COS, a także emisja CO₂ i CO (odpowiednio pasma 2360 i 670 cm^{-1} oraz 2176 i 2114 cm^{-1}). Pasma związane z drganiami rozciągającymi C=O w strukturach estrowych występuje przy 1746 cm^{-1} . Natomiast pasma związane z drganiami deformacyjnymi grup metylowych zaobserwowano przy 1375 i 1356 cm^{-1} . Pasma przy 1135 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających C-O-C w grupach estrowych. Maksimum emisji CO₂, będące wynikiem procesów utleniania, zaobserwowano w temperaturze 352°C (T_{max1}) dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz 356°C dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH). W tej temperaturze obserwuje się pasma o niewielkiej intensywności w obszarze 2974-2946 cm^{-1} , 1796-1746 cm^{-1} oraz przy 1135 cm^{-1} związane z emisją produktów rozkładu usieciowanych fragmentów sieci kopolimerowych. W T_{max2} obserwuje się głównie emisję H₂O, CO₂ i CO. Na podstawie uzyskanych wyników spektroskopowych można stwierdzić, że rozkład mikrosfer szczepionych posiadających powierzchniowe grupy tiolowe w atmosferze utleniającej jest

procesem złożonym i trudno jest jednoznacznie określić jego mechanizm. Jednakże uzyskane widma wskazują, że w początkowym etapie rozkład tych mikrosfer jest wynikiem reakcji grup -SH z grupami estrowymi, przegrupowań powstałych produktów pośrednich, a w wyższych temperaturach dominują reakcje utleniania.

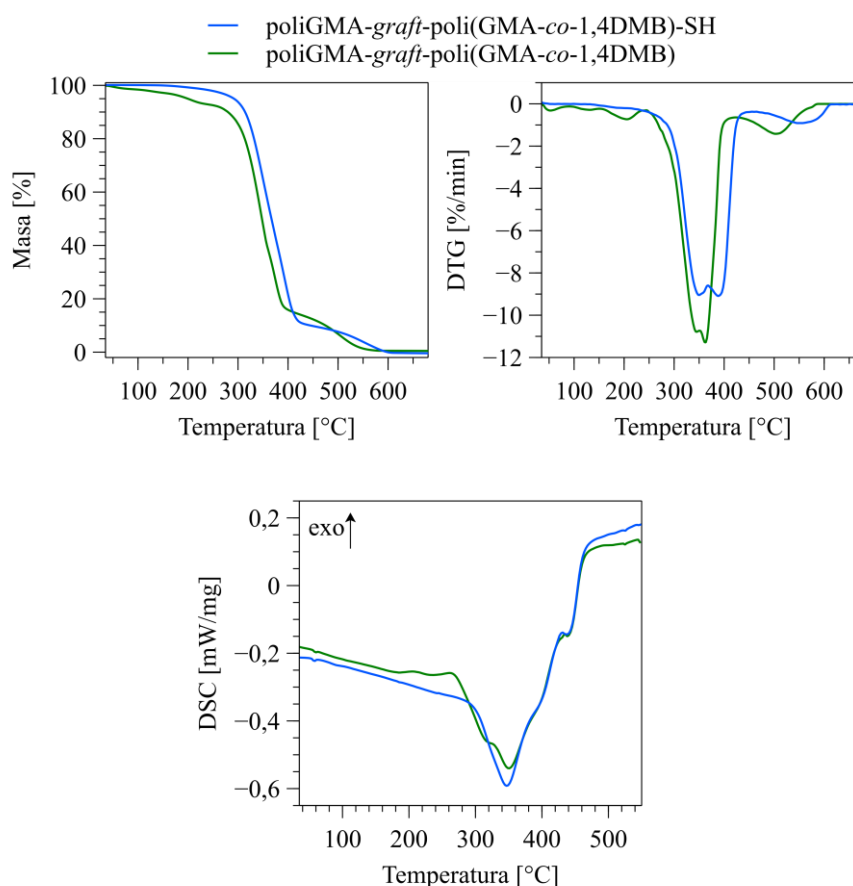


Rysunek 10-121 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym



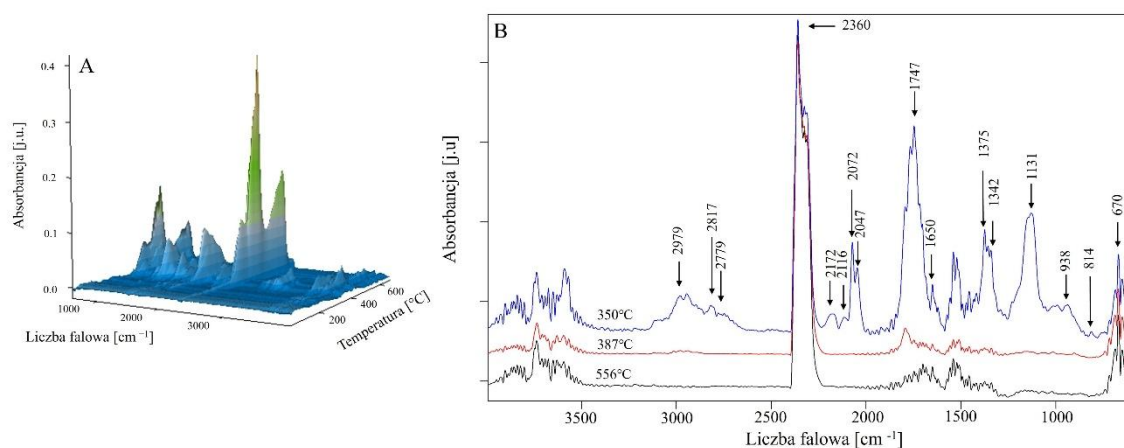
Rysunek 10-122 Krzywe TG, DTG i DSC dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) i poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH uzyskane w helu

Krzywe TG, DTG, DSC otrzymane w atmosferze helu dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH przedstawia Rysunek 10-122, a dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH Rysunek 10-123. Charaktery krzywych DTG dla obu kopolimerów wskazuje na dwuetapowy proces ich degradacji w warunkach gazu obojętnego, ale widoczne jest że w etapie pierwszy nakładają się co najmniej dwa procesy. Pierwsze maksimum obserwuje się przy 344 i 350°C (T_{max1}) z ubytkiem 90,0 i 93,0% (Δm_1), odpowiednio dla kopolimeru sieciowanego TRIM i 1,4DMB. Drugie maksimum przypada w 553 i 604°C (T_{max2}) i towarzyszy mu utrata masy wynosząca 7,0 i 10,0% (Δm_2). Na krzywych DSC obserwuje się dwa wyraźne maksima odpowiadające pikom na krzywych DTG, które wskazują na endotermiczny charakter rozkładu w obu etapach. Na podstawie wartości $T_{5\%}$ można stwierdzić, że mikrosfery sieciowane 1,4DMB wykazują wyższą stabilność termiczną w warunkach nieutleniających w porównaniu z tymi sieciowanymi TRIM.

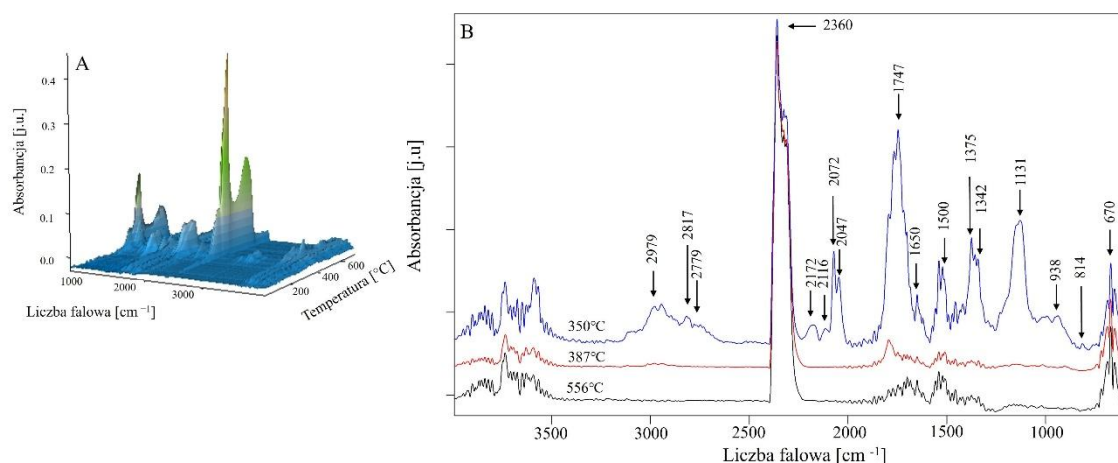


Rysunek 10-123 Krzywe TG, DTG i DSC dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) i poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH uzyskane w helu

Dodatkowo przeprowadzono analizę FTIR gazowych produktów degradacji obu typów mikrosfer. Widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimum emisji przedstawia Rysunek 10-124 i Rysunek 10-125. Na widmach dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla: drgań rozciągających C-H ($2976\text{--}2949\text{ cm}^{-1}$), drgań rozciągających C-H w aldehydach ($2819\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$), dwutlenku węgla ($2360\text{--}2326\text{ cm}^{-1}$ oraz 670 cm^{-1}), tlenku węgla ($2177\text{--}2116\text{ cm}^{-1}$), drgań C=O w COS ($2072\text{--}2047\text{ cm}^{-1}$), drgań C=O (1747 cm^{-1}), drgań C=C (1650 cm^{-1}), drgań deformacyjnych C-H ($1375\text{--}1343\text{ cm}^{-1}$), drgań C-O-C (1127 cm^{-1}). Na widmach wyekstrahowanych w maksimach emisji dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH obserwuje się następujące pasma absorpcji dla: drgań rozciągających C-H ($2979\text{--}2949\text{ cm}^{-1}$), drgań rozciągających C-H w aldehydach ($2817\text{--}2779\text{ cm}^{-1}$), dwutlenku węgla ($2360\text{--}2326\text{ cm}^{-1}$ oraz 670 cm^{-1}), tlenku węgla ($2172\text{--}2116\text{ cm}^{-1}$), drgań C=O w COS ($2072\text{--}2047\text{ cm}^{-1}$), drgań C=O (1747 cm^{-1}), drgań C=C (1650 cm^{-1}), drgań C=C w pierścieniu aromatycznym (1500 cm^{-1}), drgań deformacyjnych C-H ($1375\text{--}1342\text{ cm}^{-1}$), drgań C-O-C (1131 cm^{-1}). Na podstawie analizy pasm absorpcji można stwierdzić, że w atmosferze obojętnej, podobnie jak w utleniającej, w trakcie degradacji termicznej dochodzi do rozkładu kopolimerów w wyniku reakcji grup -SH z grupami karbonyłowymi, czemu towarzyszy emisja COS, CO₂ i CO.



Rysunek 10-124 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimum emisji (B) uzyskana w helu



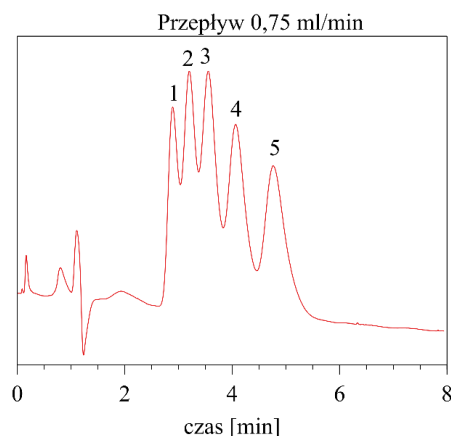
Rysunek 10-125 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

10.8.2. Badanie selektywności kopolimerów szczepionych zawierających grupy tiolowe

Wykorzystano poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRM)-SH jako materiały wypełniające kolumny do HPLC. Rozdział alkilobenzenów posłużył do oceny parametrów charakteryzujących sprawność badanej kolumny. W tym celu przeprowadzono analizę chromatograficzną zmieniając objętościowe natężenia przepływu fazy ruchomej w zakresie 0,75 – 1,5 ml/min. Jedynie w najniższym przepływie udało się uzyskać rozdzielanie pików, ale nie było ono satysfakcjonujące (Rysunek 10-126). Obliczone rozdzielczości pików przedstawia Tabela 10-30. Z przedstawionych danych wynika, że kolumna wykazuje się niewielką zdolnością rozdzielczą. Na podstawie uzyskanych chromatogramów możliwe było obliczenie wartości *R* tylko dla najniższego natężeniu przepływu. Przy wyższych natężeniach przepływu rozdział był praktycznie niemożliwy.

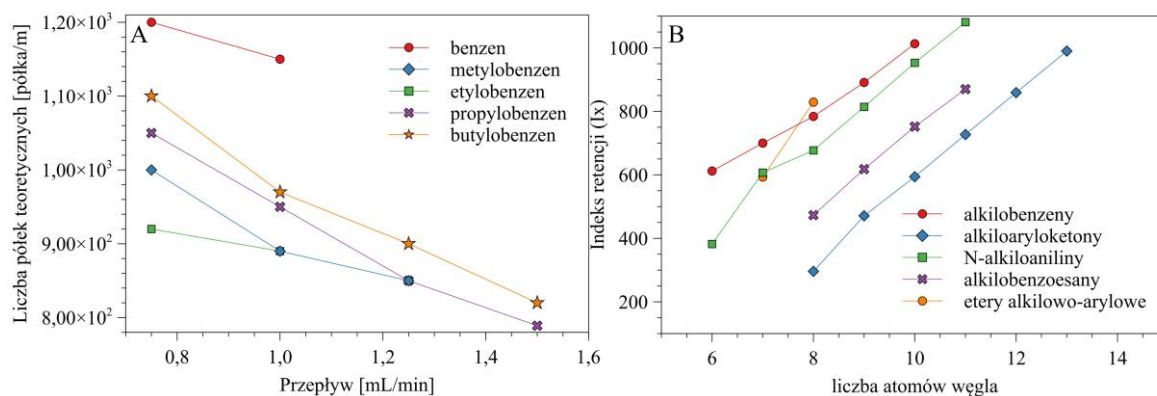
Tabela 10-30 Rozdzielczość obliczona na podstawie chromatogramów uzyskanych przy różnych objętościowych natężeniach przepływu. Kolejność elucji: 1. benzen; 2. metylobenzen; 3. etylobenzen; 4. propylobenzen; 5. butylobenzen

Przepływ (mL/min)	R(2/1)	R(3/2)	R(4/3)	R(5/4)
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-SH				
0,75	0,80	0,72	0,98	1,02
1,00	0,65	-	-	0,98
1,25	-	-	-	0,84
1,50	-	-	-	0,77



Rysunek 10-126 Chromatogramy rozdzielania alkilobenzenów uzyskane przy różnych objętościowych natężeniach przepływu na kolumnie wypełnionej poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH. Kolejność elucji: 1-benzen, 2-metylobenzen, 3-etylobenzen, 4-propylobenzen, 5-butylobenzen.

Wpływ objętościowego natężenia przepływu na liczbę pól teoretycznych badanej kolumny przedstawia Rysunek 10-127. TPN wyznaczona dla alkilobenzenów mieści się między $7,9 \cdot 10^2$ – $1,20 \cdot 10^3$. Wraz ze wzrostem szybkości przepływu fazy ruchomej nastąpił spadek liczby pól teoretycznych.



Rysunek 10-127 Zależność TPN od objętościowego natężenia przepływu fazy ruchomej (A) oraz zależność indeksów retencji od liczby atomów węgla w cząsteczkach mieszanin testowych (B) dla kolumny poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH

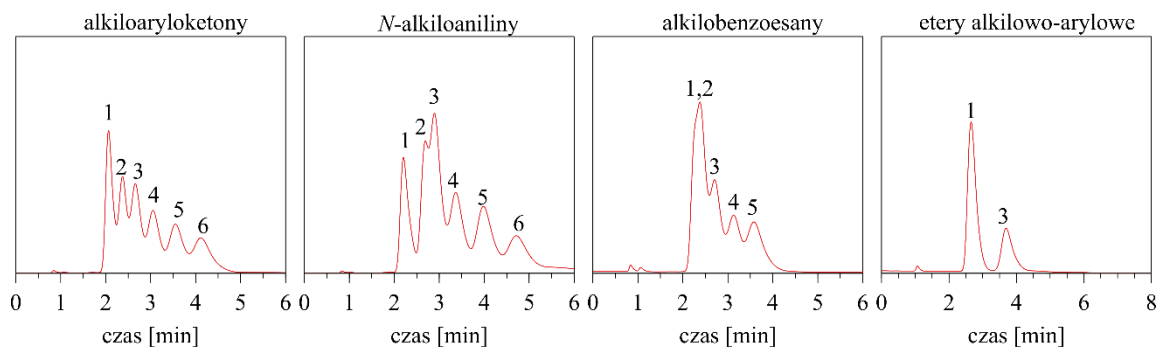
Na podstawie oceny I_x związków należących do pięciu różnych szeregów homologicznych oraz związków testowych: *p*-krezolu, 2-fenylloetan-1-olu, toluenu, nitrobenzenu oraz *N*-metyloaniliny oceniono selektywność wypełnienia kolumny. Tabela 10-31 przedstawiono I_x badanych związków testowych. Wykorzystując skalę alkiloaryloketonów wartości I_x są zdecydowanie wyższe niż spodziewane, ponieważ

występuje oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami substancji bazowych, a wypełnieniem kolumny. Jako skalę porównawczą do wyznaczenia I_x substancji testowych wykorzystano skalę też alkilobenzenów. Na podstawie I_x stwierdzono, że kolumna poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH najsilniej oddziałuje z nitrobenzenem i toluenem (oddziaływania π - π oraz dipolowe), a najsłabiej z 2-fenylometan-1-olem (charakter donora wiązań wodorowych). Chromatogramy rozdziału mieszanin testowych należących do pięciu różnych szeregów homologicznych przedstawia Rysunek 10-128. Widoczne jest, że rozdziały są niepełne, piki są słabo rozdzielone, nie schodzą do linii bazowej. Na podstawie nachylenia i położenia krzywych na wykresie zależności I_x od liczby atomów węgla w cząsteczkach substancji należących do różnych szeregów homologicznych (Rysunek 10-127) można wnioskować, że siła oddziaływań mieszanin testowych z badanym materiałem maleje od alkilobenzenów do alkiloaryloketonów. Krzywe parami dla eterów alkilowo-arylowych i *N*-alkiloanilin oraz alkiloaryloketonów i alkilobenzoesanów są prawie równoległe. Dowodzi to, że związki wykazują podobny charakter oddziaływań z kopolimerem stanowiącym wypełnienie kolumny.

