Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, ul. Gliniana 33 20-614 Lublin

AUTOREFERAT dr Małgorzata Maciejewska



Lublin, 2015

 Imię i nazwisko: Małgorzata Maciejewska Adres służbowy: Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin e-mail: <u>mmaciejel@umcs.pl</u>

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe - z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- **1997 magister chemii**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, praca dyplomowa "Badanie efektów heterogeniczności powierzchni w adsorpcyjnej chromatografii cieczowej z dwuskładnikową fazą ruchomą" promotor prof. dr hab. Małgorzata Borówko
- **2002 doktor nauk chemicznych**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, rozprawa doktorska pt. "Synteza polimerowych mikrosfer w oparciu o różne techniki heterogenicznej polimeryzacji wolnorodnikowej" promotor prof. dr hab. Barbara Gawdzik
- **2009 licencjat filologii angielskiej,** Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, praca dyplomowa pt." Features and Functions of Poisons in Agatha Christie Selected Works" promotor dr Barbara Klonowska

3. Informacje o przebiegu pracy naukowej

1997-2002 Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Studia Doktoranckie w zakresie fizykochemii powierzchni

2002 - do chwili obecnej Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, adiunkt

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a. tytuł osiągnięcia naukowego

Permanentnie porowate materiały polimerowe - preparatyka, charakterystyka, wybrane kierunki zastosowań

b. autorzy, tytuły publikacji, rok wydania:

H1. <u>M. Maciejewska</u>, J. Osypiuk, B. Gawdzik, Preparation and characterization of chromatographic properties of ethylene glycol dimethacrylate - divinylbenzene polymeric microspheres. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43 (2005) 3049-3058.

IF = 3,027

H2. <u>M. Maciejewska</u>, J. Gawdzik, Preparation and characterization of sorption properties of porous microspheres of 1-vinyl-2-pyrrolidone – divinylbenzene. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 31 (2008) 950-961. IF=1,026

H3. R. Zaleski, W. Stefaniak, <u>M. Maciejewska</u>, J. Goworek, Porosity of polymer materials by various techniques. *Journal of Porous Materials* 6 (2009) 691-698. IF=0,486

H4. R. Zaleski, W. Stefaniak, <u>M. Maciejewska</u>, J. Goworek, Porosity evolution of VP-DVB/MCM-41 nanocomposite. *Journal of Colloid Interfacial Science* 343 (2010)134-140. IF=3,066

H5. <u>M. Maciejewska</u>, Characterization of macroporous 1-vinyl-2-pyrrolidone copolymers obtained by suspension polymerization *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2012) 568-575. IF=1,395

H6. <u>M. Maciejewska</u>, J. Osypiuk-Tomasik, TG/DSC studies of modified 1-vinyl-2pyrrolidone - divinylbenzene copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 113 (2013) 343-350. IF=2,206

H7. <u>M. Maciejewska</u>, J. Osypiuk-Tomasik, Studies of sorption properties of porous copolymers of 1-vinyl-2-pyrrolidone. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111 (2013) 1595-1601. IF=2,206

H8.M. Maciejewska, J. Osypiuk-Tomasik,
pyrrolidone-divinylbenzene. Journal ofSorption on porous copolymers of 1-vinyl-2-
Thermal Analysis and
II4 (2013) 749-755.H8.M. Maciejewska, J. Osypiuk-Tomasik,
Thermal Analysis and
IF=2,206

H9. <u>M. Maciejewska</u>, Influence of the filler on thermal properties of porous VP-TRIM copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119 (2015) 507–513.IF=2,206

H10. <u>M. Maciejewska</u>, Investigation of porous structure of packing materials based on 1-vinyl-2-pyrrolidone. *Polymer for Advanced Technologies* 26 (2015) 85-91.

IF=1,964

H11. <u>M. Maciejewska</u>, Synthesis and characterization of textural and thermal properties of polymer monoliths. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* DOI 10.1007/s10973-015-4538-8 IF=2,206

H12. <u>M. Maciejewska</u>, D. Kołodyńska; Synthesis and characterization of porous microspheres bearing pyrrolidone units. *Materials Chemistry and Physics* 149-150 (2015) 43-50. IF=2,129

H13. <u>M. Maciejewska</u>, Characterization of thermal properties of porous microspheres bearing pyrrolidone units. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*119 (2015) 1147–1155. IF=2,206

c. omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Od szeregu lat przedmiotem moich naukowych zainteresowań są materiały polimerowe posiadające trwałą porowatość. Cecha ta w połączeniu z odpornością chemiczną i termiczną umożliwia ich wykorzystanie w szeroko pojętych technikach separacyjnych. Prace nad syntezą polimerów porowatych zostały podjęte na znaczącą skalę w latach 60 ubiegłego stulecia. Początkowo prowadzone były one z myślą o ich potencjalnym wykorzystaniu w charakterze wypełnień w chromatografii. Wraz z rozwojem nauki powiększało się także spektrum zastosowań polimerów porowatych. Obecnie wykorzystywane są nie tylko jako wypełnienia kolumn do HPLC, GC, czy SPE, ale także jako specyficzne adsorbenty, podłoża do hodowli komórek, jonowymieniacze, wskaźniki przepływu krwi, podłoża do syntezy peptydów, adsorbenty w terapii pozaustrojowej, nośniki substancji biologicznie czynnych, katalizatory [1-10]. W porównaniu z powszechnie stosowanymi adsorbentami opartymi na żelu krzemionkowym odznaczają się stabilnością w całym zakresie pH, łatwością w swojej strukturze najbardziej pożądane cechy materiałów porowatych i polimerów.