Znaczące pogorszenie zdolności rozdzielczych wypełnienia poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH jak również poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) jest najprawdopodobniej wynikiem zmniejszenia powierzchni właściwej tych materiałów oraz zamknięciem mezoporów o mniejszych średnicach. Ze względu na małą efektywność rozdzielów chromatograficznych szerokie, zastosowanie tych materiałów jako wypełnień chromatograficznych wydaje się niekorzystne.

Tabela 10-31 Wskaźniki retencji związków testowych na badanych kopolimerach

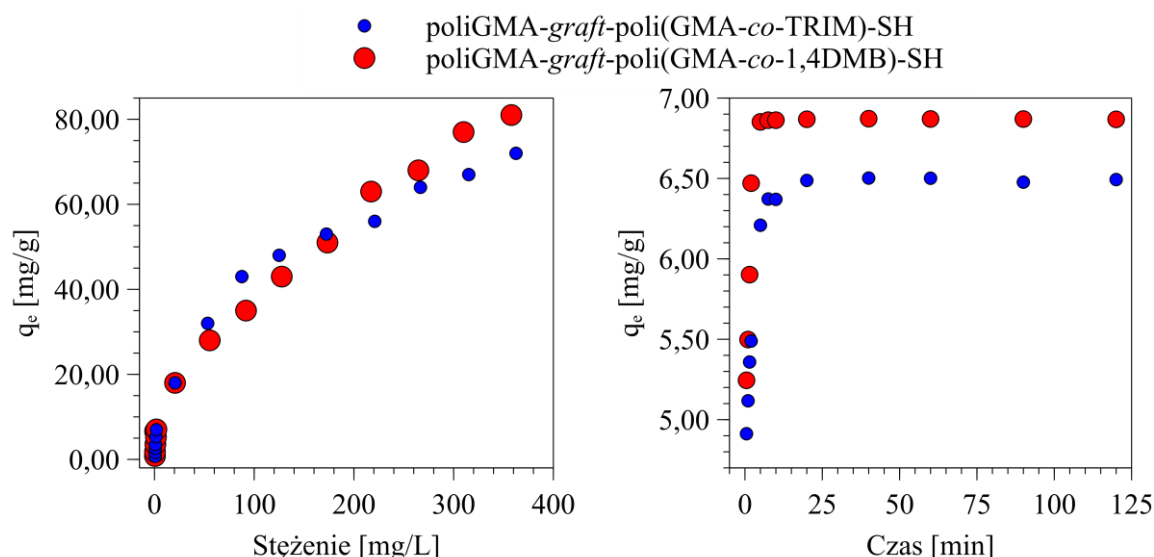
Skala indeksów	Indeks retencji I_x				
	toluen	nitrobenzen	<i>p</i> -krezol	2-fenylometan-1-ol	<i>N</i> -metyloanilina
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH					
alkilobenzeny	664	578	289	25	529
alkiloaryloketony	1042	980	773	495	945



Rysunek 10-128 Chromatogramy rozdzielania mieszanin testowych na kolumnie upakowanej mikrosferami poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH. Warunki procesu: kolumna 100 × 4,6 mm; faza ruchoma: ACN/bufor fosforanowy pH 7, 50/50 (v/v); natężenie przepływ 1ml/min; detektor UV 254 nm; kolejność elucji: alkiloaryloketony: 1-fenylotetan-1-on (1); 1-fenylopropan-1-on (2); 1-fenylbutan-1-on (3); 1-fenylpentan-1-on (4); 1-fenylheksan-1-on (5); 1-fenylheptan-1-on (6); N-alkiloaniliny: anilina (1); N-metyloanilina (2); N-etyloanilina (3); N-propyloanilina (4); N-pentyloanilina (5); N-heksyloanilina (6); alkilobenzoesy: benzoesan metylu (1); benzoesan etylu (2); benzoesan propylu (3); benzoesan butylu (4); benzoesan pentylu (5); etery alkilowo-arylowe: metoksybenzen (1); etoksybenzen (2); butoksybenzen (3)

10.8.3. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji IBU

Kopolimery poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-SH oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-SH zastosowano jako sorbenty do usuwania IBU z wodnych roztworów. Badanie sorpcji przeprowadzono metodą statyczną z roztworów IBU o pH = 3 w zakresie stężeń od 2,5 mg/L do 400 mg/L, stosując 10% dodatek metanolu do wody w celu polepszenia rozpuszczalności IBU. Wyznaczono izotermy eksperymentalne pokazane na Rysunku 10-129. Z przebiegu izoterm wynika, że w badanym zakresie stężeń q_e nie osiąga maksymalnej stałej wartości. Pojemność sorpcyjna wyznaczona z największego stężenia IBU wynosi 72 mg/g i 81 mg/g odpowiednio dla kopolimeru bazującego na TRIM i 1,4DMB. Ponieważ nie osiągnięto plateau na izotermach eksperymentalnych, nie dopasowano teoretycznych modeli izoterm adsorpcji.



Rysunek 10-129 Wpływ stężenia IBU (z lewej) i czasu adsorpcji (z prawej) na q_e dla mikrosfer *poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH* oraz *poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-SH*

Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję IBU z roztworu o $\text{pH} = 3$ na kopolimerach badano przy stężeniu 20 mg/L w temperaturze pokojowej, w zakresie czasów od 0,5 do 120 minut. Zależność pojemności sorpcyjnej od czasu kontaktu pokazano na Rysunku 10-129.

Zaobserwowano, że w początkowej fazie procesu ilość IBU zaadsorbowana na polimerach rosła bardzo szybko, osiągając wartości pojemności sorpcyjnej (q_e) ok. 6,2 mg/g już po 5 minutach dla obu polimerów. Następnie wartości q_e stabilizowały się, co wskazuje na osiągnięcie stanu równowagi w czasie od ok. 10 do 20 minut.

Do opisu kinetyki adsorpcji wykorzystano równania: PFO, PSO i IPD. W oparciu o Równania 9 i 10 wyznaczono wartości parametrów k_1 , k_2 , $q_{\max}$ oraz współczynnik determinacji R^2 dla danych eksperymentalnych (Tabela 10-32).

Niskie wartości współczynnika determinacji R^2 oraz wyraźna rozbieżność między eksperymentalną pojemnością sorpcyjną (q_{exp}), a wartościami wyliczonymi z modelu ($q_{\max 1}$) wskazują, że model PFO nie odwzorowuje właściwie przebiegu procesu sorpcji w badanych warunkach (Tabela 10-32). Natomiast uzyskane wartości R^2 dla modelu PSO są bliskie 1, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu do danych doświadczalnych. Ponadto wartości $q_{\max 2}$ są bliskie wartości q_{exp} , co potwierdza, że model ten trafnie opisuje zachowanie układu. Taki przebieg sugeruje, że główną rolę w procesie sorpcji odgrywają oddziaływania chemiczne. Potwierdza to również analiza błędów SSE (Równanie 12). Po procesach szczepienia i funkcjonalizacji grupami – SH zaobserwowano wzrost szybkości dyfuzji na powierzchni, o czym świadczy wartość k_{11} dla obu kopolimerów. W drugim etapie dyfuzja

wewnątrz porów została ograniczona, jednak wartość po procesach modyfikacji są wyższe niż dla kopolimerów modyfikowanych grupami -SH, co wynika z modelu IPD (Równanie 11).

Tabela 10-32 Parametry kinetyczne sorpcji IBU na badanych kopolimerach

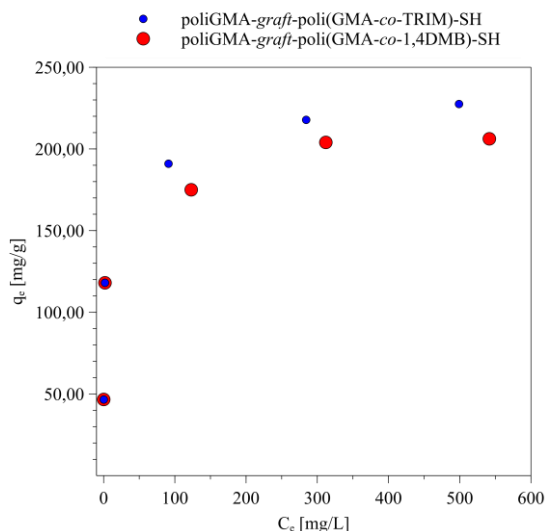
		poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH	poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-SH
PFO	q_{exp} [mg/g]	6,50	6,87
	k_1	$4,24 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,532	0,413
	q_{max1} [mg/g]	0,959	0,959
PSO	SSE	4,892	7,812
	k_2	$2,59 \cdot 10^{-1}$	1,42
	R^2	0,999	0,999
	q_{max2} [mg/g]	6,506	6,87
IPD	SSE	0,004	0,0018
	k_{i1} [mg/g*min ^{-1/2}]	0,838	1,249
	C_1 [mg/g]	4,309	4,327
	R^2_1	0,992	0,958
	SSE	0,0016	0,964
	k_{i2} [mg/g*min ^{-1/2}]	0,178	0,312
	C_2 [mg/g]	5,834	6,0654
	R^2_2	0,781	0,875
	SSE	0,004	1,470
	k_{i3} [mg/g*min ^{-1/2}]	0,0009	0,0005
	C_3 [mg/g]	6,499	6,865
	R^2_3	0,758	0,814
	SSE	0,0022	0,00004

10.8.4. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy tiolowe do sorpcji jonów srebra

Badanie możliwości praktycznego wykorzystania otrzymanych sorbentów z grupami tiolowymi do sorpcji jonów srebra przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie we współpracy z dr hab. Grzegorzem Wójcikiem prof. UMCS.

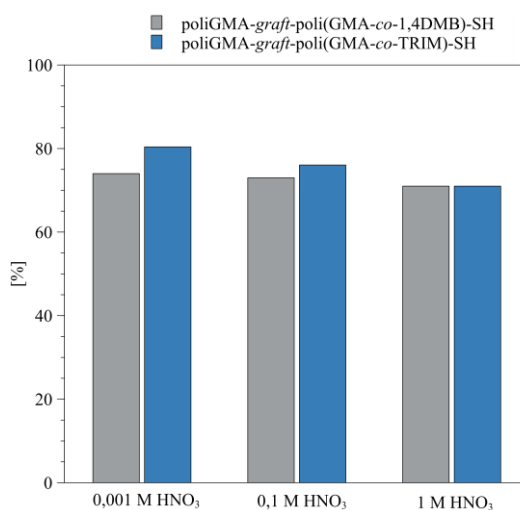
Kopolimery poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-SH oraz poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-SH zastosowano jako sorbenty do usuwania jonów Ag⁺. Badanie sorpcji przeprowadzono metodą statyczną z roztworów wodnych HNO₃ o stężeniach

0,001 M, 0,1 M i 1 M w zakresie stężeń Ag(I) od 100 do 1000 mg/L. Eksperymentalne izotermy adsorpcji z 0,001M roztworu HNO_3 pokazano na Rysunku 10-130. Na podstawie izoterm wyznaczono maksymalną pojemność sorpcyjną, która wynosi 206 mg/g i 227 mg/g odpowiednio dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB i TRIM.



Rysunek 10-130 Wpływ stężenia jonów Ag(I) na q_e przy stężeniu HNO_3 równym 0,001 M

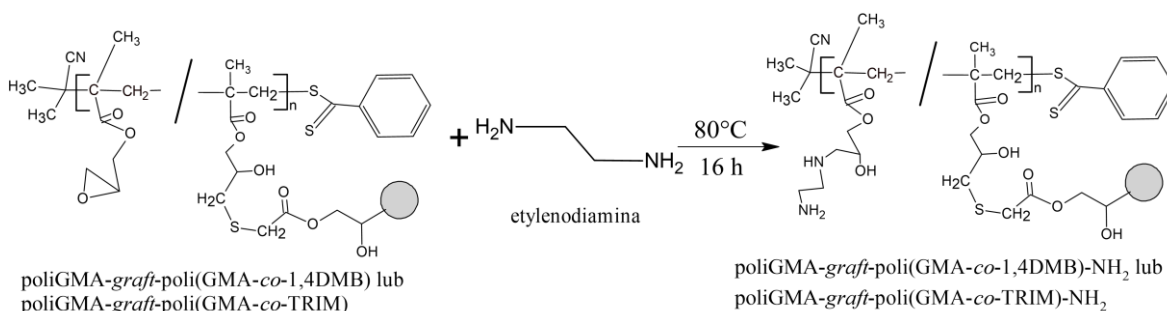
Ponadto na Rysunku 10-131 przedstawiono stopień usuwania jonów Ag^+ z roztworu o stężeniu 480 mg/L w zależności od stężenia HNO_3 . Otrzymane wyniki wskazują na efektywność sorpcji w granicach 71-80%. Maksymalne wartości stopnia usuwania uzyskano w układzie o największym pH. Wzrost stężenia roztworu HNO_3 powoduje obniżenie wydajności procesu adsorpcji. Ponadto lepsze wydajności uzyskano dla kopolimeru bazującego na TRIM.



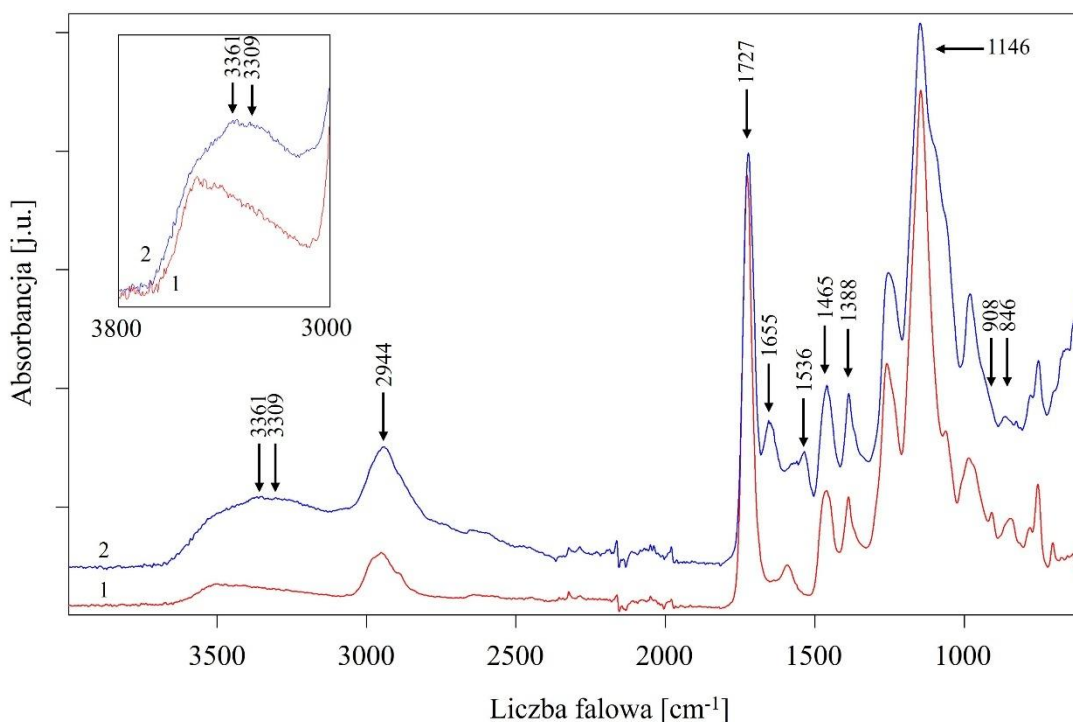
Rysunek 10-131 Wpływ stężenia HNO_3 na stopień usuwania jonów Ag(I) (przy $C_0 \text{ Ag(I)} = 480 \text{ mg/L}$)

10.9. Charakterystyka mikrosfer szczepionych funkcjonalizowanych aminami

Mikrosfery polimerowe poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ oraz poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ otrzymano poprzez funkcjonalizację szczepionych mikrosfer za pomocą etano-1,2-diaminy w środowisku toluenu (Rysunek 10-132).



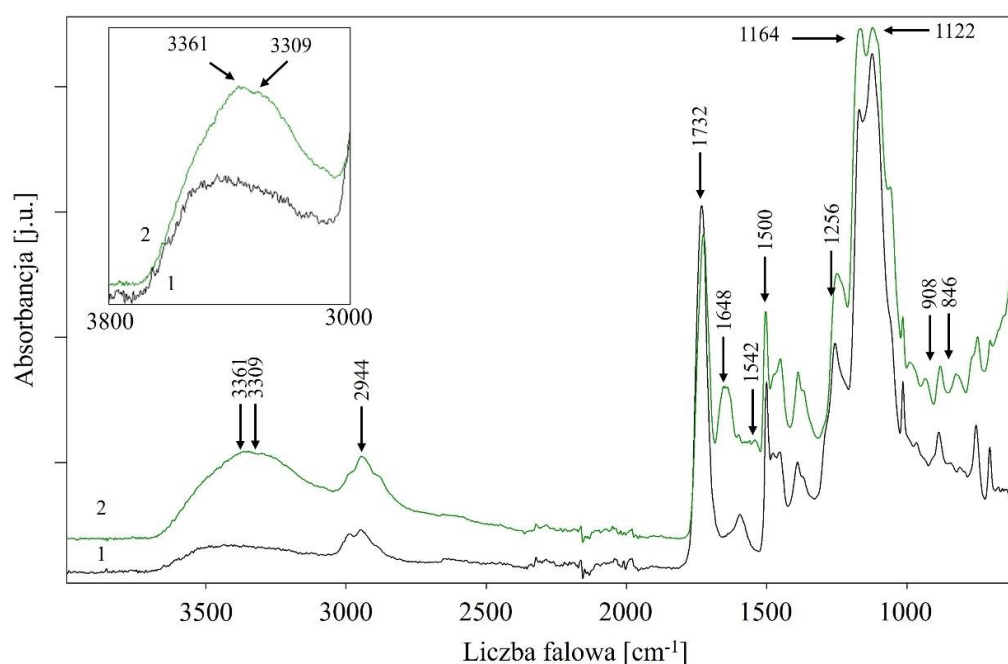
Rysunek 10-132 Schemat funkcjonalizacji mikrosfer polimerowych po procesie szczepienia za pomocą etano-1,2-diaminy



Rysunek 10-133 Widma FTIR dla poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM) (1), poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-NH₂ (2)

Strukturę mikrosfer po procesie modyfikacji grupami aminowymi potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR (Rysunek 10-133 i Rysunek 10-134). Na widmie polimeru bazującego na TRIM obserwuje się charakterystyczne pasma absorpcji związane

z drganiami: rozciągającymi -NH (3361 i 3309 cm^{-1}), rozciągającymi grup metylowych i metylenowych (2944 cm^{-1}), drganiami grupy karbonylowej (1727 cm^{-1}), deformacyjnymi -N-H (1655 i 1536 cm^{-1}) [158], deformacyjnymi grup metylowych i metylenowych (1465 i 1388 cm^{-1}), grup C-O-C w estrach (1146 cm^{-1}). Ponadto nie obserwuje się pasm związanych z drganiami pierścienia oksiranowego (908 i 846 cm^{-1}), co wskazuje na otwarcie pierścieni oksiranowych podczas procesu funkcjonalizacji. Pasma charakterystyczne dla drgań kopolimeru wyjściowego potwierdzają, że usieciowana struktura polimeru nie została naruszona w trakcie procesu modyfikacji.



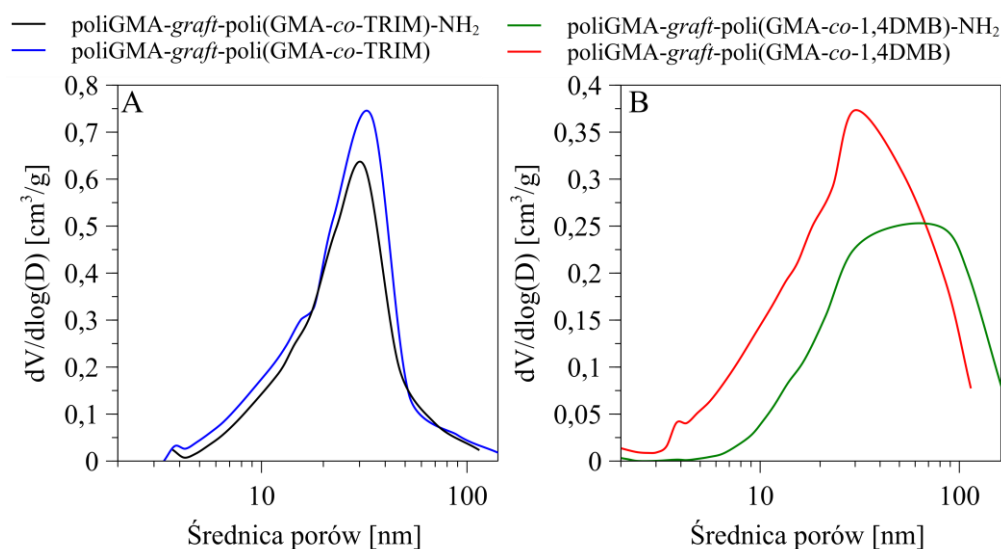
Rysunek 10-134 Widma FTIR dla poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB) (1), poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂ (2)

Na widmie polimeru sieciowanego 1,4DMB zawierającego grupy aminowe (Rysunek 10-134) obserwuje się pasma absorpcji charakterystyczne dla kopolimeru wyjściowego: 2944 cm^{-1} (drżenia rozciągające grup metylowych i metylenowych), 1732 cm^{-1} (drżenia grupy karbonylowej), 1500 cm^{-1} (drżenia C=C w pierścieniu benzenowym), 1164 i 1122 cm^{-1} (drżenia grupy C-O-C w estrach), co potwierdza, że usieciowana struktura kopolimeru po procesie modyfikacji pozostała nienaruszona. Zanik pasm absorpcji związanych z drganiami pierścienia oksiranowego przy 908 i 846 cm^{-1} oraz pojawienie się pasm pochodzących od drgań rozciągających -NH przy 3361 i 3309 cm^{-1} oraz przy 1648 i 1542 cm^{-1} związanych z drganiami deformacyjnymi -NH potwierdza, że grupy aminowe zostały wprowadzone do struktury mikrosfer.

Tabela 10-33 Wyniki analizy elementarnej dla mikrosfer szczepionych po funkcjonalizacji grupami aminowymi.

Kopolimer	Procentowa zawartość [%]			
	C	H	N	S
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-NH ₂	54,36	7,28	2,97	2,67
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-NH ₂	55,16	6,71	3,34	2,79

Wyniki analizy elementarnej potwierdzają, że po procesie szczepienia udało się wprowadzić do struktury chemicznej kopolimerów grupy aminowe. Zawartość azotu dla polimeru sieciowanego TRIM wynosi 2,97%, natomiast dla polimeru sieciowanego 1,4DMB - 3,34% (Tabela 10-33).



Rysunek 10-135 Rozkład wielkości porów dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ (A) oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (B).

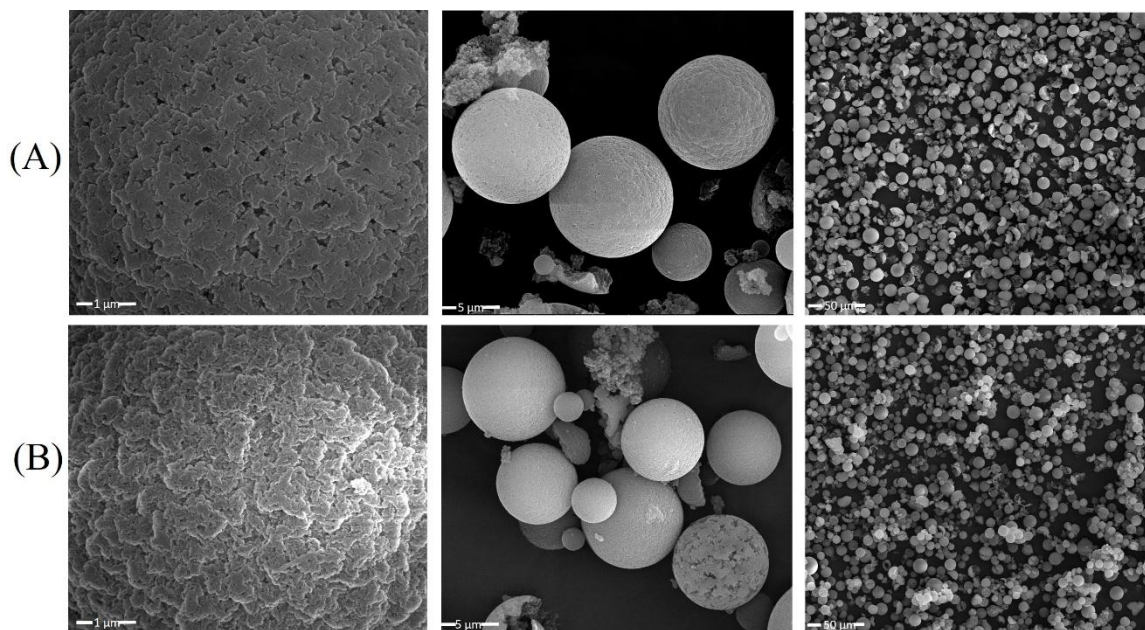
Struktura porowata mikrosfer została zbadana przy użyciu niskotemperaturowej metody adsorpcji-desorpcji azotu (Rysunek 10-135). Analiza wykazała, że po procesie funkcjonalizacji mikrosfer szczepionych poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM) grupami aminowymi następuje spadek powierzchni właściwej z 75 m²/g do 57 m²/g, natomiast po funkcjonalizacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB) następuje spadek powierzchni właściwej z 71 do 29 m²/g. Redukcja tych wartości może być wynikiem częściowej reorganizacji struktury porowatej w wyniku chemicznej modyfikacji powierzchni. Parametry charakteryzujące porowatość próbek zestawiono w Tabela 10-34.

Tabela 10-34 Parametry charakteryzujące porowatość próbek: powierzchnia właściwa S_{BET} , całkowita objętość porów V_p , średnica porów w maksimum PSD (PSD_{max}).

Kopolimer	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	PSD_{max} [nm]
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -TRIM)-NH ₂	57	0,33	32
poliGMA- <i>graft</i> -poli(GMA- <i>co</i> -1,4DMB)-NH ₂	29	0,23	50

W przypadku polimeru sieciowanego TRIM objętość porów uległa niewielkiej zmianie z 0,39 na 0,33 cm^3/g , natomiast dla polimeru sieciowanego 1,4DMB następuje znaczny spadek z 0,39 na 0,23 cm^3/g . Analiza rozkładu wielkości porów dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ ujawniła obecność jednego maksimum przy 32 nm. Po procesie funkcjonalizacji mniejsze pory mogły zostać zablokowane przez nowo wprowadzone grupy funkcyjne, dlatego nie obserwuje się maksimum w zakresie mikroporów. Dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ obserwuje się bardzo szerokie maksimum w zakresie 29-84 nm, co oznacza, że materiał po funkcjonalizacji grupami aminowymi wykazuje wyjątkowo zróżnicowaną strukturę mezoporów, bez wyraźnie dominującej jednej klasy wielkości.

Morfologię mikrosfer po modyfikacji grupami aminowymi zbadano za pomocą analizy SEM. Z mikrografii SEM (Rysunek 10-136) widoczne jest, że cząstki kopolimeru zachowały mikrosferyczny kształt po modyfikacji chemicznej. Ich powierzchnia jest chropowata i ziarnista, obecne są w niej duże pory. Można zatem wnioskować, że funkcjonalizacja przeprowadzona z użyciem etano-1,2-diaminy nie niszczy porowatej struktury mikrosfer, która powstała w procesie polimeryzacji.



Rysunek 10-136 Zdjęcia SEM dla mikrosfer poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (A) oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ (B)

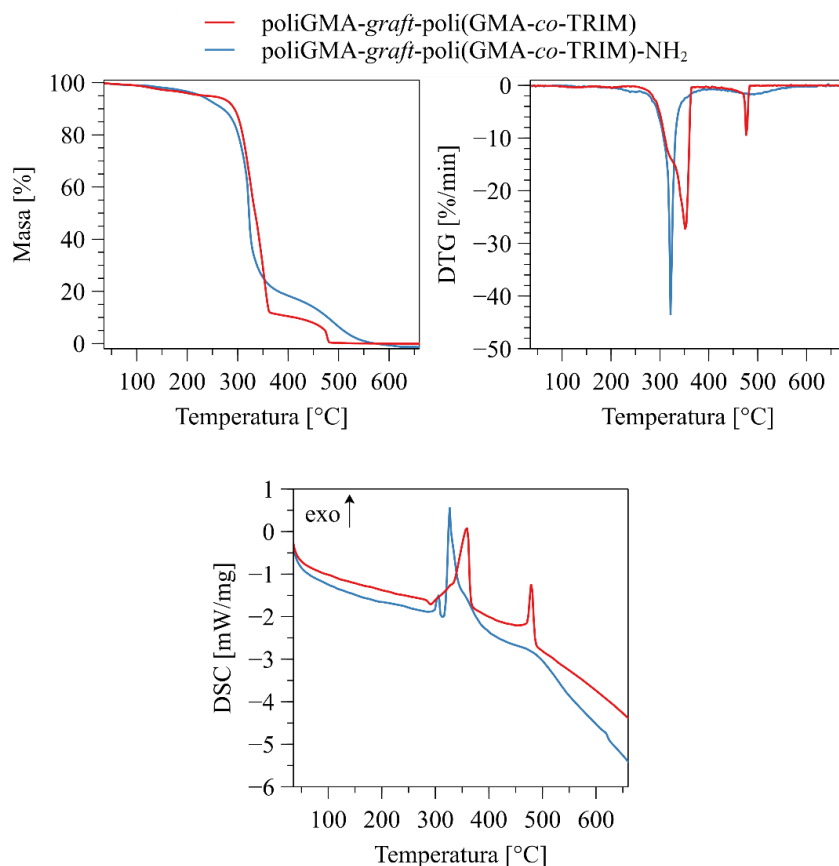
10.9.1. Badanie właściwości termicznych kopolimerów szczepionych funkcjonalizowanych aminami

Właściwości termiczne mikrosfer modyfikowanych grupami aminowymi zbadano w atmosferach utleniającej i obojętnej za pomocą analizy TG oraz DSC. W Tabeli 10-35 zestawiono temperatury 5% i 50% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), temperatury maksymalnego ubytku masy ($T_{\max}$) oraz odpowiadające im ubytki masy (Δm).

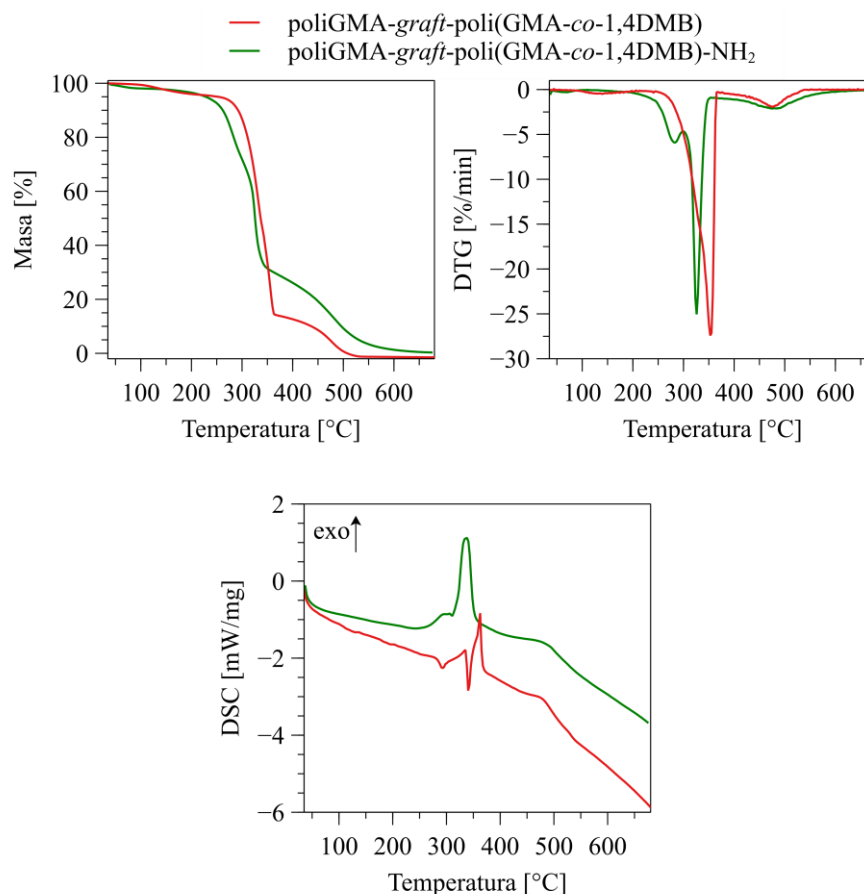
Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów po funkcjonalizacji grupami aminowymi otrzymane w syntetycznym powietrzu przedstawia Rysunek 10-137 i Rysunek 10-138. Polimer poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ ($T_{5\%} = 227^{\circ}\text{C}$) charakteryzuje się niższą stabilnością termiczną, w porównaniu do polimeru szczepionego ($T_{5\%} = 239^{\circ}\text{C}$). Również temperatura połowicznego rozkładu jest niższa dla polimeru funkcjonalizowanego aminami o 13°C . Pierwszy etap rozkładu na krzywej DTG dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ obserwuje się przy 322°C ($T_{\max 1}$) z ubytkiem masy 77,0% (Δm_1), a drugi etap przy 492°C ($T_{\max 2}$) z ubytkiem masy 23,0% (Δm_2). Na krzywej DSC obserwuje się dwa główne piki egzotermiczne, których maksima odpowiadają maksimum pików na krzywych DTG. Dodatkowo, pierwszy pik główny poprzedzony jest niewielkim pikiem egzotermiczny, który może być związany z efektem cieplnym reakcji grup aminowych z karbonyłowymi i pękaniu łańcuchów szczepionego polimeru liniowego.