Większość wymienionych powyżej zastosowań związana jest z silnie rozwiniętą strukturą porowatą. Porowate kopolimery otrzymuje się głównie w procesie rodnikowej polimeryzacji Z sieciowaniem, przebiegającej W obecności rozpuszczalników rozcieńczających mieszaninę polimeryzacyjną. Przy określonym warunkami reakcji stopniu przereagowania jednorodna mieszanina polimeryzacyjna rozdziela się na dwie fazy: stałą, usieciowaną sieć polimerową oraz złożoną z rozpuszczalnika i nieprzereagowanych komonomerów fazę ciekłą. Następuje proces separacji faz, który jest determinowany wzrostem stopnia usieciowania (v-synereza) lub zmianą oddziaływania polimerrozpuszczalnik (γ -synereza). W ostatnim przypadku separacja faz przybiera formę makro- lub mikrosynerezy. W przypadku mikrosynerezy faza ciekła jest rozproszona w ciągłej fazie żelu polimerowego. W trakcie makrosynerezy powstają "nuclei"- mikrożele o większej od średniej gęstości usieciowania otoczone fazą ciekłą. Powstające mikrożele reagują ze sobą poprzez

wolne wiązania winylowe tworząc aglomeraty (makrożele). Tworzy się struktura porowata, o dość szerokim rozkładzie wielkości porów (Rys.1).



Rys.1 Struktura porowata mezoporowatego kopolimeru otrzymanego techniką suspensyjno-emulsyjną.

Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej [11], biorąc pod uwagęich liniowe wymiary możemy wyróżnić trzy klasy porów :

- mikropory o rozmiarach poniżej 2 nm (20 Å) obecne pomiędzy mikrożelami
- mezopory o rozmiarach 2-50 nm (20 -500 Å) znajdujące się między makrożelami
- makropory o rozmiarach powyżej 50 nm (500 Å) obejmujące przestrzenie między aglomeratami

Dodatkowo mikropory można podzielić na dwie podgrupy wynikające z obecności przestrzeni międzyłańcuchowych: supermikropory o rozmiarach 0,6-1,6nm oraz ultramikropory rozmiarach do 0,6 nm.

W celu uzyskania pełnej informacji o strukturze materiałów porowatych należy także wyznaczyć następujące parametry: wielkość powierzchni właściwej S (m^2/g), objętość porów V (cm^3/g) oraz rozkład objętości porów względem ich rozmiarów.

Pracując w prężnie rozwijającym się zespole naukowym prof. dr hab. Barbary Gawdzik oraz mając na uwadze ogromne możliwości aplikacyjne polimerowych adsorbentów a zarazem złożoność procesu kształtowania się struktury porowatej, podjęłam badania naukowe, które miały na celu:

- syntezę nowych materiałów polimerowych o silnie rozwiniętych powierzchniach właściwych i zróżnicowanej morfologii,
- określenie bezpośredniego wpływu warunków syntezy na właściwości fizyko-chemiczne polimerów porowatych,
- zbadanie struktury porowatej otrzymanych materiałów przy zastosowaniu różnych technik analizy,
- zastosowanie otrzymanych polimerów porowatych w charakterze faz stacjonarnych w HPLC oraz SPE,
- ocena przydatności otrzymanych materiałów porowatych w sorpcji jonów metali ciężkich,
- zastosowanie metody analizy termicznej w badaniach sorpcji w układzie ciało stałe-gaz.

Jednym z ważniejszych kierunków zastosowań polimerów porowatych jest wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC). Materiały o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej mogą stanowić doskonałe wypełnienia kolumn chromatograficznych. W tym charakterze stosowane są zarówno polimery w formie mikrosfer [12-20] jak i wypełnienia monolityczne [21-23].