Tabela 10-35 Dane TG i DTG dla otrzymanych mikrosfer funkcjonalizowanych grupami -NH₂

Nazwa próbki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	T_{max1} [°C]	Δm_1 [%]	T_{max2} [°C]	Δm_2 [%]	T_{max3} [°C]	Δm_3 [%]
powietrze syntetyczne								
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)	239	335	-	-	352	88,0	477	12,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-NH ₂	227	322	-	-	322	77,0	492	23,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)	252	337	-	-	354	86,0	476	14,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-NH ₂	228	326	-	-	326	69,0	474	31,0
hel								
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)	286	362	-	-	337	92,0	564	8,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-NH ₂	246	345	-	-	337	81,0	512	19,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)	226	348	-	-	344	85,0	503	15,0
poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-NH ₂	250	352	286	30,0	357	45,5	526	24,5

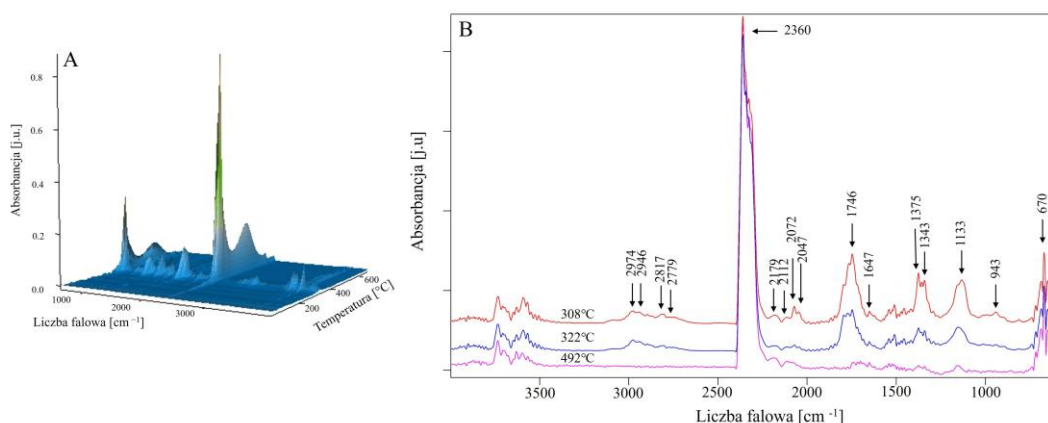


Rysunek 10-137 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych TRIM przed i po modyfikacji grupami – NH₂ w powietrzu syntetycznym



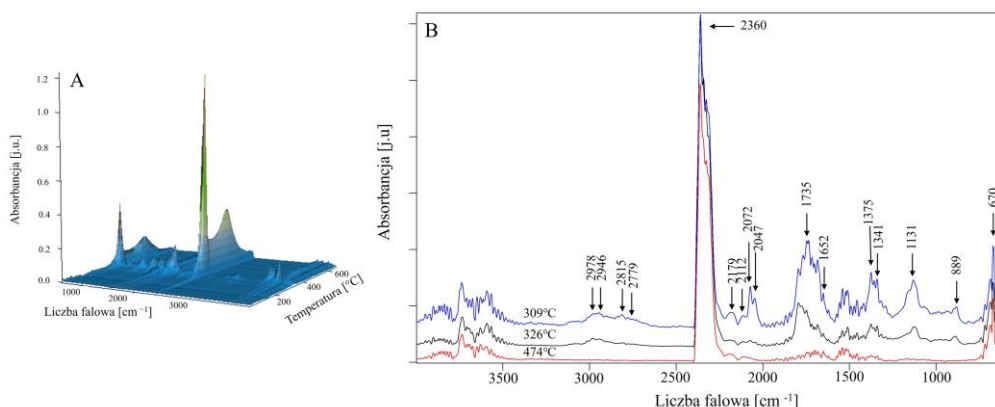
Rysunek 10-138 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB przed i po modyfikacji grupami –NH₂ w powietrzu syntetycznym

Dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB po procesie funkcjonalizacji grupami aminowymi również obserwuje się obniżenie stabilności termicznej z 252 na 228°C w porównaniu z kopolimerem wyjściowym, o czym świadczy wartość $T_{5\%}$. Na krzywej DTG obserwuje się dwa główne piki rozkładu z maksimum przy 326°C ($T_{\max1}$), z ubytkiem masy 69% (Δm_1), oraz przy 474°C ($T_{\max2}$) z ubytkiem masy wynoszącym 31% (Δm_2). Dodatkowo obecność ramienia z maksimum przy 283°C na pierwszym pikie DTG sugeruje złożony charakter pierwszego etapu rozkładu kopolimeru. Maksima trzech egzotermicznych pików na krzywej DSC odpowiadają maksimum na krzywej DTG.



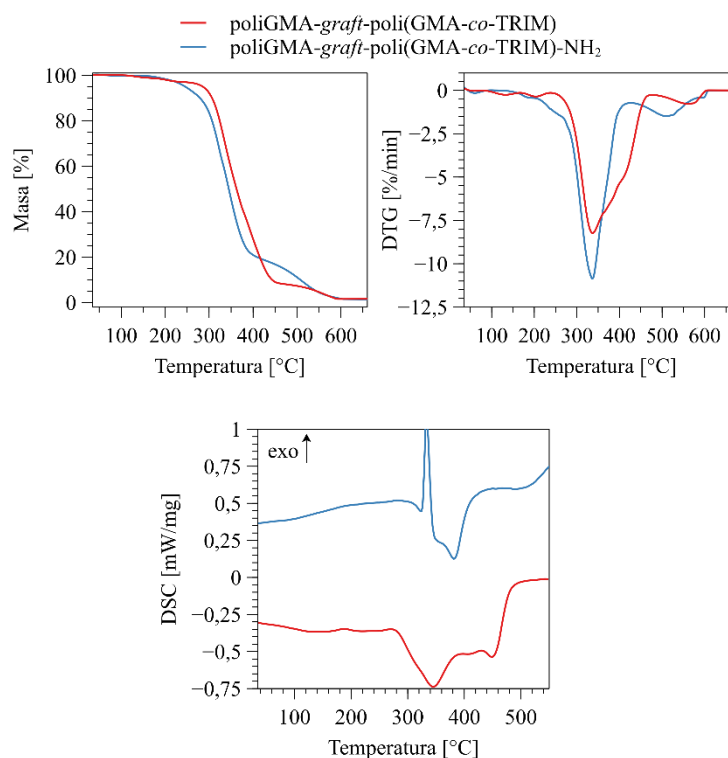
Rysunek 10-139 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

Widmo 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma wyekstrahowane w maksimach emisji dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ przedstawiono na Rysunku 10-139. Na widmie zarejestrowanym w temperaturze 308°C przed osiągnięciem głównego maksimum rozkładu ($T_{\max 1}$) obserwuje się obecność pasma absorpcji charakterystycznego dla drgań C=O w COS (2072-2047 cm⁻¹), a także pasma pojawiające się w maksimum rozkładu przypisane drganiom: grup metylowych i metylenowych (2974 i 2946 cm⁻¹), akroleiny (2800-2680 cm⁻¹), dwutlenku węgla (2360 i 670 cm⁻¹), tlenku węgla (2179 i 2112 cm⁻¹), grupy karbonylowej (1746 cm⁻¹), deformacyjnym N-H (1647 cm⁻¹ i 943 cm⁻¹), deformacyjnym -C-H (1375-1343 cm⁻¹), grupy C-O-C w estrach (1133 cm⁻¹). W $T_{\max 2}$ obserwuje się głównie pasma absorpcji wynikające z emisji dwutlenku węgla, tlenku węgla i wody.



Rysunek 10-140 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w powietrzu syntetycznym

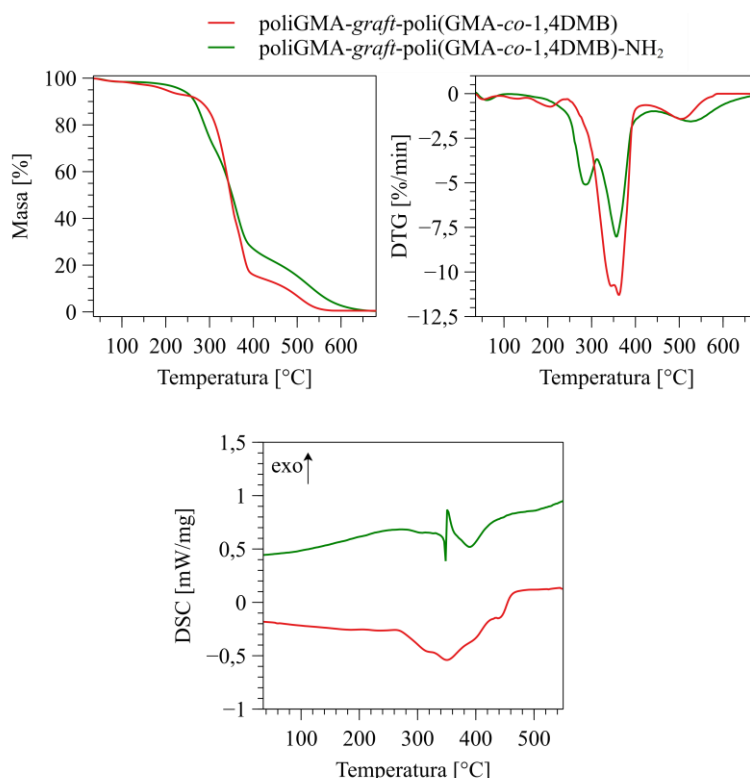
Rysunek 10-140 przedstawia widma 3D FTIR wyemitowanych gazów oraz pojedyncze widma zarejestrowane w maksimach emisji dla polimeru poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂. Na widmie zarejestrowanym przy 309°C, a więc przed osiągnięciem pierwszego maksimum rozkładu ($T_{\max 1}$), zauważalne są wyraźne pasma absorpcji przy 2072-2047 cm⁻¹ odpowiadające drganiom karbonylowym (C=O) w COS. Dodatkowo obecne są pasma, które dominują również podczas głównego maksimum rozkładu. Przypisuje się je: drganiom grup metylowych i metylenowych (2978 i 2946 cm⁻¹), akroleinie (2800–2680 cm⁻¹), dwutlenkowi węgla (2360 i 670 cm⁻¹), tlenkowi węgla (2179 i 2112 cm⁻¹), ugrupowaniu karbonyłowemu (1735 cm⁻¹), drganiom deformacyjnym N-H (1652 cm⁻¹ i 889 cm⁻¹), drganiom deformacyjnym -C-H (1375–1341 cm⁻¹) oraz grupie estrowej C–O–C (1131 cm⁻¹). Natomiast w temperaturze odpowiadającej $T_{\max 2}$ rejestruje się głównie obecność gazów takich jak CO₂, CO oraz para wodna.



Rysunek 10-141 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimeru sieciowanego TRIM po procesie szczepienia i funkcjonalizacji grupami -NH₂ uzyskane w helu

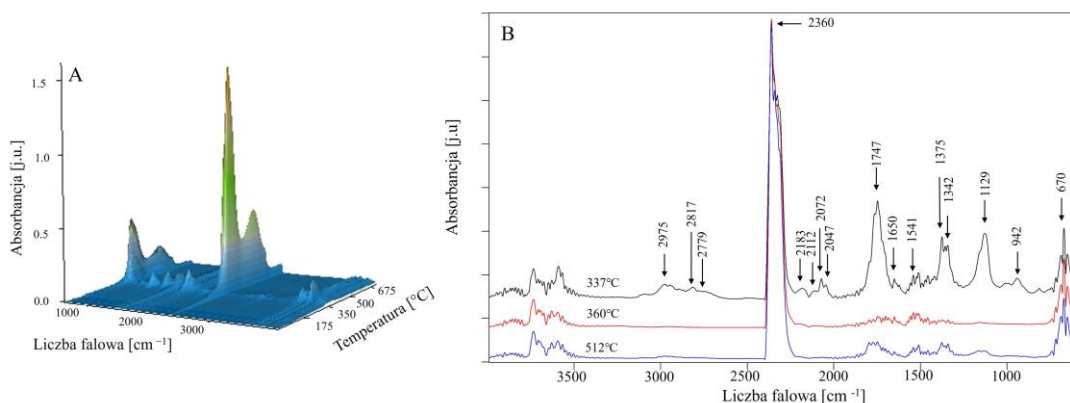
Modyfikacja szczepionych mikrosfer kopolimerowych grupami aminowymi wpłynęła również na zmianę ich odporności termicznej oraz ścieżkę rozkładu w atmosferze gazu obojętnego. Krzywe TG, DTG i DSC otrzymane w helu dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ przedstawia Rysunek 10-141, a dla poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ Rysunek 10-142. Na krzywej DTG dla kopolimeru sieciowanego TRIM zawierającego

grupy -NH_2 obserwuje się dwa główne piki, co wskazuje na dwuetapowy proces jego degradacji. Pierwsze maksimum szybkości rozkładu przypada w 337°C ($T_{\text{max}2}$) z ubytkiem masy 45,5% (Δm_2), natomiast drugie – w 512°C ($T_{\text{max}3}$) z 19% ubytkiem masy (Δm_3). Z kolei dla kopolimeru bazującego na 1,4DMB zawierającego grupy -NH_2 obserwuje się trzyetapową degradację, z pierwszym maksimum przy 286°C ($T_{\text{max}1}$) i ubytkiem masy 30,0% (Δm_1), drugim przy 357°C ($T_{\text{max}2}$) z ubytkiem 81,0% (Δm_2) i trzecim maksimum przy 526°C ($T_{\text{max}3}$) i towarzyszy mu utrata masy wynosząca 24,5% (Δm_3). Przebieg krzywych DSC dla obu kopolimerów wskazuje, że ich rozkład jest złożony z procesów zarówno endo- jak i egzotermicznych.



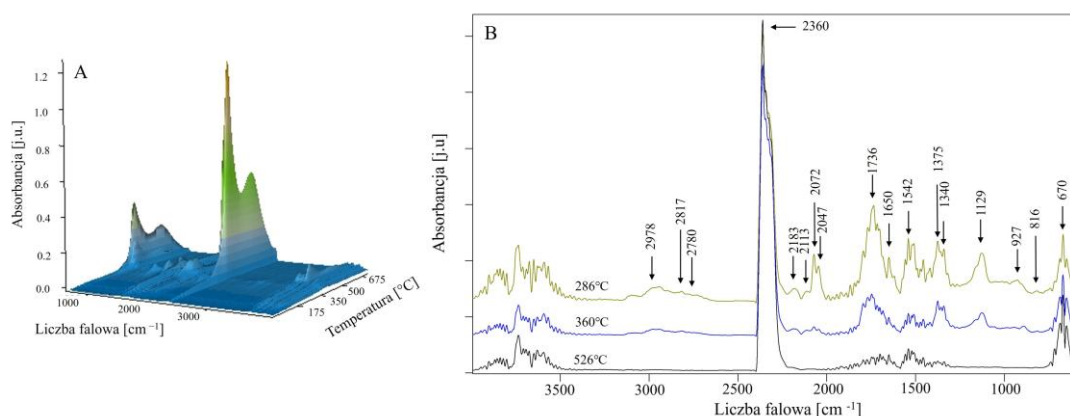
Rysunek 10-142 Krzywe TG, DTG, DSC dla kopolimeru sieciowanego 1,4DMB po procesie szczepienia i funkcjonalizacji grupami -NH_2 uzyskane w helu

Rysunek 10-143 przedstawia widma gazowych produktów degradacji poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)- NH_2 . Na widmach wykstrahowanych w maksimach emisji obserwuje się następujące pasma dla: drgań rozciągających C-H ($2975\text{-}2949\text{ cm}^{-1}$), drgań rozciągających C-H w aldehydach ($2817\text{-}2779\text{ cm}^{-1}$), dwutlenku węgla ($2360\text{-}2326\text{ cm}^{-1}$ oraz 670 cm^{-1}), tlenku węgla ($2183\text{-}2112\text{ cm}^{-1}$), drgań C=O w COS ($2072\text{-}2047\text{ cm}^{-1}$), drgań C=O (1747 cm^{-1}), drgań C=C (1650 cm^{-1}), drgań deformacyjnych C-H ($1375\text{-}1342\text{ cm}^{-1}$), drgań C-O-C (1129 cm^{-1}).



Rysunek 10-143 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

Rysunek 10-144 przedstawia analizę gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂. Na widmach wyekstrahowanych w maksimach emisji obserwuje się następujące pasma dla: drgań rozciągających C-H (2978-2949 cm⁻¹), drgań rozciągających C-H w aldehydach (2817-2780 cm⁻¹), dwutlenku węgla (2360-2326 cm⁻¹ oraz 670 cm⁻¹), tlenku węgla (2183-2113 cm⁻¹), drgań C=O w COS (2072-2047 cm⁻¹), drgań C=O (1736 cm⁻¹), drgań C=C (1650 cm⁻¹), drgań deformacyjnych N-H (1648 cm⁻¹, 1542 cm⁻¹, 927 cm⁻¹), drgań deformacyjnych C-H (1375-1342 cm⁻¹), drgań C-O-C (1129 cm⁻¹).

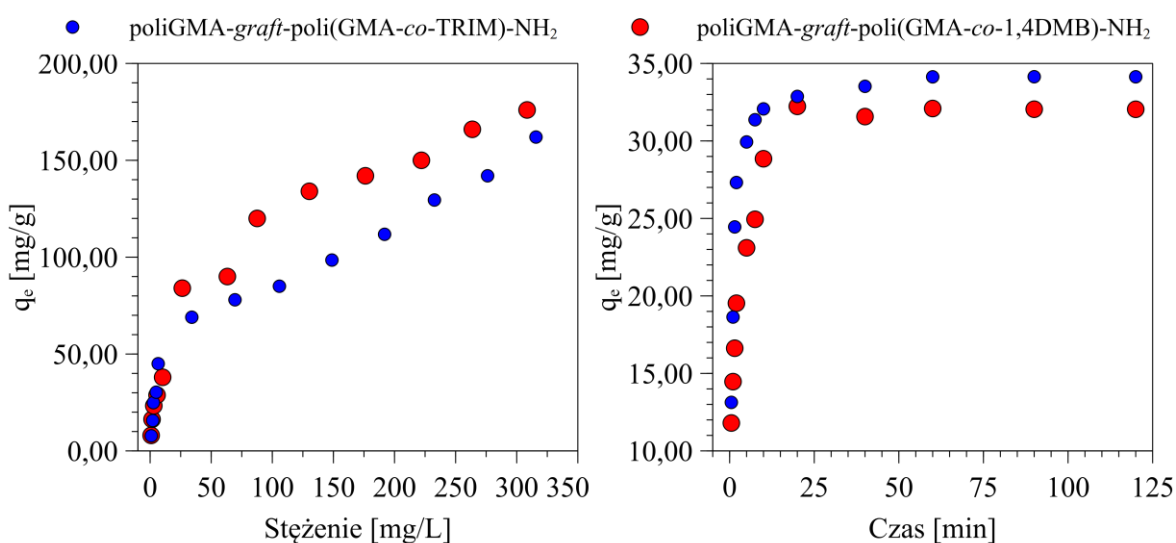


Rysunek 10-144 Widma 3D FTIR gazowych produktów degradacji poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ (A) oraz widma FTIR gazów wydzielonych w maksimach emisji (B) uzyskane w helu

10.9.2. Zastosowanie sorbentów zawierających grupy aminowe do sorpcji IBU

Kopolimery poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂ zostały użyte jako sorbenty do usuwania IBU z wodnych roztworów. Badanie sorpcji przeprowadzono metodą statyczną z roztworów IBU o pH = 3

w zakresie stężeń od 2,5 mg/L do 400 mg/L, stosując 10% dodatek metanolu do wody w celu polepszenia rozpuszczalności IBU. Jak wynika z izoterm adsorpcji przedstawionych na Rysunku 10-145, nie osiągają one plateau w badanym zakresie stężeń IBU. Maksymalną pojemność sorpcyjną q_e określono dla największego stężenia leku. Wynosi ona 162 mg/g dla poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ i 176 mg/g dla poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂. Są to wartości nieznacznie większe w porównaniu z mikrosferami nieszczepionymi posiadającymi grupy aminowe. Można wnioskować, że pomimo mniejszych powierzchni właściwych, obecność atomów azotu i siarki w strukturze tych sorbentów wpływa na zwiększenie oddziaływań z cząsteczkami IBU.