W przypadku polimerowych mikrosfer istotnym parametrem determinującym ich możliwość aplikacyjne jest średnica ziarna. Tradycyjnie porowate mikrosfery otrzymywane są na drodze polimeryzacji suspensyjnej. Pomimo dość dobrze poznanego mechanizmu powstawania sferycznych ziaren a także stosowania specjalistycznej aparatury, mikrosfery powstające w trakcie polimeryzacji suspensyjnej charakteryzują się dużymi rozmiarami oraz znacznym rozrzutem średnic. Prowadzone przeze mnie w ramach realizacji pracy doktorskie prace nad syntezą polimerowych mikrosfer w oparciu o różne techniki polimeryzacji pozwoliły mi na dopracowanie metody powstałej z połączenia polimeryzacji suspensyjnej i emulsyjnej. Poprzez odpowiedni dobór rodzaju i ilości środka powierzchniowo czynnego tradycyjnie używanego w polimeryzacji emulsyjnej oraz inicjatora typowego dla polimeryzacji suspensyjnej udało się uzyskać mikrosfery o średnicach rzędu 20 µm oraz stosunkowo wąskim rozrzucie wielkości co umożliwiło ich bezpośrednie zastosowanie w charakterze

wypełnienia kolumn do HPLC. W odniesieniu do pomiarów chromatograficznych prowadzonych na wypełnieniach polimerowych istotnym problemem jaki pojawia się w trakcie analiz jest pęcznienie fazy stacjonarnej pod wpływem rozpuszczalnika. W pracy H1 przedstawiono wyniki badań nad otrzymaniem nowej, silnie usieciowanej fazy stacjonarnej. Aby zminimalizować podatność na pęcznienie w syntezie omawianej fazy stacjonarnej zastosowano dwa monomery czterofunkcyjne: diwinylobenzen (DVB) i dimetakrylan glikolu etylenowego (DMGE) w stosunku molowym 1:1. W celu uzyskania rozwiniętej struktury wewnętrznej zastosowano mieszaninę rozpuszczalników porotwórczych. Wpływ stężenia i składu rozpuszczalników na strukturę kopolimerów styren-diwinylobenzen został dokładnie zbadany i opisany [24-25]. W przypadku innych kopolimerów, szczególnie o bardziej hydrofilowym charakterze, zależność ta wciaż pozostaje obiektem badań [26-27]. W pracy H1 określono wpływ stężenia toluenu w mieszaninie z dodekanem na podstawowe parametry struktury porowatej kopolimeru DMGE-DVB. Zostały one wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji i desorpcji azotu. Wielkość powierzchni właściwej została obliczona metodą Brunauera-Emmeta-Telera (BET). Zakłada ona, ze adsorpcja zachodzi na dobrze zdefiniowanych centrach, które maja tę sama energię czyli zakłada homogeniczność powierzchni. Wytworzona w procesie adsorpcji pierwsza warstwa monomolekularna jest podłożem, na którym adsorbują się dalsze czasteczki adsorbatu. Tworzy sie wielowarstwowe pokrycie adsorbenta. Badania prowadzone są w temperaturze 77K przy założeniu, że powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę azotu wynosi 0,162nm²[28]. Dodatkowo, w omawianej metodzie zakłada się, że nie istnieje wzajemne oddziaływanie między zaadsorbowanymi cząsteczkami. Objętość porów wyznaczono metodą Barret-Joynera-Halenda (BJH) opierającą się na równaniu Kelvina dotyczącym kondensacji kapilarnej zachodzącej w mezoporach. Średnicę porów wyznaczono z krzywej rozkładu objętości porów względem ich rozmiarów.

Kopolimer DMGE-DVB charakteryzujący się najbardziej rozwiniętą strukturą wewnętrzną ($S_{BET}=570m^2/g$, $V_{BJH}=1,27cm^3$) wykorzystano do dalszych badań. W pierwszym etapie badań, mającym na celu charakterystykę otrzymanego wypełnienia w warunkach chromatograficznych, wykorzystano metodę odwróconej chromatografii wykluczania (ISEC). Zastosowano serię wzorców polistyrenowych o szerokim zakresie mas cząsteczkowych a w charakterze fazy ruchomej tetrahydrofuran. Z wyznaczonych parametrów retencji określono rozkład i objętość porów oraz współczynnik pęcznienia (SP). Stwierdzono iż otrzymana faza stacjonarna charakteryzowała się niewielką podatnością na pęcznienie co znalazło odbicie w

małej wartości współczynnika SP. Poza tym określona metodą ISEC całkowita objętość porów tylko nieznacznie przewyższała wartość otrzymana z pomiarów adsorpcji azotu. W kontakcie z tetrahydrofuranem ujawniły się niewykryte metodą adsorpcji azotu mikropory, jednakże ich objętość nie wnosiła znaczącego wkładu w całkowitą objętość porów. Biorąc pod uwagę wyznaczone parametry zdecydowano o zweryfikowaniu przydatności otrzymanego porowatego kopolimeru DVB-DMGE jako fazy stacjonarnej w chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz RP-HPLC. Pomiary chromatograficzne prowadzono dla związków z szeregów homologicznych alkilobenzoesanów. Otrzymane w warunkach RP-HPLC chromatogramy pozwoliły na stwierdzenie, że otrzymany kopolimer może być z powodzeniem wykorzystywany w charakterze fazy stacjonarnej do HPLC a zadowalające rozdziały chromatograficzne są otrzymywane przy zastosowaniu fazy ruchomej acetonitryl-bufor fosforanowy (50:50 v/v).