Rysunek 10-145 Wpływ stężenia IBU (z lewej) i czasu adsorpcji (z prawej) na q_e dla mikrosfer poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-TRIM)-NH₂ oraz poliGMA-*graft*-poli(GMA-*co*-1,4DMB)-NH₂

Wpływ czasu kontaktu na usuwanie IBU z roztworu o pH= 3 na polimerach badano przy stężeniu 20 mg/L w temperaturze pokojowej. Zależność pojemności sorpcyjnej i czasu kontaktu przedstawia Rysunek 10-145. Kinetykę sorpcji badano w zakresie czasów od 0,5 do 120 minut. Zaobserwowano, że w początkowej fazie procesu ilość IBU zaadsorbowana na polimerach rosła bardzo szybko, osiągając wartości pojemności sorpcyjnej (q_e) ok. 23-30 mg/g już po 5 minutach dla obu polimerów. Następnie wartości q_e stabilizowały się, co wskazuje na osiągnięcie stanu równowagi w czasie od ok. 10 do 20 minut.

Do opisu kinetyki adsorpcji wykorzystano równania: PFO, PSO i IPD. W oparciu o Równania 9 i 10 wyznaczono wartości parametrów k_1 , k_2 , $q_{\max}$ oraz współczynnik determinacji R^2 dla danych eksperymentalnych (Tabela 10-36).

Tabela 10-36 Parametry kinetyczne sorpcji IBU na badanych kopolimerach

		poliGMA-graft-poli(GMA-co-TRIM)-NH₂	poliGMA-graft-poli(GMA-co-1,4DMB)-NH₂
	q_{exp} [mg/g]	32,23	34,14
PFO	k_1	$7,14 \cdot 10^{-2}$	$4,40 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,859	0,828
	q_{max1} [mg/g]	0,931	0,957
	SSE	2,16	1,32
PSO	k_2	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,999	0,999
	q_{max2} [mg/g]	34,38	32,50
	SSE	0,0003	0,0033
IPD	k_{i1} [mg/g*min ^{-1/2}]	20,644	10,682
	C_1 [mg/g]	1,546	3,999
	R^2_1	0,993	0,985
	SSE	0,841	0,494
	k_{i2} [mg/g*min ^{-1/2}]	2,320	6,126
	C_2 [mg/g]	24,829	9,017
	R^2_2	0,979	0,937
	SSE	0,051	1,085
	k_{i3} [mg/g*min ^{-1/2}]	0,197	0,0029
	C_3 [mg/g]	32,228	31,974
	R^2_3	0,789	0,826
	SSE	0,278	0,461

Na podstawie wartości R^2 można stwierdzić, że dane eksperymentalne uzyskane podczas badania kinetyki adsorpcji IBU na polimerach modyfikowanych grupami aminowymi są lepiej opisane przez model PSO niż przez model PFO (Tabela 10-36). Ponadto wartości pojemności sorpcyjnej obliczone z PSO (q_{max2}), są bliższe wartościom eksperymentalnym (q_{exp}) niż wartości obliczone z PFO (q_{max1}), co wskazuje, że model PFO nie odwzorowuje właściwie przebiegu procesu sorpcji w badanych warunkach. Lepsze dopasowanie PSO wskazuje na chemiczną naturę procesu sorpcji IBU w badanych układach. Taki przebieg krzywych kinetycznych sugeruje, że główną rolę w procesie sorpcji odgrywają oddziaływania chemiczne. Potwierdza to również analiza błędów SSE (Równanie 12). W celu wyjaśnienia dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej zastosowano model IPD (Równanie 11). Dla kopolimerów po procesie szczepienia i modyfikacji -NH₂, podobnie do wszystkich wcześniej opisanych kopolimerów, również uzyskano wyższe wartości

szybkości dyfuzji na powierzchni. W drugim etapie proces został spowolniony, a następnie w trzecim etapie doszło do jego zahamowania.

11. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej dysertacji przedstawiono zagadnienia dotyczące otrzymywania, modyfikacji, charakterystyki i zastosowania polimerów porowatych na bazie GMA oraz środków sieciujących TRIM i 1,4DMB. Analiza wyników pozwala na następujące stwierdzenia:

Zastosowanie polimeryzacji spęczniania umożliwia otrzymanie porowatych usieciowanych mikrosfer polimerowych na bazie GMA oraz monomerów sieciujących TRIM lub 1,4DMB, których strukturę chemiczną potwierdzono analizą FTIR. Otrzymane kopolimery zawierają grupy oksiranowe w ilości 1-2,3 mmol/g. Mikrosfery sieciowane TRIM charakteryzują się większymi powierzchniami właściwymi (165-300 m²/g) w porównaniu do mikrosfer sieciowanych 1,4DMB (≈165 m²/g). Ponadto zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej wraz ze wzrostem ilości PS użytego do syntezy. Z wykresów PSD wynika, że w strukturze wewnętrznej mikrosfer występują mikropory (o średnicach ok. 4 nm) związane z regularnym ułożeniem *nuclei* na poziomie mikrostrukturalnym, oraz mezopory (o średnicach ok. 23 - 34 nm). Analiza termiczna przeprowadzona w atmosferze utleniającej wykazała, że dla kopolimerów sieciowanych 1,4DMB uzyskano większe stabilności termiczne (ok. 235-247°C) niż dla polimerów sieciowanych TRIM (ok. 220 -230°C). Kopolimery niezależnie od użytego czynnika sieciującego wykazują trzystopniową degradację, a każdy z etapów jest procesem egzotermicznym. Degradacja termiczna kopolimerów przebiega na drodze depolimeryzacji poliGMA, po której dochodzi do izomeryzacji grupy oksiranowej. Głównymi produktami degradacji jest GMA, akroleina, CO₂, CO oraz H₂O. Analiza termiczna przeprowadzona w warunkach nieutleniających wykazała, że polimery wykazują większą stabilność termiczną o 10-20°C, w porównaniu do warunków utleniających, a w trakcie degradacji obserwuje się również produkty depolimeryzacji. Wybrane kopolimery zostały przetestowane w charakterze wypełnień kolumn do RP-HPLC. Przeprowadzone badania sprawności kolumn, wykazały, że optymalny rozdział alkilobenzenów jest możliwy przy zastosowaniu natężeń przepływu 0,75-1,5 ml/min. Dodatkowo na podstawie badań chromatograficznych wykazano, że kopolimery, pomimo różnicy w budowie chemicznej podobnie oddziałują z substancjami testowymi, co dowodzi, że wykazują podobną selektywność.

Wprowadzenie grup tiolowych na powierzchnię mikrosfer polimerowych można przeprowadzić prostą, szybką i nie wymagającą stosowania dodatkowych rozpuszczalników

czy katalizatorów metodą. Metoda ta pozwala na zachowanie sferycznej struktury wyjściowych kopolimerów i zachowanie ich rozwiniętej struktury porowatej. Wyniki spektroskopowe oraz analiza CHNS potwierdzają wprowadzenie grup tiolowych do struktury mikrosfer. Analiza elementarna pokazuje, że funkcjonalizacja mikrosfer przy użyciu TGA była bardziej wydajna niż przy użyciu 3-MPA. Po procesie funkcjonalizacji grupami -SH nastąpił spadek powierzchni właściwej w porównaniu z mikrosferami wyjściowymi, ale rozkład porów pozostał niezmienny. Stabilność termiczna kopolimerów po funkcjonalizacji grupami -SH wzrosła w stosunku do kopolimerów wyjściowych, a ich degradacja przebiega w dwóch etapach. Wśród gazów uwalnianych podczas rozkładu w atmosferze utleniającej zaobserwowano głównie CO₂. Dodatkowo wykryto COS i gazowe związki organiczne zawierające grupy karbonyłowe oraz fragmenty alifatyczne. W warunkach nieutleniających, podobnie do utleniających, wykryto akroleinę, COS, a także CO i CO₂ oraz H₂O. Przeprowadzone badania sprawności kolumn wypełnionych kopolimerami posiadającymi ugrupowania -SH wykazały, że optymalny rozdział alkilobenzenów jest możliwy przy zastosowaniu standardowego natężenia przepływu 1 ml/min. Selektowność tych kopolimerów, pomimo obecności grup -SH jest zbliżona do selektowności mikrosfer wyjściowych. Ponadto zastosowano kopolimery zawierające grupy -SH jako sorbenty do adsorpcji ibuprofenu oraz jonów metali szlachetnych. Wysoką efektywność sorpcji uzyskano dla jonów Ag(I), Au(I), Pt(IV) i Pd(II), natomiast jony Cu(II) nie wykazują powinowactwa do badanych sorbentów.

Mikrosfery wyjściowe zawierające grupy oksiranowe można z powodzeniem funkcjonalizować grupami aminowymi, zachowując sferyczną strukturę i porowatość wyjściowych mikrosfer. Wyniki analiz FTIR i CHNS potwierdzają wprowadzenie grup aminowych do struktury modyfikowanych kopolimerów. Zawartość azotu wynosiła 5,12% niezależnie od zastosowanego monomeru sieciującego. Po procesie funkcjonalizacji aminami nastąpił spadek powierzchni właściwej w porównaniu z mikrosferami wyjściowymi, natomiast obecność dwóch pików na diagramach PSD sugeruje, że rozkład porów nie uległ istotnym zmianom. Otwarcie pierścieni oksiranowych grupami aminowymi spowodowało wzrost stabilności termicznej kopolimerów w porównaniu z wyjściowymi materiałami, zarówno w atmosferze utleniającej jak i nieutleniającej. W produktach degradacji obserwowano związki karbonyłowe, w tym akroleinę, związki nienasycone, NH₃ (dla kopolimeru bazującego na TRIM) oraz związki z ugrupowaniem amidowym (dla kopolimeru bazującego na 1,4DMB), a także H₂O, CO₂ i CO. Badania adsorpcji ibuprofenu

z zastosowaniem jako sorbenty mikrosfer z grupami aminowymi pokazały, że wykazują one duże pojemności sorpcyjne, wynoszące ponad 150 mg/g, przy szybkim czasie ustalania równowagi adsorpcyjnej.

Mikrosfery wyjściowe zawierające grupy oksiranowe modyfikowano też grupami cyklopentadienylowymi. Reakcja wymaga jednak zachowania warunków bezwodnych ze względu na wrażliwość cyklopentadienylu sodu na wodę. Jest to utrudnienie w procesie funkcjonalizacji, ponieważ mikrosfery porowate pochłaniają wilgoć z powietrza. Analiza FTIR wykazała, że grupy oksiranowe częściowo przereagowały z Cp. Zaobserwowano wzrost stabilności termicznej kopolimerów zmodyfikowanych ugrupowaniami Cp, w porównaniu do mikrosfer wyjściowych w warunkach utleniających. Degradacja termiczna kopolimerów po modyfikacji przebiega dwuetapowo a wszystkie procesy są egzotermiczne. Wśród produktów rozkładu zidentyfikowano związki organiczne zawierające ugrupowania karbonylowe i nienasycone, oraz H_2O , CO_2 i CO .

Zastosowanie polimeryzacji RAFT pozwoliło na otrzymanie niezbędnego do reakcji szczepienia poliGMA. Zastosowano dwa przenośniki aktywności łańcucha: CPDB i BPDF. Strukturę chemiczną polimerów potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR. Na widmach nie zaobserwowano pasm pochodzących od CTA. W toku badań stwierdzono, że BPDF nie jest skutecznym CTA do polimeryzacji GMA, dużo skuteczniejszy okazał się CPDB. Analiza termiczna wykazała, że przebieg termicznego rozkładu poliGMA z dwoma różnymi CTA jest zbliżony oraz polimery wykazują zbliżoną stabilność termiczną. PoliGMA niezależnie od użytego CTA wykazuje trzystopniową degradację termiczną.

Mikrosfery bazujące na 1,4DMB posiadające ugrupowania Cp poddano procesowi szczepienia do powierzchni za pomocą reakcji Dielsa-Aldera. W reakcji wykorzystano poliGMA otrzymany z BPDF. Ze względu na wysokie masy polimeru liniowego wydajność reakcji szczepienia została obniżona. Strukturę chemiczną mikrosfer szczepionych (HDA) potwierdzono za pomocą spektroskopii FTIR. Mikrosfery po procesie szczepienia zachowały kulisty kształt, ale były pozlepiane. Ich stabilność termiczna po procesie szczepienia wzrosła o około $30^{\circ}C$, w porównaniu do mikrosfer funkcjonalizowanych Cp, a profil degradacji zmienił się z trzyetapowego na dwuetapowy. Ze względu na niesatysfakcjonujące wyniki reakcji szczepienia powierzchni mikrosfer za pomocą reakcji HDA, nie kontynuowano tej ścieżki modyfikacji mikrosfer.

Na mikrosferach polimerowych posiadających ugrupowania $-SH$ (pochodzące od TGA) można z powodzeniem przeprowadzić reakcję szczepienia za pomocą polimeru

liniowego poliGMA (otrzymanego z CPDB) za pomocą prostej i szybkiej metody bazującej na reakcji grup karbosylowych z oksiranowymi. Analiza FTIR/ATR oraz FTIR/DRIFTS potwierdziła skuteczność reakcji szczepienia. Szczepione mikrosfery zachowały porowatość, ale nastąpił spadek powierzchni właściwej w porównaniu do kopolimerów wyjściowych. Po procesie szczepienia nastąpiła znaczna reorganizacja struktury porowatej, przy jednoczesnym zachowaniu mezoporowatego charakteru mikrosfer. Analiza termiczna w warunkach utleniających jak i obojętnych wykazała, że stabilność termiczna kopolimerów po procesie szczepienia uległa znacznemu obniżeniu ze względu na obecność liniowego poliGMA na ich powierzchni. Rozkład termiczny rozpoczyna się od depolimeryzacji poliGMA, po której następuje izomeryzacja GMA do akroleiny, a także rozpadu wiązań C-S. Przeprowadzone badania właściwości rozdzielczych kolumny wypełnionej kopolimerem sieciowanym TRIM po procesie szczepienia wykazały, że sprawność badanej kolumny jest dużo mniejsza w porównaniu do kolumn wypełnionych mikrosferami niemodyfikowanymi i modyfikowanymi grupami -SH. Z drugiej strony, szczepienie polimeru liniowego nie wpłynęło na zmianę selektywności wypełnienia.

Strukturę chemiczną mikrosfer szczepionych poliGMA można modyfikować ugrupowaniami tiolowymi na drodze otwierania pierścieni oksiranowych pochodzących od polimeru liniowego. Analiza spektroskopowa potwierdziła obecność grup -SH w strukturze produktów reakcji, a analiza elementarna wykazała wzrost zawartości siarki w porównaniu z mikrosferami nieszczepionymi z grupami -SH. Wyniki te świadczą o efektywnym przebiegu procesu szczepienia oraz skutecznym wprowadzeniu grup tiolowych na powierzchnię mikrosfer szczepionych. Materiały po procesie modyfikacji zachowały kulisty kształt, mezoporowaty charakter, ale zmniejszyła się ich powierzchnia właściwa. Wprowadzenie grup tiolowych spowodowało zwiększenie stabilności termicznej kopolimerów w porównaniu do wyjściowych kopolimerów szczepionych niezależnie od zastosowanego monomeru sieciującego. Z analizy gazowych produktów degradacji wynika, że zarówno w warunkach utleniających, jak i nieutleniających w trakcie degradacji przebiega reakcja grup -SH z grupami karbonyłowymi, czemu towarzyszy emisja COS, CO₂ i CO. Przeprowadzone badania sprawności kolumny wypełnionej kopolimerem sieciowanym TRIM wykazały znaczące pogorszenie zdolności rozdzielczych co wskazuje, że otrzymane mikrosfery szczepione są nieodpowiednie do zastosowania jako wypełnienia kolumn do HPLC. Z drugiej strony, wykazują one obiecujące właściwości sorpcyjne wobec

ibuprofenu i jonów srebra. Sugeruje to ich potencjał w roli specyficznego sorbentu do usuwania wskazanych analitów z roztworów wodnych.

Strukturę chemiczną mikrosfer szczepionych poliGMA można również modyfikować aminami na drodze otwierania pierścieni oksiranowych pochodzących od polimeru liniowego. Analiza elementarna oraz FTIR wykazały, że do struktury mikrosfer udało się wprowadzić grupy aminowe. W wyniku modyfikacji doszło do reorganizacji struktury porowatej i zmniejszenia powierzchni właściwej mikrosfer w stosunku do wyjściowych mikrosfer szczepionych. Z analizy SEM wynika, że mikrosfery po procesie funkcjonalizacji grupami $-NH_2$ zachowały kulisty kształt. Wprowadzenie grup aminowych spowodowało obniżenie stabilności termicznej kopolimerów w warunkach utleniających. Natomiast w warunkach nieutleniających dla polimeru sieciowanego TRIM stabilność termiczna zmalała, a dla polimeru sieciowanego 1,4DMB wzrosła. W czasie rozkładu obserwuje się emisję związków zawierających grupy karbonylowe, aminowe i nienasycone wiązania $C=C$, a także w początkowym etapie COS. Ponadto następuje wydzielanie H_2O , CO_2 i CO . Wysoka pojemność sorpcyjna (przekraczająca 160 mg/L) oraz bardzo krótki czas ustalania równowagi adsorpcyjnej mikrosfer szczepionych z grupami aminowymi wskazują na ich obiecujące właściwości w procesie usuwania ibuprofenu.

Wyniki zaprezentowane w niniejszej pracy przedstawiają nowatorskie możliwości funkcjonalizacji powierzchni mikrosfer polimerowych z wykorzystaniem liniowych polimerów RAFT, a także wskazują alternatywne ścieżki wzbogacania ich struktury w grupy tiolowe oraz aminowe. Otrzymane w ten sposób materiały funkcjonalne wykazują znaczący potencjał aplikacyjny, zwłaszcza w roli wydajnych sorbentów do usuwania z roztworów wodnych jonów metali szlachetnych oraz cząsteczek farmaceutyków, takich jak ibuprofen. Ponadto, praca zawiera kompleksową analizę właściwości termicznych nowo otrzymanych materiałów, co stanowi istotną podstawę wiedzy dla potencjalnych procesów ich dalszego przekształcania, na przykład w procesie karbonizacji.

Bibliografia

- [1] M. Grochowicz, Ł. Szajnecki, M. Rogulska, Crosslinked 4-Vinylpyridine Monodisperse Functional Microspheres for Sorption of Ibuprofen and Ketoprofen, *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 2080 14 (2022) 2080. <https://doi.org/10.3390/POLYM14102080>.
- [2] E. Carmona, V. Andreu, Y. Picó, Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water, *Science of The Total Environment* 484 (2014) 53–63. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2014.02.085>.
- [3] J.L. Tambosi, L.Y. Yamanaka, H.J. José, R. De Fátima Peralta Muniz Moreira, H.F. Schröder, Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP), *Quim. Nova* 33 (2010) 411–420. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200032>.
- [4] W.C. Wilfong, T. Ji, Y. Duan, F. Shi, Q. Wang, M.L. Gray, Critical review of functionalized silica sorbent strategies for selective extraction of rare earth elements from acid mine drainage, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127625. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127625>.
- [5] J.-G. Park, J.-W. Kim, K.-D. Suh, Monodisperse glycidyl-functional polymer particles in the micron-size range by seeded polymerization, *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 638–645. <https://doi.org/10.1007/s003960000464>.
- [6] B. Podkościelna, M. Wawrzekiewicz, Ł. Klapiszewski, Synthesis, Characterization and Sorption Ability of Epoxy Resin-Based Sorbents with Amine Groups, *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 4139 13 (2021) 4139. <https://doi.org/10.3390/POLYM13234139>.
- [7] M. Grochowicz, Poly(glycidyl methacrylate-co-1,4-dimethacryloyloxybenzene) monodisperse microspheres - synthesis, characterization and application as chromatographic packings in RP-HPLC, *React. Funct. Polym.* 137 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.01.011>.
- [8] S. Slomkowski, J. V. Alemán, R.G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R.F.T. Stepto, Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC recommendations 2011),

- Pure and Applied Chemistry 83 (2011) 2229–2259. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-06-03>.
- [9] M.T. Gokmen, F.E. Du Prez, Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, Progress in Polymer Science (Oxford) 37 (2012) 365–405. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.006>.
- [10] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure and Applied Chemistry 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/PAC198557040603>.
- [11] H. Jacobelli, M. Bartholin, A. Guyot, Styrene-divinylbenzene copolymers II. Influence of the nature of the diluent on the texture of macroporous copolymers, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 80 (1979) 31–51. <https://doi.org/10.1002/APMC.1979.050800103>.
- [12] A. Guyot, Heterogeneous radical polymerization: Reactivity and morphology control, Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia 10–11 (1987) 461–481. <https://doi.org/10.1002/MASY.19870100123>.
- [13] W.L. Sederel, G.J. De Jong, Styrene–divinylbenzene copolymers. Construction of porosity in styrene divinylbenzene matrices, J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 2835–2846. <https://doi.org/10.1002/APP.1973.070170920>.
- [14] O. Okay, Macroporous copolymer networks, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 711–779. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00015-0).
- [15] R. Takekoh, W.H. Li, N.A.D. Burke, H.D.H. Stover, Multilayered polymer microspheres by thermal imprinting during microsphere growth, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 240–244. <https://doi.org/10.1021/JA055901S>.
- [16] M.Q. Zhu, G.C. Chen, Y.M. Li, J.B. Fan, M.F. Zhu, Z. Tang, One-step template-free synthesis of monoporous polymer microspheres with uniform sizes via microwave-mediated dispersion polymerization, Nanoscale 3 (2011) 4608–4612. <https://doi.org/10.1039/C1NR10920K>.
- [17] T. Guo, L. Luo, L. Wang, F. Zhang, Y. Liu, J. Leng, Smart Polymer Microspheres: Preparation, Microstructures, Stimuli-Responsive Properties, and Applications, ACS Nano 19 (2025) 18003–18036.

https://doi.org/10.1021/ACSNANO.5C00998/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN5C00998_0014.GIF.

- [18] S.M. Klein, V.N. Manoharan, D.J. Pine, F.F. Lange, Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2003) 7–13. <https://doi.org/10.1007/S00396-003-0915-0/FIGURES/6>.
- [19] J.S. Song, F. Tronc, M.A. Winnik, Two-Stage Dispersion Polymerization toward Monodisperse, Controlled Micrometer-Sized Copolymer Particles, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6562–6563. <https://doi.org/10.1021/JA048862D>.
- [20] Z. Chai, X. Sun, S. Xu, M. Ye, Pore size in one-step swelling and polymerization of monodisperse polymer beads, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* (2000). [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000915\)38:18](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000915)38:18).
- [21] C. Shen, Y. Wei, S. Wang, H. Zhao, Q. He, H. Qiu, Two-step seed swelling polymerization to prepare poly(glycidyl methacrylate-divinylbenzene) microspheres and their sulfonation for chromatographic separation of rare earth elements, *Analyst* 150 (2025) 2776–2781. <https://doi.org/10.1039/D5AN00388A>.
- [22] B. Yu, T. Xue, L. Pang, X. Zhang, Y. Shen, H. Cong, The Effect of Different Porogens on Porous PMMA Microspheres by Seed Swelling Polymerization and Its Application in High-Performance Liquid Chromatography, *Materials* 2018, Vol. 11, Page 705 11 (2018) 705. <https://doi.org/10.3390/MA11050705>.
- [23] S. Liu, Z. Fang, Y. Li, L. Kang, H. Cong, Y. Shen, B. Yu, Four Kinds of Polymer Microspheres Prepared by the Seed Swelling Method Used to Purify the Industrial Production of Phytol, *J. Chromatogr. Sci.* 62 (2024) 508–514. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/BMAD006>.
- [24] J. Ugelstad, K.H. Kaggerud, F.K. Hansen, A. Berge, Absorption of low molecular weight compounds in aqueous dispersions of polymer-oligomer particles, 2. A two step swelling process of polymer particles giving an enormous increase in absorption capacity, *Die Makromolekulare Chemie* 180 (1979) 737–744. <https://doi.org/10.1002/MACP.1979.021800317>.
- [25] C.M. Cheng, J.W. Vanderhoff, M.S. El-Aasser, Monodisperse porous polymer particles: Formation of the porous structure, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 30 (1992) 245–256. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300209>.

- [26] A. Tuncel, Electron microscopic observation of uniform macroporous particles. II. Effect of DVB concentration, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990404\)71:14](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990404)71:14).
- [27] A. Tuncel, M. Tuncel, B. Salih, Electron microscopic observation of uniform macroporous particles. I. effect of seed latex type and diluent, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990404\)71:14](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990404)71:14).
- [28] V. Šmigol, F. Švec, Synthesis and properties of uniform beads based on macroporous copolymer glycidyl methacrylate–ethylene dimethacrylate: A way to improve separation media for HPLC, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 1439–1448. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070460814>.
- [29] M. Petro, F. Svec, J.M.J. Fréchet, Monodisperse hydrolyzed poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) beads as a stationary phase for normal-phase HPLC, *Anal. Chem.* 69 (1997) 3131–3139. <https://doi.org/10.1021/ac970365a>.
- [30] S.M. Joscellyne, G. Trägårdh, Membrane emulsification — a literature review, *J. Memb. Sci.* 169 (2000) 107–117. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00334-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00334-8).
- [31] G.T. Vladislavljević, R.A. Williams, Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 113 (2005) 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2004.10.002>.
- [32] F. Svec, J.M.J. Fréchet, Temperature, a Simple and Efficient Tool for the Control of Pore Size Distribution in Macroporous Polymers, *Macromolecules* 28 (1995) 7580–7582. https://doi.org/10.1021/MA00126A044/ASSET/MA00126A044.FP.PNG_V03.
- [33] P. Reinholdsson, T. Hargitai, R. Isaksson, B. Törnell, Preparation and properties of porous particles from trimethylolpropane trimethacrylate, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 192 (1991) 113–132. <https://doi.org/10.1002/APMC.1991.051920110>.
- [34] E.C. Peters, F. Svec, J.M.J. Fréchet, C. Viklund, K. Irgum, Control of Porous Properties and Surface Chemistry in “Molded” Porous Polymer Monoliths Prepared by Polymerization in the Presence of TEMPO, *Macromolecules* 32 (1999) 6377–6379. <https://doi.org/10.1021/MA990538T>.
- [35] L. Duan, J. Fan, G. Chen, P. Qiu, X. Zhang, X. Zhai, Synthesis of porous PEGDMA microspheres via suspension polymerization and the effect of different porogens on

- the porous structure, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 709 (2025) 136125. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2025.136125>.
- [36] V. V. Yudin, M.P. Shurygina, M.N. Egorikhina, D.Y. Aleynik, D.D. Linkova, I.N. Charykova, R.S. Kovylin, S.A. Chesnokov, Pore Structure Tuning of Poly-EGDMA Biomedical Material by Varying the O-Quinone Photoinitiator, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 2558. <https://doi.org/10.3390/POLYM15112558>.
- [37] A. Nastasović, B. Marković, L. Suručić, A. Onjia, Methacrylate-Based Polymeric Sorbents for Recovery of Metals from Aqueous Solutions, *Metals* 2022, Vol. 12, Page 814 12 (2022) 814. <https://doi.org/10.3390/MET12050814>.
- [38] M. Chini, P. Crotti, L.A. Flippin, C. Gardelli, E. Giovani, F. Macchia, M. Pineschi, Regiochemical control of the ring opening of 1,2-epoxides by means of chelating processes. 5. Synthesis and reactions of some 2,3-epoxy-1-alkanol derivatives, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 1221–1227. <https://doi.org/10.1021/JO00057A040>.
- [39] D. Popa, C. Puigjaner, M. Gómez, J. Benet-Buchholz, A. Vidal-Ferran, M.A. Pericàs, Phosphinooxazolines Derived from 3-Amino-1,2-diols: Highly Efficient Modular *P-N* Ligands, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 2265–2278. <https://doi.org/10.1002/ADSC.200600599>.
- [40] A. Vidal-Ferran, A. Moyano, M.A. Pericàs, A. Riera, Synthesis of a Family of Fine-Tunable New Chiral Ligands for Catalytic Asymmetric Synthesis. Ligand Optimization through the Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aldehydes, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 4970–4982. <https://doi.org/10.1021/JO9701445>.
- [41] M. Wawrzekiewicz, B. Podkościelna, P. Podkościelny, Application of Functionalized DVB-co-GMA Polymeric Microspheres in the Enhanced Sorption Process of Hazardous Dyes from Dyeing Baths, *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 5247 25 (2020) 5247. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25225247>.
- [42] B. Podkościelna, The Use of Bis[4(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]sulfide in Preparation of Microspheres with Pendant Amine Groups as a Heavy Metal Sorbent, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 1699–1708. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.756032>.
- [43] M. Sobiesiak, B. Podkościelna, P. Podkościelny, New functionalised polymeric microspheres for multicomponent solid phase extraction of phenolic compounds, *Adsorption* 22 (2016) 653–662. <https://doi.org/10.1007/S10450-015-9749-6/FIGURES/7>.

- [44] M. Maciejewska, Y.M. Bolbukh, Study on Synthesis and Characterization of Porous Microspheres with Pendant Amine Groups, *Adsorption Science & Technology* 33 (2015) 617–623. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.617>.
- [45] M. Maciejewska, A View on the Synthesis and Characterization of Porous Microspheres Containing Pyrrolidone Units, *Materials* 18 (2025) 2432. <https://doi.org/10.3390/MA18112432/S1>.
- [46] M. Maciejewska, Characterization of thermal properties of porous microspheres bearing pyrrolidone units, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 1147–1155. <https://doi.org/10.1007/S10973-014-4250-0/FIGURES/12>.
- [47] M. Maciejewska, D. Kołodyńska, Synthesis and characterization of porous microspheres bearing pyrrolidone units, *Mater. Chem. Phys.* 149 (2015) 43–50. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.09.026>.
- [48] B.M. Marković, Z.M. Vuković, V. V. Spasojević, V.B. Kusigerski, V.B. Pavlović, A.E. Onjia, A.B. Nastasović, Selective magnetic GMA based potential sorbents for molybdenum and rhenium sorption, *J. Alloys Compd.* 705 (2017) 38–50. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.02.108>.
- [49] C. Topcular, H. Ayhan, Immobilisation of horseradish peroxidase onto monodisperse poly(glycidyl methacrylate) microspheres, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 18 (2007) 595–607. <https://doi.org/10.1163/156856207780852550>.
- [50] Z. Yan, Z. Ma, J. Deng, G. Luo, Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates, *Chem. Eng. Sci.* 242 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.CES.2021.116746>.
- [51] T.F. Ramspoth, J. Flapper, K.J. van den Berg, B.L. Feringa, S.R. Harutyunyan, A highly efficient and sustainable catalyst system for terminal epoxy-carboxylic acid ring opening reactions, *Green Chemistry* 26 (2024) 3346–3355. <https://doi.org/10.1039/D3GC04301K>.
- [52] J. Liu, Y. Wang, S. Wu, P. Zhang, Y. Zhu, Preparation of poly(glycidylmethacrylate-divinylbenzene) weak acid cation exchange stationary phases with succinic anhydride, phthalic anhydride, and maleic anhydride for ion chromatography, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 2970–2977. <https://doi.org/10.1002/JSSC.201600463>.
- [53] J. Zhao, C. Wang, S. Wang, Y. Zhou, B. Zhang, Experimental and DFT studies on the selective adsorption of Pd(II) from wastewater by pyromellitic-functionalized

- poly(glycidyl methacrylate) microsphere, *J. Mol. Liq.* 300 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.112296>.
- [54] X. Li, Y. Liu, Z. Xu, H. Yan, Preparation of magnetic microspheres with thiol-containing polymer brushes and immobilization of gold nanoparticles in the brush layer, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 1877–1884. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.010>.
- [55] W. Zhang, Y. Sun, L. Zhang, In Situ Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles on Sulfhydryl-Functionalized Poly(glycidyl methacrylate) Microspheres for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6480–6488. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.5B01010/SUPPL_FILE/IE5B01010_SI_001.PDF.
- [56] S. Kobayashi, I. Hachiya, S. Suzuki, M. Moriwaki, Polymer-supported silyl enol ethers. Synthesis and reactions with imines for the preparation of an amino alcohol library, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 2809–2812. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)00435-2](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)00435-2).
- [57] T. Masquelin, N. Meunier, F. Gerber, G. Rossé, Solution- and solid-phase synthesis of combinatorial libraries of trisubstituted 1,3,5-triazines, *Heterocycles* 48 (1998) 2489–2505. <https://doi.org/10.3987/COM-98-8231>.
- [58] L. Garamszegi, C. Donzel, G.E. Carrot, T.Q. Nguyen, J. Hilborn, Synthesis of thiol end-functional polystyrene via atom transfer radical polymerization, *React. Funct. Polym.* 55 (2003) 179–183. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00232-8).
- [59] R. Tank, U. Pathak, A. Singh, A. Gupta, D.C. Gupta, A convenient one step preparation of crosslinked polystyrene mercaptomethyl resin, *React. Funct. Polym.* 69 (2009) 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.12.022>.
- [60] B. Podkościelna, D. Kolodyńska, A new type of cation-exchange polymeric microspheres with pendant methylenethiol groups, *Polym. Adv. Technol.* 24 (2013) 866–872. <https://doi.org/10.1002/pat.3155>.
- [61] J.-M. Becht, A. Wagner, C. Mioskowski, A straightforward preparation of a polystyrene thiol resin, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 7031–7033. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.07.147>.
- [62] N. V. Tsarevsky, S.A. Bencherif, K. Matyjaszewski, Graft copolymers by a combination of ATRP and two different consecutive click reactions, *Macromolecules* 40 (2007) 4439–4445.