Rys2. Przykładowe chromatogramy rozdzielenia alkiloaryloketonów w warunkach RP-HPLC, faza ruchoma a) metanol–bufor fosforanowy (70:30 v/v), b) acetonitryl- bufor fosforanowy (50:50 v/v), przepływ 0,5 ml/min, detekcja UV, długość fali 272 nm.

Doświadczenie praktyczne wyniesione z prac nad zastosowaniem polimerów porowatych w charakterze faz stacjonarnych do HPLC umożliwiło podęcie próby syntezy adsorbentów o bardziej polarnym charakterze, które wykazują powinowactwo do znacznie szerszej gamy związków organicznych. Jednym z tego typu adsorbentów są kopolimery 1-winylo-2-prirolidonu (VP). Jednakże pomimo wielu cennych właściwości jak polarność, stabilność

chemiczna, niska toksyczność, biokompatybilność czy zdolności kompleksujące, VP jest rzadko używany w syntezie porowatych kopolimerów, ze względu na fakt iż współczynnik reaktywności r_{VP} w reakcjach kopolimeryzacji z sieciowaniem jest bliski zeru[29].W rezultacie otrzymywane kopolimery są znacznie wzbogacone w monomery sieciujące. Jednakże nawet niewielka ilość VP wprowadzona w sieć polimerową znacznie modyfikuje jej właściwości umożliwiając sorpcję związków o zróżnicowanym charakterze chemicznym. Rys.3 przedstawia przykładowe rozdziały chromatograficzne na kolumnie której wypełnienie stanowił kopolimer VP z diwinylobenzenem otrzymany techniką supsensyjo-emulsyjną przy zastosowaniu mieszaniny toluen/dodekan jako środka porotwórczego. Kopolimer ten charakteryzował się silnie rozwiniętą struktura porowatą (S_{BET} =759m²/g, V_{BJH}= 1,40cm³/g, D_{BJH}=15nm) oraz średnicą ziaren rzędu 20µm.



Rys3. Przykładowe chromatogramy rozdzielenia a)N-alkiloanilin, b)eterów alkilkowo – fenylowych w warunkach RP-HPLC, faza ruchoma acetonitryl- bufor fosforanowy (50:50 v/v), przepływ 0,5 ml/min., detekcja UV, długość fali 272 nm.

W celu oceny przydatności kopolimeru VP-DVB w innych technikach separacyjnych nawiązałam współpracę z Zakładem Metod Chromatograficznych Wydziału Chemii UMCS. Efektem tej współpracy jest praca H2, w której przedstawiono zastosowanie porowatych mikrosfer VP-DVB o średnicy 30-40 µm jako wypełnienia kolumienek do SPE. W celu scharakteryzowania zdolności sorpcyjnych kopolimerów różniących się strukturą porowatą, przeprowadzono chromatograficzne pomiary objętości przebicia fenolu na kopolimerach VP-DVB. Analizowane kopolimery charakteryzowały się powierzchnią właściwą od 746 do 813m²/g i objętością porów 1,05 do 2,38 cm³/g. Do badania objętości przebicia została użyta kolumienka z PEEK o długości 50mm i średnicy wewnętrznej 4 mm, którą napełniano

badanymi kopolimerami na sucho. Pomiar objętości przebicia polegał na ciągłym monitorowaniu stężenia fenolu w wycieku z kolumienki i rejestrowaniu zmian absorbancji. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż wypełnienia VP-DVB charakteryzują się silną retencją fenolu z roztworów wodnych. Objętości przebicia dla najlepszych wypełnień są porównywalne do objętości przebicia dla komercyjnego wypełnienia Strata-X. W trakcie prowadzonych badań zaobserwowano, że parametrem determinującym zdolności sorpcyjne badanych kopolimerów nie była wielkość powierzchni właściwej czy też całkowita objętość porów. Największą wartość objętości przebicia uzyskano dla kopolimeru charakteryzującego się najmniejszą powierzchnią właściwą i całkowitą objętością porów. Stwierdzono, iż w przypadku adsorpcji fenolu z roztworów wodnych najbardziej istotnym parametrem jest wymiar porów. Najlepsze wyniki uzyskano dla kopolimeru VP-DVB_E, dla którego maximum rozkładu średnicy porów względem ich objętości wynosiło 8 nm.

Kopolimer ten poddano dalszym badaniom pod kątem przydatności do usuwania związków polifenolowych z ekstraktów zielonej herbaty. Usuwanie związków polifenolowych (katechin) z ekstraktów, przy nienaruszonych stężeniach teobrominy i kofeiny, miało na celu usprawnienie ilościowej analizy chromatograficznej teobrominy i kofeiny w zielonej herbacie. Zaobserwowano, iż dzięki usunięciu katechin przy użyciu techniki SPE, chromatogramy znacznie się uprościły i możliwe było przeprowadzenie analiz ilościowych w znacznie krótszym czasie.





Rys3. Chromatogram a) ekstraktu z zielonej herbaty b) ekstraktu zielonej herbaty przepuszczony przez kolumienkę SPE z wypełnieniem VP-DWB otrzymany w warunkach RP HPLC. Kolumna Prodigy 5 μ ODS3 100 A, długości 150 mm i średnica wewnętrznej 4,6 mm; faza ruchoma: bufor fosforanowy pH 3,04-metanol (70:30 v/v), detekcja UV, długość fali 272 nm.

Interesujące wyniki uzyskane w pracy H2 skłoniły mnie do podjecia dalszych badań związanych z porowatymi kopolimerami 1-winylo-2-pirolidonu. Jednocześnie, w celu dokonania dogłębnej charakterystyki struktury wewnętrznej otrzymywanych materiałów nawiązałam współpracę z Zakładem Adsorpcji Wydziału Chemii UMCS oraz Zakładem Metod Jądrowych Wydziału Fizyki, UMCS, w którym do badania struktury materiałów porowatych wykorzystywana jest spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS).W ciągu ostatnich kilku lat spektroskopia czasów życia pozytonów została z powodzeniem zastosowana do charakteryzowania porów w szerokim zakresie rozmiarów[30-33]. Zastosowanie techniki PALS nie wymaga użycia adsorbatu ani chłodzenia próbki, gdyż wykorzystuje ona jako próbnik pozyt (Ps), czyli stan pozytonu i elektronu związany w wodoropodobny pseudoatom. W odniesieniu do pomiarów polimerów porowatych wykonywanych techniką PALS wymagana wielkość polimerowych mikrosfer wynosi około 100 µm. Aby uzyskać pożądaną średnicę w syntezie porowatych kopolimerów VP-DVB zastosowałam technikę suspensyjną. Polimeryzacja suspensyjna przebiega pod wpływem inicjatora rozpuszczonego w monomerach zdyspergowanych w wodnym roztworze zawierającym stabilizator suspensji. Od jego rodzaju i ilości w znacznej mierze zależy wielkość i jakość otrzymywanych mikrosfer. Z przeprowadzonych przeze mnie wcześniejszych badań [34-36] wynikało, iż alkohol poliwinylowy o ciężarze cząsteczkowym 72 000 u jest stabilizatorem umożliwiającym otrzymanie polimerowych mikrosfer o pożądanych średnicach. Na potrzeby dalszych badań zsyntezowałam kopolimery nieporowate oraz materiały o rozwiniętej strukturze wewnętrznej. Struktura porowata otrzymanych mikrosfer została poddana ocenie za pomocą różnych metod badawczych takich jak pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77K, temperaturowo programowana desorpcja heptanu i toluenu oraz wspomniana spektroskopia czasów życia pozytonów. Ich celem, oprócz określenia struktury wewnetrznej była weryfikacja stosowanych metod, przez porównanie rezultatów różnych technik. Pośród tych metod najbardziej rozpowszechnioną techniką badania rozkładu rozmiarów mezoporów jest metoda sorpcji/desorpcji azotu. Jednakże aby uzyskać rozkład rozmiarów porów ze zmierzonych izoterm, konieczny jest ilościowy opis procesów zachodzących podczas adsorpcji w porach o określonych rozmiarach. Modele przedstawiające przebieg adsorpcji oraz desorpcji azotu są przedmiotem licznych dyskusji, dzięki czemu funkcjonuje jednocześnie kilka metod analizy danych doświadczalnych. W technice TPD analiza polega na pomiarach desorpcji cieczy zwilżających badane adsorbenty w warunkach izobarycznych. W przypadku zastosowania TPD w odniesieniu do materiałów opartych na krzemionce otrzymuje się wyniki zgodne z wartościami obliczonymi na podstawie adsorpcji/desorpcji azotu. W trakcie realizacji badań zaobserwowano, iż w przypadku polimerów porowatych w zależności od wyboru zastosowanego rozpuszczalnika, otrzymywane są różne rozkłady objętości porów względem ich średnic. Maksimum rozkładu dla pomiarów przeprowadzonych z użyciem heptanu wynosiło 13,9 nm; a przy zastosowaniu toluenu 7,7 nm (Rys.4a).



Rys.4. Rozkład objętości porów względem ich średnic otrzymany na podstawie a) temperaturowo programowanej desorpcji 1) heptanu, 2) toluenu b) adsorpcji azotu dla 1) kopolimeru wyjściowego, 2) poddanego temperaturowo programowanej desorpcji toluenu 3) heptanu,

Struktura wewnętrzna polimerów poddanych badaniom metodą TPD została ponownie zweryfikowana metodą adsorpcji azotu. Stwierdzono, iż uległa ona zmianie w porównaniu z wyjściowym materiałem(Rys.4b). Różnice pojawiły się zarówno w odniesieniu do rozkładu wielkości porów jak i ich objętości. Efekt ten był szczególnie widoczny w przypadku polimerów mających kontakt z toluenem. Termodynamicznie dobry rozpuszczalnik jakim dla kopolimeru VP-DVB jest toluen spowodował spęcznienie rzędu kilkudziesięciu procent. W wyniku procesu pęcznienia łańcuchy sieci ulegają zmianom konfiguracyjnym. Dla tak zmienionego polimeru krzywe adsorpcji i desorpcji mają inny przebieg niż w materiale wyjściowym. Inny kształt i położenie mają także pętle histerezy. Fakt ten wskazuje, iż zmianie uległ także kształt porów. Co więcej proces pęcznienia w toluenie spowodował także ujawnienie się mikroporów w materiale otrzymanym bez udziału rozpuszczalników porotwórczych w trakcie syntezy. Natomiast w przypadku heptanu, który w stosunku do kopolimerów VP-DVB jest rozpuszczalnikiem termodynamicznie słabym omawiany efekt nie jest tak spektakularny.



Rys. 5. Rozkład objętości porów względem ich średnic otrzymany metodą PALS dla kopolimeru nieporowatego(cienka linia ciągła), wyjściowego kopolimeru porowatego (linia ciągła), kopolimeru poddanego temperaturowo programowanej desorpcji toluenu (linia przerywana) oraz heptanu (cienka linia przerywana).

Analogiczne obserwacje miały miejsce w trakcie analizy wyników uzyskanych metodą PALS (Rys 5b).Dodatkowo metoda PALS umożliwiła bardziej dogłębną analizę struktury w zakresie mikroporów i submikroporow (Rys 5a). W strukturze badanych kopolimerów można wyróżnić cztery wyraźne obszary wolnych przestrzeni. Grupy pików 1 i 2odpowiadają wolnym przestrzeniom międzyłańcuchowym i obecności pierścieni aromatycznych zarówno w materiałach syntezowanym bez użycia rozpuszczalników porotwórczych (cienka linia

ciągła) jak i z ich udziałem (gruba linia ciągła). Należy zwrócić przy tym uwagę, że ich maksima są względem siebie przesunięte, co wskazuje na zmiany konfiguracyjne zachodzące w trakcie syntezy w obecności rozpuszczalników porotwórczych. Przesunięcia maksimum pików zaobserwowano także w obszarze mikroporów (grupa 3) oraz mezoporów (grupa 4). Analogicznie jak w przypadku analizy danych z adsorpcji/desorpcji azotu stwierdzono, iż poprzez traktowanie porowatych kopolimerów rozpuszczalnikami o różnym parametrze rozpuszczalności można uzyskać zmianę rozkładu objętości porów względem ich średnic (linia przerywana, cienka linia przerywana).

Kontynuacja współpracy z Zakładami Adsorpcji oraz Metod Jadrowych była praca H4 w której przedstawiono dogłębną analizę struktury porowatej kopolimerów VP-DVB zawierających w swojej strukturze mezoporowate materiały krzemionkowe MCM41. Materiały typu MCM (Mobil Composition of Mater) charakteryzują się uporządkowana strukturą heksagonalnie ułożonych cylindrycznych porów o bardzo wąskiej funkcji rozkładu. W celu otrzymania materiałów o charakterze nanokompozytów przeprowadziłam polimeryzację w bloku z dodatkiem MCM, bez użycia rozpuszczalników porotwórczych. Jako materiał referencyjny w identycznych warunkach zsyntezowałam nieporowaty kopolimer VP-DVB. W przypadku materiałów otrzymanych przy udziale 3% wagowych MCM w mieszaninie polimeryzacyjnej, nie zaobserwowano znaczącego wpływu MCM na strukturę w porównaniu z nieporowatym kopolimerem. Sytuacja uległa zmianie, gdy zastosowano 15% wagowych MCM w stosunku do monomerów. Powierzchnia właściwa otrzymanego materiału wynosiła 400 m²/g, a objętość porów 0,69 cm³/g. Rozkład objętości porów względem ich średnic wyznaczonych metodą PALS przedstawia Rys. 6. Zarówno dla materiałów otrzymanych bez użycia MCM, jak i przy jej udziale widoczne są przestrzenie międzyłańcuchowe w obszarze supermikroporów. Dodatkowo, dla materiału VP-DVB/MCM widoczne są wolne przestrzenie odpowiadające mikro- i mezoporom. Należy przy tym zaznaczyć, iż bezpośrednio po syntezie mikropory były wypełnione nieprzereagowanymi monomerami i dopiero długotrwały proces odgazowania (230 h) pozwolił na ich uwidocznienie. Przeprowadzone analizy GC wskazywały na znaczna ilość nieprzereagowanego VP, który adsorbował się w mikroporach i w warunkach reakcji nie uległ polimeryzacji.



Rys.6.Rozkład objętości porów względem ich średnic wyznaczony metodą PALS dla kopolimerów VP-DVB/MCM (linia ciągła) oraz VP-DVB (linia przerywana).

Problematyce związanej z analizą struktury porowatej poświęcona jest także praca H10. W trakcie jej realizacji zsyntezowano porowate kopolimery 1-winylo-2-pirolidonu z czterofunkcyjnym diwinylobenzenem (VP-DVB) oraz sześciofunkcyjnym trimetakrylanem 2etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiolu (VP-TRIM). W charakterze środków porotwórczych wykorzystano mieszaniny rozpuszczalników 0 różnym parametrze rozpuszczalności, co pozwoliło na uzyskanie kopolimerów o zróżnicowanej strukturze wewnętrznej. Poza stosowanymi wcześniej metodami badawczymi do charakterystyki otrzymanych mikrosfer wykorzystano metodę małokatowego rozpraszania promieni rentgenowskich (SAXS). Efekt małokatowego rozpraszania promieni rentgenowskich zachodzi wtedy, gdy w materiale występuja obszary różniace się gestościami elektronowymi. Kształt krzywej natężenia rozpraszania zależy głównie od kształtu i rozmiarów ośrodków rozpraszających. Porównując krzywe rozkładu wielkości porów otrzymanych na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu z krzywymi uzyskanymi na bazie pomiarów rozpraszania promieni rentgenowskich zaobserwowano polimodalny przebieg krzywych SAXS oraz nieznaczne przesunięcie ich maksimum w kierunku porów o mniejszych rozmiarach. Zanotowane różnice wynikają z odmiennej metodyki badań, aczkolwiek należy także zwrócić uwagę na fakt, iż przyjmowana w metodzie opierającej się na adsorpcji azotu wartość powierzchni zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę azotu 0,162 nm² pozostaje wciąż obiektem naukowych dywagacji. Buyanowa [37] stoi na stanowisku, iż w przypadku



Rys. 7. Krzywe rozkładu średnic porów otrzymane metoda a) niskotemperaturowej adsorpcji azotu b) SAXS

adsorpcji cząsteczek azotu na powierzchniach hydrofobowych oddziaływania adsorbatadsorbent są znacznie słabsze. W konsekwencji cząsteczki azotu ma większą swobodę ruchów lateralnych i zajmują większą powierzchnię. Stąd też stosowanie wartości 0,162 nm²prowadzi do niedoszacowania rzeczywistej powierzchni adsorbentów o charakterze hydrofobowym. Kazakevich [38], Bass [39] oraz Buszewski [40] sugerują, iż w przypadku powierzchni hydrofobowych do obliczeń należy stosować wartość 20,5 Å²jako powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę azotu. Obliczona na podstawie skorygowanej wartości powierzchnia właściwa jest 1,26 razy większa. Średnica porów, przy założeniu ich cylindrycznego kształtu może być obliczona z zależności $\frac{V_P}{s} = \frac{D}{4}$ [28]. Stosując skorygowaną wartość *S*, otrzymuje się wartość *D* zbliżoną do wartości wyznaczonych na podstawie pomiarów SAXS. Analogiczną zbieżność można zaobserwować dla średnic porów wyznaczonych dla materiału VP-DVB/ MCM [H4]. Skorygowana wartość *D* wyznaczona na podstawie izotermy adsorpcji azotu przyjmuje wartości bliższe wyznaczonym metodą PALS. Pomiary przeprowadzone metod ISEC (Rys.8) dodatkowo wskazują na obecność mikroporów w kopolimerach pozostających w kontakcie z tetrahydrofuranem.



Rys.8. Rozkład wielkości porów otrzymany metoda ISEC dla kopolimeru VP-DMGE otrzymanego metodą suspensyjno emulsyjną przy udziale mieszaniny porotwórczej a) toluen/dodekan; b) toluen/dekan-1-ol.

Rezultaty uzyskane w trakcie realizacji omówionych prac stanowiły inspirację do dalszych badań nad otrzymywaniem kopolimerów 1-winylo-2-pirolidonu o silnie rozwiniętej strukturze porowatej. Zagadnienie to jest tym bardziej istotne, iż pomimo wieloletnich prac badawczych nie uzyskano materiałów o silnie rozwiniętych powierzchniach właściwych (rzędu 1000m²/g) na drodze bezpośredniej syntezy. Sorbenty o bardzo dużych powierzchniach zostały kopolimerach ST-DVB otrzymane W wyniku sieciowania na podczas reakcii chlorosulfonowania oraz chlorometylowania, w reakcji z dichloropochodnymi a także poprzez karbonizację [41-43]. Metody te są jednak kosztowne a co za tym idzie badania nad bezpośrednia synteza wysoce porowatych materiałów są w pełni uzasadnione. W pracy H5 przedstawiono syntezę porowatych kopolimerów 1-winylo-2-pirolidonu z trzema różnymi środkami sieciującymi: diwinylobenzenem, trimetakrylanem 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3propanodiolu1,4-dimetakryloiloksynaftalenem (DMN). W zależności od wyboru środka sieciującego oraz mieszaniny rozpuszczalników porotwórczych otrzymano porowate mikrosfery o zróżnicowanej strukturze wewnętrznej. Zaobserwowano iż, najbardziej rozwinieta powierzchnie właściwa powyżej 800 m²/g posiadają kopolimery VP-DVB. Stwierdzono także, iż rodzaj środka sieciującego wywiera istotny wpływ na ilość monomeru funkcyjnego wbudowanego w sieć polimerową. We wszystkich przypadkach otrzymywano kopolimery wzbogacone w monomer sieciujący. W przypadku kopolimerów VP-DVB jedynie ok. 30% obecnego w mieszaninie polimeryzacyjnej 1-winylo-2-pirolidonu została wprowadzona w łańcuchy sieci polimerowej. Zastosowanie TRIM skutkowało zwiększeniem zawartości VP w kopolimerze, przy jednoczesnym zmniejszeniu wartości powierzchni

właściwej oraz objętości porów. W przypadku DMN zaobserwowano dalsze pogarszanie się parametrów struktury porowatej przy jednoczesnym zwiększaniu udziału VP w kopolimerze. Rodzaj środka sieciującego oraz zawartość VP w kopolimerze determinowały także polarność otrzymywanych kopolimerów. Znaczna odporność termiczna mikrosfer umożliwiła ocenę ich polarności za pomocą odwróconej chromatografii gazowej (IGC), w której otrzymane kopolimery stanowiły wypełnienie kolumn. W badaniach wykorzystano metodę zaproponowaną przez Rohrschindera a następnie zmodyfikowaną przez McReynoldsa [44]. Opiera się ona na pomiarze czasów retencji substancji testowych: benzenu (x), butan-1-olu (y) i pentan-2-onu (z) a następnie obliczeniu ich indeksów retencji na podstawie równania Kovátsa [45]:

$$I_{x} = 100z + 100 \frac{logt'_{R,x} - logt'_{R,z}}{logt'_{R,z+1} - logt'_{R,z}}$$

gdzie:

 $t'_{R,x}$ - zredukowany czas retencji substancji badanej

 $t'_{R,z}$ – zredukowany czas retencji *n*-alkanu o z atomach węgla w łańcuchu

 $t_{R,z+1}^{\prime}$ – zredukowany czas retencji
 n-alkanu o(z+1)atomach węgla w łańcuchu

przy czym alkany dobiera się w taki sposób, aby spełniona była nierówność:

 $t'_{R,z+1} > t'_{R,x} > t'_{R,z}$

Na podstawie indeksów retencji wyznaczono stałe McReynoldsa (Δ*I*), wyrażające różnice indeksów retencji Kovátsa na badanym wypełnieniu w odniesieniu do indeksów tych samych substancji wyznaczonych na sadzy termicznie grafityzowanej (GTCB).

$\Delta I = I_{wypelnienie} - I_{GTCB}$

Suma stałych McReynoldsa dla benzenu, butan-1-olu i pentan-2-onu jest miarą polarności polimerowych wypełnień. Opierając się na omówionej metodzie dokonano oceny polarności zsyntezowanych kopolimerów. Zaobserwowano znaczne różnice pomiędzy badanymi materiałami. Zawierający najmniejszą ilość ugrupowań pirolidonowych kopolimer VP-DVB charakteryzował się bardzo małą polarnością, nieznacznie tylko przekraczającą polarność wypełnień typu ST-DVB [46]. Zastosowanie zawierającego ugrupowania metakrylowe TRIM skutkowało prawie dwukrotnym zwiększeniem polarności otrzymywanych kopolimerów. Najbardziej polarne materiały uzyskano stosując DMN co jest bezpośrednia konsekwencją obecności grup metakrylowych jak i znacznej ilości VP wbudowanego w sieć polimerową.

W trakcie realizacji badań zdecydowano także o przeprowadzeniu modyfikacji kopolimerów VP-DVB oraz VP-DMN. Kopolimery zawierające pierścienie aromatyczne łatwo ulegają reakcjom podstawienia elektrofilowego, a jedną z ważniejszych tego typu reakcji jest reakcja sulfonowania. Pozawala ona na otrzymanie silnie kwasowych porowatych jonitów. Jonity o strukturze porowatej są co prawda mniej podatne na pęcznienia i mają mniejsze zdolności jonowymienne w porównaniu z jonitami żelowymi, ale wykazują znacznie lepszą kinetykę sorpcji. Z kolei znaczy stopień usieciowania jest odpowiedzialny za dużą odporność mechaniczną i termiczną. Jest to tym bardziej istotne, iż ziarna przeznaczone do pracy w kolumnach jonowymiennych muszą zachować wytrzymałość w wielu cyklach pracy i regeneracji. Otrzymane w trakcie badań jonity przy bardzo dużej odporności termicznej rzędu 300 °C charakteryzowały się zdolnością jonowymienną rzędu 1,95 mmol/g dla kopolimerów VP-DVB oraz 2,3 mmol/g dla VP-DMN.

Doświadczenie praktyczne wyniesione z prac H4 oraz H5 umożliwiły przeprowadzenie syntezy porowatych mikrosfer zawierających w swojej strukturze nieorganiczne komponenty. Badania wykonano podczas międzynarodowego projektu realizowanego w ramach Programu Ramowego Unii Europejskiej FP7, Akcji Marie Curie, PEOPLE, "Hybrid nanocomposities and Their Applications "PIRSES-GA-2008-230790 COMPOSITUM, a ich efektem były prace H6