- <https://doi.org/10.1021/MA070705M/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA070705MN00001.GIF>.
- [63] C. Zhao, D. Wu, X. Lian, Y. Zhang, X. Song, H. Zhao, Amphiphilic asymmetric comb copolymer with pendant pyrene groups and PNIPAM side chains: Synthesis, photophysical properties, and self-assembly, *Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010) 6300–6308. https://doi.org/10.1021/JP1007494/SUPPL_FILE/JP1007494_SI_001.PDF.
- [64] M. Slater, M. Snaiko, F. Svec, J.M.J. Fréchet, “Click Chemistry” in the Preparation of Porous Polymer-Based Particulate Stationary Phases for μ -HPLC Separation of Peptides and Proteins, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4969–4975. <https://doi.org/10.1021/AC060006S>.
- [65] A.H. St Amant, E.H. Discekici, S.J. Bailey, M.S. Zayas, J.A. Song, S.L. Shankel, S.N. Nguyen, M.W. Bates, A. Anastasaki, C.J. Hawker, J.R. De Alaniz, Norbornadienes: Robust and Scalable Building Blocks for Cascade „Click” Coupling of High Molecular Weight Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 13619–13624. <https://doi.org/10.1021/JACS.9B06328>.
- [66] A. Beloqui, S.R. Mane, M. Langer, M. Glassner, D.M. Bauer, L. Fruk, C. Barner-Kowollik, G. Delaittre, Hetero-Diels-Alder Cycloaddition with RAFT Polymers as Bioconjugation Platform, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 59 (2020) 19951–19955. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202005747>.
- [67] A.J. Inglis, S. Sinnwell, M.H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, Ultrafast Click Conjugation of Macromolecular Building Blocks at Ambient Temperature, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 2411–2414. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200805993>.
- [68] P. Cintas, A. Barge, S. Tagliapietra, L. Boffa, G. Cravotto, Alkyne-azide click reaction catalyzed by metallic copper under ultrasound, *Nat. Protoc.* 5 (2010) 607–616. <https://doi.org/10.1038/NPROT.2010.1>.
- [69] A.S. Goldmann, A. Walther, L. Nebhani, R. Joso, D. Ernst, K. Loos, C. Barner-Kowollik, L. Barner, A.H.E. Müller, Surface modification of poly(divinylbenzene) microspheres via thiol-ene chemistry and alkyne-azide click reactions, *Macromolecules* 42 (2009) 3707–3714. https://doi.org/10.1021/MA900332D/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2009-00332D_0006.GIF.

- [70] F. Jasinski, E. Lobry, B. Tarablsi, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, D. Le Nouen, A. Criqui, Light-mediated thiol-ene polymerization in miniemulsion: A fast route to semicrystalline polysulfide nanoparticles, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 958–962. https://doi.org/10.1021/MZ500458S/SUPPL_FILE/MZ500458S_SI_001.PDF.
- [71] S. Wu, W. Du, Y. Duan, D. Zhang, Y. Liu, B. Wu, X. Zou, H. Ouyang, C. Gao, Regulating the migration of smooth muscle cells by a vertically distributed poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gradient on polymer brushes covalently immobilized with RGD peptides, *Acta Biomater.* 75 (2018) 75–92. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2018.05.046>.
- [72] Z. Yang, M. Gao, Z. Li, F. Zhang, S. Zhang, B. Yang, A poly(glycidylmethacrylate-divinylbenzene)-based anion exchanger for ion chromatography, *J. Chromatogr. A* 1596 (2019) 79–83. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2019.02.062>.
- [73] C.H. Liu, C.Y. Pan, Grafting polystyrene onto silica nanoparticles via RAFT polymerization, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 3679–3685. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2007.04.055>.
- [74] M.A. Macchione, C. Biglione, M. Strumia, Design, Synthesis and Architectures of Hybrid Nanomaterials for Therapy and Diagnosis Applications, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/POLYM10050527>.
- [75] R. Jasiński, On the Question of Stepwise [4+2] Cycloaddition Reactions and Their Stereochemical Aspects, *Symmetry* 2021, Vol. 13, Page 1911 13 (2021) 1911. <https://doi.org/10.3390/SYM13101911>.
- [76] D.J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, RAFT agent design and synthesis, *Macromolecules* 45 (2012) 5321–5342. <https://doi.org/10.1021/ma300410v>.
- [77] A. Favier, M.-T. Charreyre, Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 653–692. <https://doi.org/10.1002/marc.200500839>.
- [78] E. Rizzardo, M. Chen, B. Chong, G. Moad, M. Skidmore, S.H. Thang, RAFT polymerization: Adding to the picture, *Macromol. Symp.* 248 (2007) 104–116. <https://doi.org/10.1002/masy.200750211>.
- [79] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, Living radical polymerization by the RAFT process a third update, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 985–1076. <https://doi.org/10.1071/CH12295>.

- [80] G. Moad, E. Rizzardo, A 20th anniversary perspective on the life of RAFT (RAFT coming of age), *Polym. Int.* 69 (2020) 658–661. <https://doi.org/10.1002/pi.5944>.
- [81] Y. Wang, M. Fantin, S. Park, E. Gottlieb, L. Fu, K. Matyjaszewski, Electrochemically Mediated Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization, *Macromolecules* 50 (2017) 7872–7879. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02005>.
- [82] F. Lorandi, M. Fantin, S. Shanmugam, Y. Wang, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, Toward Electrochemically Mediated Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (eRAFT) Polymerization: Can Propagating Radicals Be Efficiently Electrogenenerated from RAFT Agents?, *Macromolecules* 52 (2019) 1479–1488. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00112>.
- [83] N.M.L. Hansen, K. Jankova, S. Hvilsted, Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 255–293. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.016>.
- [84] E. Caiali, V. David, H.Y. Aboul-Enein, S.C. Moldoveanu, Evaluation of the phase ratio for three C18 high performance liquid chromatographic columns, *J. Chromatogr. A* 1435 (2016) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.043>.
- [85] Y.Y. Sultan, N. Magan, A. Medina, Comparison of five different C18 HPLC analytical columns for the analysis of ochratoxin A in different matrices, *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 971 (2014) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.09.016>.
- [86] M.R. Euerby, P. Petersson, W. Campbell, W. Roe, Chromatographic classification and comparison of commercially available reversed-phase liquid chromatographic columns containing phenyl moieties using principal component analysis, *J. Chromatogr. A* 1154 (2007) 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.119>.
- [87] K. Croes, A. Steffens, D.H. Marchand, L.R. Snyder, Relevance of π - π and dipole-dipole interactions for retention on cyano and phenyl columns in reversed-phase liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1098 (2005) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.090>.
- [88] B.X. Buszewski, M. Jezierska, M.X. Welniak, D. Berek, Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis, *HRC Journal of High Resolution Chromatography* 21 (1998) 267–281.

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4168\(19980501\)21:5<267::AID-JHRC267>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4168(19980501)21:5<267::AID-JHRC267>3.0.CO;2-7).
- [89] X. Zheng, B. Yu, K. Li, Y. Dai, Determination of melamine in dairy products by HILIC-UV with NH₂ column, *Food Control* 23 (2012) 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.07.023>.
 - [90] S. Bocian, A. Nowaczyk, B.X. Buszewski, Synthesis and characterization of ester-bonded stationary phases for liquid chromatography, *Talanta* 131 (2015) 684–692. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.069>.
 - [91] K. Zhang, X. Liu, Mixed-mode chromatography in pharmaceutical and biopharmaceutical applications, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 128 (2016) 73–88. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.05.007>.
 - [92] Elena. Katz, *High performance liquid chromatography : principles and methods in biotechnology*, Wiley, 1996.
 - [93] J.J. Kirkland, J.L. Glajch, R.D. Farlee, Synthesis and Characterization of Highly Stable Bonded Phases for High-Performance Liquid Chromatography Column Packings, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2–11. <https://doi.org/10.1021/ac00176a003>.
 - [94] Y. Qin, T. Tang, Z. Zhao, B. Huang, Ethylene polymerization with porous polystyrene spheres supported Cp₂ZrCl₂ catalyst, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 41 (2003) 3313–3319. <https://doi.org/10.1002/POLA.10925>.
 - [95] M.S. Bashir, X. Jiang, X.Z. Kong, Porous polyurea microspheres with Pd immobilized on surface and their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction and organic dyes degradation, *Eur. Polym. J.* 129 (2020) 109652. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109652>.
 - [96] F. Radovanović, A. Nastasović, T. Tomković, D. Vasiljević-Radović, A. Nešić, S. Veličković, A. Onjia, Novel membrane adsorbers incorporating functionalized polyglycidyl methacrylate, *React. Funct. Polym.* 77 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.01.007>.
 - [97] A. Nastasović, Z. Sandić, Lj. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević, A. Onjia, Kinetics of hexavalent chromium sorption on amino-functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymer, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.116>.
 - [98] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Dordević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, Metal sorption on macroporous poly(GMA-co-EGDMA) modified with ethylene

- diamine, *React. Funct. Polym.* **58** (2004) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.11.015>.
- [99] L.T. Suruđić, A.B. Nastasović, A.E. Onjia, G.V. Janjić, A.A. Rakić, Design of an amino-functionalized chelating macroporous copolymer poly(GMA-co-EGDMA) for the sorption of Cu(II) ions, *Journal of the Serbian Chemical Society* **84** (2019) 1391–1404. <https://doi.org/10.2298/JSC190125031S>.
- [100] S. Ronka, New sulfur-containing polymeric sorbents based on 2,2'-thiobisethanol dimethacrylate, *Pure and Applied Chemistry* **91** (2019) 409–420. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0910>.
- [101] S.Y. Bratskaya, A.Y. Ustinov, Y.A. Azarova, A.V. Pestov, Thiocarbamoyl chitosan: Synthesis, characterization and sorption of Au(III), Pt(IV), and Pd(II), *Carbohydr. Polym.* **85** (2011) 854–861. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.008>.
- [102] P. Kumar, K.B. Ansari, A.C. Koli, V.G. Gaikar, Sorption behavior of thiourea-grafted polymeric resin toward silver ion, reduction to silver nanoparticles, and their antibacterial properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 6438–6445. <https://doi.org/10.1021/ie3035866>.
- [103] L. Wang, R. Xing, S. Liu, H. Yu, Y. Qin, K. Li, J. Feng, R. Li, P. Li, Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin, *J. Hazard. Mater.* **180** (2010) 577–582. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.072>.
- [104] K.Z. Elwakeel, A.S. Al-Bogami, E. Guibal, 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption – Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery, *Chemical Engineering Journal* **403** (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126265>.
- [105] H.B.B. Lee, T.E. Peart, M.L. Svoboda, Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1094** (2005) 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.070>.
- [106] L. Patrolecco, N. Ademollo, P. Grenni, A. Tolomei, A. Barra Caracciolo, S. Capri, Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples by solid phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection, *Microchemical Journal* **107** (2013) 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.035>.
- [107] M.J. Gómez Ramos, M.P. Petrovic, A.R. Fernández-Alba, D.À. Barceló, Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase

- extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters, *J. Chromatogr. A* 1114 (2006) 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>.
- [108] S. Zhang, Q. Zhang, S. Darisaw, O. Ehie, G. Wang, Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA, *Chemosphere* 66 (2007) 1057–1069. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.067>.
- [109] N.H. Hashim, S.J. Khan, Enantioselective analysis of ibuprofen, ketoprofen and naproxen in wastewater and environmental water samples, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 4746–4754. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.046>.
- [110] Y.A. Ölçer, M. Demirkurt, M.M. Demir, A.E. Eroğlu, Development of molecularly imprinted polymers (MIPs) as a solid phase extraction (SPE) sorbent for the determination of ibuprofen in water, *RSC Adv.* 7 (2017) 31441–31447. <https://doi.org/10.1039/c7ra05254e>.
- [111] L.M. Madikizela, L. Chimuka, Determination of ibuprofen, naproxen and diclofenac in aqueous samples using a multi-template molecularly imprinted polymer as selective adsorbent for solid-phase extraction, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 128 (2016) 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.05.037>.
- [112] L.M. Madikizela, L. Chimuka, Synthesis, adsorption and selectivity studies of a polymer imprinted with naproxen, ibuprofen and diclofenac, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4029–4037. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.012>.
- [113] S.S. Zunngu, L.M. Madikizela, L. Chimuka, P.S. Mdluli, Synthesis and application of a molecularly imprinted polymer in the solid-phase extraction of ketoprofen from wastewater, *Comptes Rendus Chimie* 20 (2017) 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.09.006>.
- [114] M.B. Gholivand, N. Karimian, G. Malekzadeh, Computational design and synthesis of a high selective molecularly imprinted polymer for voltammetric sensing of propazine in food samples, *Talanta* 89 (2012) 513–520. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.001>.
- [115] A. ul Haq, M. Saeed, M. Usman, S.A.R. Naqvi, T.H. Bokhari, T. Maqbool, H. Ghaus, T. Tahir, H. Khalid, Sorption of chlorpyrifos onto zinc oxide nanoparticles impregnated Pea peels (*Pisum sativum* L): Equilibrium, kinetic and thermodynamic

- studies, *Environ. Technol. Innov.* 17 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100516>.
- [116] B.M. Esteves, S. Morales-Torres, L.M. Madeira, F.J. Maldonado-Hódar, Specific adsorbents for the treatment of OMW phenolic compounds by activation of bio-residues from the olive oil industry, *J. Environ. Manage.* 306 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114490>.
- [117] I. Polowczyk, B.F. Urbano, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-d-glucamine groups, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 395–404.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.018>.
- [118] M.C. Cela-Pérez, M.M. Castro-López, A. Lasagabáster-Latorre, J.M. López-Vilariño, M.V. González-Rodríguez, L.F. Barral-Losada, Synthesis and characterization of bisphenol-A imprinted polymer as a selective recognition receptor, *Anal. Chim. Acta* 706 (2011) 275–284. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.002>.
- [119] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J. Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [120] J. Wolska, M. Bryjak, Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Molecularly Imprinted Polymers, *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 49 (2014) 1643–1653. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.906459>.
- [121] N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, O. Arar, M. Bryjak, Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 1643–1650.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.033>.
- [122] X. Guo, J. Wang, A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling, *J. Mol. Liq.* 288 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>.
- [123] R. Ravi, L.M. Pandey, Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue, *Appl. Clay Sci.* 169 (2019) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.019>.
- [124] M. Sharma, J. Singh, S. Hazra, S. Basu, Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO₂@ZnO monoliths: Adsorption and kinetic studies, *Microchemical Journal* 145 (2019) 105–112.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2018.10.026>.
- [125] M. Grochowicz, P. Pączkowski, B. Gawdzik, Investigation of the thermal properties of glycidyl methacrylate–ethylene glycol dimethacrylate copolymeric microspheres

- modified by Diels–Alder reaction, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133 (2018) 499–508. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6785-3>.
- [126] J.-E. Rosenberg, P. Flodin, Macroporous Gels. 1. Polymerization of Trimethylolpropane Trimethacrylate in Toluene, *Macromolecules* 19 (1986) 1543–1546. <https://doi.org/10.1021/ma00160a011>.
- [127] A. Kierys, P. Krasucka, M. Grochowicz, Vapour-phase method in the synthesis of polymer-ibuprofen sodium-silica gel composites, *Saudi Pharmaceutical Journal* 25 (2017) 972–980. <https://doi.org/10.1016/J.JSPS.2017.03.004>.
- [128] M. Grochowicz, B. Gawdzik, Permanently porous copolymeric microspheres based on aromatic methacrylates, *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 625–633. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2011.03.001>.
- [129] A. Piracha, S. Zulfiqar, I.C. McNeill, The thermal degradation of copolymers of glycidyl methacrylate and vinylacetate, *Polym. Degrad. Stab.* 51 (1996) 319–326. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00202-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00202-2).
- [130] M. Worzakowska, K. Sztanke, M. Sztanke, Application of Simultaneous and Coupled Thermal Analysis Techniques in Studies on the Melting Process, Course of Pyrolysis and Oxidative Decomposition of Fused Triazinylacetohydrazides, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25020813>.
- [131] M. Worzakowska, TG/DSC/FTIR/QMS analysis of environmentally friendly poly(citronellyl methacrylate)-co-poly(benzyl methacrylate) copolymers, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 2005–2024. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-08089-5>.
- [132] J.F. Madrid, B.J.D. Barba, J.C. Pomicpic, P.J.E. Cabalar, Immobilization of an organophosphorus compound on polypropylene-g-poly(glycidyl methacrylate) polymer support and its application in scandium recovery, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022). <https://doi.org/10.1002/app.51597>.
- [133] M. Grochowicz, P. Pączkowski, B. Gawdzik, Investigation of the thermal properties of glycidyl methacrylate–ethylene glycol dimethacrylate copolymeric microspheres modified by Diels–Alder reaction, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133 (2018) 499–508. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6785-3>.
- [134] R.M. Smith, Characterization of Reversed-Phase Liquid Chromatography Columns with Retention Indexes of Standards Based on an Alkyl Aryl Ketone Scale, *Anal. Chem.* 56 (1984) 256–262. <https://doi.org/10.1021/ac00266a031>.

- [135] R.M. Smith, Functional group contributions to the retention of analytes in reversed-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 656 (1993) 381–415. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80811-L](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80811-L).
- [136] B. Gawdzik, J. Gawdzik, U. Czerwińska-Bil, Copolymer of Di(methacryloyloxymethyl) naphthalene and divinylbenzene as a column packing for high-performance liquid chromatography, *Chromatographia* 26 (1988) 399–407. <https://doi.org/10.1007/BF02268189>.
- [137] B. Gawdzik, Comparison of the selectivity of di(methacryloyloxymethyl)-naphthalene-divinylbenzene copolymers in reversed-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 549 (1991) 77–88. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)91419-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)91419-5).
- [138] R.M. Smith, Characterization of Reversed-Phase Liquid Chromatography Columns with Retention Indexes of Standards Based on an Alkyl Aryl Ketone Scale, *Anal. Chem.* 56 (1984) 256–262. https://doi.org/10.1021/AC00266A031/ASSET/AC00266A031.FP.PNG_V03.
- [139] R.M. Smith, Functional group contributions to the retention of analytes in reversed-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 656 (1993) 381–415. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80811-L](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80811-L).
- [140] E. Unsal, S.T. Çamli, M. Hayran, S. Şenel, A. Tuncel, Monodisperse-porous particles with different polarities by „modified seeded polymerization” and their use as chromatographic packing in HPLC, *React. Funct. Polym.* 61 (2004) 353–368. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.06.012>.
- [141] Marta Grochowicz Magdalena Maciejewska, Sposób otrzymywania porowatych mikrosfer kopolimerowych metakrylanu glicydylu funkcyjonalizowanych grupami tiolowymi , 2022.
- [142] E. Kim, J. Yang, J. Choi, J.S. Suh, Y.M. Huh, S. Haam, Synthesis of gold nanorod-embedded polymeric nanoparticles by a nanoprecipitation method for use as photothermal agents, *Nanotechnology* 20 (2009). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/36/365602>.
- [143] M. Maciejewska, M. Rogulska, Porous DMN-co-GMA copolymers modified with 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone, *J. Therm. Anal. Calorim.* 144 (2021) 699–711. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09496-z>.

- [144] M. Maciejewska, Thermal properties of TRIM–GMA copolymers with pendant amine groups, *J. Therm. Anal. Calorim.* 126 (2016) 1777–1785. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5617-1>.
- [145] P. Chiniwalla, Y. Bai, E. Elce, R. Shick, W. Christopher McDougall, S.A. Bidstrup Allen, P.A. Kohl, Crosslinking and decomposition reactions of epoxide functionalized polynorbornene. Part I. FTIR and thermogravimetric analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 568–577. <https://doi.org/10.1002/app.12234>.
- [146] M. Rogulska, New thermoplastic poly(carbonate-urethane)s based on diphenylethane-derivative chain extenders—the effect of chain extender structure on thermal and mechanical properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* 139 (2020) 3107–3121. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08661-3>.
- [147] M. Rogulska, Transparent sulfur-containing thermoplastic polyurethanes with polyether and polycarbonate soft segments, *Polymer Bulletin* 75 (2018) 1211–1235. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2088-x>.
- [148] M. Maciejewska, M. Grochowicz, Synthesis and thermal characterization of porous polymeric microspheres functionalized with thiol groups, *J. Therm. Anal. Calorim.* 148 (2023) 4195–4210. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-11972-1>.
- [149] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3584–S3594. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2014.03.007>.
- [150] S.N. Oba, J.O. Ighalo, C.O. Aniagor, C.A. Igwegbe, Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review, *Science of The Total Environment* 780 (2021) 146608. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146608>.
- [151] S. Dudek, D. Kołodyńska, Arsenate removal on the ion exchanger modified with cerium(III) ions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 58 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.37190/PPMP/147412>.
- [152] S. Katiyar, W. Hou, J. Luciano Rodriguez, J.F.F. Gomez, A. Del Valle-Perez, S. Qiu, S. Chang, L.M. Díaz-Vázquez, L. Cunci, X. Wu, Building a High-Potential Silver-Sulfur Redox Reaction Based on the Hard-Soft Acid-Base Theory, *Energy and Fuels* 38 (2024) 11233–11239.

- https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.4C00817/ASSET/IMAGES/LARGE/EF4C00817_0004.JPEG.
- [153] Ammonia, (b.d.). <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Type=IR-SPEC&Index=1>]. (dostęp 23 styczeń 2026).
- [154] M. Pannico, G. Mensitieri, P. Musto, In-situ FTIR spectroscopy of epoxy resin degradation: kinetics and mechanisms, *Front. Chem.* 12 (2024) 1476965. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2024.1476965/BIBTEX>.
- [155] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris, Effect of molecular weight on thermal degradation mechanism of the biodegradable polyester poly(ethylene succinate), *Thermochim. Acta* 440 (2006) 166–175. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2005.11.002>.
- [156] K. Pielichowska, The influence of polyoxymethylene molar mass on the oxidative thermal degradation of its nanocomposites with hydroxyapatite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 751–765. <https://doi.org/10.1007/S10973-015-5196-6/FIGURES/12>.
- [157] M. Maciejewska, E. Łastawiecka, M. Grochowicz, Thermal Characterization of Crosslinked Polymeric Microspheres Bearing Thiol Groups Studied by TG/FTIR/DSC under Non-Oxidative Conditions, *Materials* 17 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17061372>.
- [158] Ethylenediamine, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C107153&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-> (dostęp 27 styczeń 2026).

Streszczenie w języku polskim

Jedną z ważnych cech mikrosfer polimerowych jest ich zdolność sorpcyjna. Mikrosfery polimerowe można wykorzystać do sorpcji farmaceutyków, czy też jonów metali ciężkich lub szlachetnych, dzięki grupom funkcyjnym znajdującym się na ich powierzchni.

Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza porowatych usieciowanych mikrosfer polimerowych o jednorodnych rozmiarach, zawierających na swojej powierzchni łańcuchy polimerów liniowych modyfikujących hydrofobowy charakter powierzchni oraz zbadanie ich właściwości między innymi pod kątem przydatności do sorpcji jonów metali i wybranych farmaceutyków. W części teoretycznej przedstawiono najważniejsze metody otrzymywania porowatych mikrosfer polimerowych. Opisano metody modyfikacji powierzchni mikrosfer polimerowych za pomocą grup tiolowych, aminowych, azydkowych oraz karboksylowych. Omówiono również syntezę polimerów liniowych za pomocą polimeryzacji RAFT oraz opisano metody szczepienia polimeru liniowego do powierzchni mikrosfer. Ponadto przedstawiono przykładowe zastosowania mikrosfer polimerowych z funkcjonalizowaną powierzchnią.

Część doświadczalna pracy składa się z czterech rozdziałów. W pierwszych trzech rozdziałach przedstawiono spis odczynników, metodykę badawczą oraz opis przeprowadzonych syntez. Rozdział czwarty składa się z dziewięciu podrozdziałów, w których omówiono wyniki badań. W pierwszym podrozdziale przedstawiono charakterystykę mikrosfer wyjściowych bazujących na monomerze funkcyjnym GMA oraz monomerach sieciujących TRIM lub 1,4DMB. Omówiono ich właściwości takie jak struktura chemiczna, struktura porowata, stabilność termiczna. W drugim podrozdziale przedstawiono modyfikację mikrosfer wyjściowych za pomocą kwasów tiokarboksylowych, a w trzecim za pomocą etano-1,2-diaminy. Mikrosfery po funkcjonalizacjach również scharakteryzowano pod kątem struktury chemicznej, struktury porowatej oraz stabilności termicznej. Wykazano, że mikrosfery po funkcjonalizacji zachowują kulisty kształt oraz usieciowaną wewnętrzną strukturę porowatą. Ponadto mikrosfery po modyfikacji charakteryzują się wyższą stabilnością termiczną. W kolejnym podrozdziale przedstawiono funkcjonalizację mikrosfer wyjściowych za pomocą cyklopentadienylu sodu. Potwierdzono pomyślny przebieg procesu modyfikacji. Podrozdział piąty poświęcono syntezie polimeru liniowego poliGMA za pomocą polimeryzacji RAFT z wykorzystaniem dwóch

przenośników aktywności łańcucha (CPDB i BPDF). W toku badań stwierdzono, że BPDF nie jest skutecznym CTA do polimeryzacji GMA, dużo skuteczniejszy okazał się CPDB. W kolejnym podrozdziale polimer liniowy wykorzystano w reakcji HDA z mikrosferami funkcjonalizowanymi cyklopentadienylem sodem. Wykorzystany do reakcji szczepienia polimer liniowy charakteryzował się dużymi masami molowymi, co skutkowało obniżeniem wydajności procesu szczepienia. Z tego względu nie kontynuowano badań nad wykorzystaniem reakcji HDA do funkcjonalizacji powierzchni mikrosfer. W podrozdziale siódmym przedstawiono inną ścieżkę szczepienia polimeru liniowego do powierzchni mikrosfer funkcjonalizowanych grupami tiolowymi. Zastosowano metodę „szczepienia do powierzchni”, która polegała na otwarciu pierścieni oksiranowych obecnych w strukturze polimeru liniowego za pomocą grup tiolowych obecnych na powierzchni mikrosfer. Metoda ta pozwoliła na zachowanie kulistego kształtu mikrosfer, natomiast wpłynęła na obniżenie ich porowatości. Wykazano również, że stabilność termiczna uległa obniżeniu po procesie szczepienia, co jest związane z obecnością łańcuchów polimerów liniowych w strukturze mikrosfer. W celu poprawy zdolności sorpcyjnych mikrosfer, po procesie szczepienia ponownie funkcjonalizowano ich powierzchnię za pomocą grup tiolowych i aminowych, co zostało opisane w podrozdziałach odpowiednio ósmym i dziewiątym. Część doświadczalna pracy obejmowała także ocenę zastosowania wytworzonych mikrosfer w dwóch kluczowych obszarach: jako efektywnych sorbentów do eliminacji ibuprofenu i jony metali szlachetnych ze środowiska wodnego oraz jako wypełnienia kolumn w wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Ostatni rozdział pracy stanowi podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań.

Przedstawione badania i uzyskane wyniki stanowią wkład w zaawansowaną syntezę mikrosfer polimerowych o zaplanowanej strukturze chemicznej i morfologii, w szczególności pod kątem zdolności sorpcyjnych. Dodatkowo, badania dostarczają kompleksowej analizy właściwości termicznych otrzymanych materiałów usieciowanych.

Streszczenie w języku angielskim

One of the important features of polymer microspheres is their sorption capacity. Polymer microspheres can be used for the sorption of pharmaceuticals as well as heavy or noble metal ions, owing to functional groups located on their surface.

The aim of this doctoral dissertation was the synthesis of porous, cross-linked polymer microspheres of uniform size that contain linear polymer chains on their surface, modifying the hydrophobic character of the surface, and the investigation of their properties, including their suitability for the sorption of metal ions and selected pharmaceuticals. The theoretical part presents the main methods for obtaining porous polymer microspheres. Methods of surface modification of polymer microspheres using thiol, amine, azide, and carboxyl groups are described. The synthesis of linear polymers by RAFT polymerization and the techniques for grafting linear polymers onto microsphere surfaces are also discussed. In addition, examples of applications of polymer microspheres with functionalized surfaces are presented.

The experimental part of the dissertation consists of four chapters. The first three include a list of reagents, research methodology, and a description of the synthesis procedures. The fourth chapter comprises nine subsections describing the research results. The first subsection presents the characterization of base microspheres based on the functional monomer GMA and cross-linking monomers TRIM or 1,4DMB. Their properties—such as chemical structure, porous structure, and thermal stability—are discussed. The second subsection describes the modification of the base microspheres using thiocarboxylic acids, and the third the modification with ethane-1,2-diamine. The functionalized microspheres were also characterized in terms of their chemical structure, porous structure, and thermal stability. It was shown that after functionalization, the microspheres retained their spherical shape and cross-linked porous internal structure. Furthermore, the modified microspheres exhibited improved thermal stability.

The next subsection presents the functionalization of the base microspheres using sodium cyclopentadienide, confirming the successful course of the modification process. The fifth subsection focuses on the synthesis of the linear polyGMA polymer by RAFT polymerization using two chain transfer agents (CTAs): CPDB and BPDF. It was found that BPDF is not an effective CTA for GMA polymerization, while CPDB proved significantly more efficient. In the following subsection, the linear polymer was used in an HDA reaction

with microspheres functionalized with sodium cyclopentadienide. The linear polymer used for grafting featured high molecular weights, which reduced the grafting efficiency. Therefore, further studies on the use of the HDA reaction for microsphere surface functionalization were discontinued.

In the seventh subsection, an alternative route for grafting the linear polymer onto the surface of thiol-functionalized microspheres is presented. The “grafting to surface” method was employed, in which oxirane rings present in the linear polymer structure were opened by thiol groups on the microsphere surface. This method preserved the spherical shape of the microspheres but led to a reduction in porosity. It was also shown that thermal stability decreased after grafting, which is related to the presence of linear polymer chains in the microsphere structure. To improve the sorption capacity of the microspheres, their surface was subsequently re-functionalized with thiol and amine groups - these processes are described in the eighth and ninth subsections, respectively.

The experimental work also included evaluating the potential applications of the synthesized microspheres in two key areas: as efficient sorbents for removing ibuprofen and noble metal ions from aqueous environments, and as stationary phases in high-performance liquid chromatography columns. The final chapter provides a summary and conclusions derived from the conducted studies.

The presented research and obtained results contribute to the advanced synthesis of polymer microspheres with designed chemical structure and morphology, particularly with respect to their sorption properties. Additionally, the studies provide a comprehensive analysis of the thermal properties of the synthesized cross-linked materials.

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe objęte rozprawą doktorską

1. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Synthesis and thermal characterization of porous polymeric microspheres functionalized with thiol groups*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2023, DOI: 10.1007/s10973-023-11972-1 (**IF: 3,1; MEiN: 140 pkt**)
2. **M. Maciejewska**, E. Łastawiecka, M. Grochowicz: *Thermal Characterization of Crosslinked Polymeric Microspheres Bearing Thiol Groups Studied by TG/FTIR/DSC under Non-Oxidative Conditions*, Materials, 2024, DOI: 10.3390/ma17061372, (**IF: 3,2; MEiN: 140 pkt**)
3. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Polymeric microspheres grafted with polyGMA chains containing thiol groups – synthesis and thermal characterization*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2025, DOI: 10.1007/s10973-025-14428-w, (**IF: 3,1; MEiN: 100 pkt**)

Rozdziały w monografiach i recenzowanych materiałach pokonferencyjnych

1. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Synteza i charakterystyka porowatych kopolimerów metakrylowych zawierających grupy tiolowe*, Nauka i przemysł-lubelskie spotkania studenckie, Praca zbiorowa pod redakcją prof. Dr hab. Doroty Kołodyńskiej, 2022, Wydawnictwo UMCS, ISBN 978-83-227-9603-0, s. 278-281, (**MEiN: 20 pkt**)
2. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych liniowym polimerem RAFT*, Nauka i przemysł-lubelskie spotkania studenckie, Praca zbiorowa pod redakcją prof. Dr hab. Doroty Kołodyńskiej, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2024, ISBN 9788322798065, s. 14-17, (**MEiN: 20 pkt**)
3. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz *Zastosowanie funkcyjalizowanych metakrylowych mikrosfer polimerowych jako wypełnienia chromatograficzne w RP-HPLC*, Nauka i przemysł-lubelskie spotkania studenckie, Praca zbiorowa pod redakcją prof. Dr hab. Doroty Kołodyńskiej, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2025, ISBN 978-83-227-9906-2, s. 87-90, (**MEiN: 20 pkt**)
4. M. Grochowicz, **M. Maciejewska**, *Synteza szczepionych sorbentów polimerowych do usuwania wybranych farmaceutyków z roztworów wodnych*, w: Modyfikacja polimerów stan i perspektywy w roku 2025 / Mroczka Robert, 2025, TEMPO, ISBN 9788386520275 s.53-54, (**MEiN: 5 pkt**)

Patenty i zgłoszenia patentowe

1. Patent nr PL 246 449 na wynalazek pt. „Sposób otrzymywania porowatych mikrosfer kopolimerowych metakrylanu glicydylu funkcyjalizowanych grupami tiolowymi”, Autorzy: M. Grochowicz, **M. Maciejewska**

2. Zgłoszenie patentowe nr P.449440 z dnia 01.08.2024 w Urzędzie Patentowym RP na wynalazek pt. „*Sposób otrzymywania porowatych metakrylanowych mikrosfer kopolimerowych posiadających grupy tiolowe*”, Autorzy: M. Grochowicz, **M. Maciejewska**

Wystąpienia ustne na konferencjach naukowych

1. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Synteza i charakterystyka porowatych kopolimerów metakrylowych zawierających grupy tiolowe*, X Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie", Lublin, 27.06.2022
2. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Badanie stabilności termicznej poli(GMA) otrzymanego za pomocą polimeryzacji RAFT*, X Szkoła Analizy Termicznej SAT'2023, Zakopane, 20-22 września 2023
3. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Funkcjonalizacja mikrosfer polimerowych liniowym polimerem RAFT*, XII Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie", Lublin, 03.06.2024
4. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Grafting of a linear RAFT polymer to the surface of polymer microspheres*, Materials, Methods & Technologies, Burgas, 15-18.08.2024

Postery na konferencjach naukowych

1. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Badanie stabilności termicznej porowatych kopolimerów metakrylowych funkcyjalizowanych grupami tiolowymi*, 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, 11-16.09.2022
2. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Badanie stabilności termicznej poli(GMA) otrzymanego za pomocą polimeryzacji RAFT*, X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 18-19.06.2023
3. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Badanie stabilności termicznej mikrosfer polimerowych funkcyjalizowanych liniowym polimerem RAFT*, XI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 16-17.06.2024
4. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Polymeric microspheres grafted with polyGMA chains containing thiol groups – synthesis and thermal characterization*, 15th Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Zakopane, 08-12.09.2024
5. **M. Maciejewska**, M. Grochowicz, *Zastosowanie funkcyjalizowanych metakrylowych mikrosfer polimerowych jako wypełnienia chromatograficzne w RP-HPLC*, XIII Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie", Lublin, 09.06.2025
6. M. Grochowicz, **M. Maciejewska**, *Novel approaches to the functionalization of the surface of porous polymeric microspheres*, ISSHAC, Lublin, 7-11.11 2025

7. M. Grochowicz, **M. Maciejewska**, *Synteza szczepionych sorbentów polimerowych do usuwania wybranych farmaceutyków z roztworów wodnych*, XXVII Konferencja Modyfikacja polimerów, Karpacz, 28.09. – 1.10.2025

Działalność popularyzująca naukę

1. Czynny udział w przygotowaniu i realizacji wydarzenia „Chemia Między Nami”, które odbyło się w Dzielnicowym Domu Kultury „Czuby Południowe” w dniach 26.01.2024, 16.02.2024, 22.02.2024
2. Czynny udział w przygotowaniu i realizacji wydarzenia „Spotkania z Chemią”, które odbyło się na Wydziale Chemii UMCS w dniu 19.04.2024
3. Czynny udział w przygotowaniu i realizacji wydarzenia „Drzwi otwarte”, które odbyło się na Wydziale Chemii UMCS w dniu 10.04.2025
4. Czynny udział w przygotowaniu i realizacji wydarzenia „Powietrze – nauka, która wciąga”, które odbyło się na Wydziale Chemii UMCS w dniu 07.05.2025
5. Czynny udział w przygotowaniu i realizacji wydarzenia „Spotkania z Chemią”, które odbyło się na Wydziale Chemii UMCS w dniu 09.05.2025
6. Aktywny członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego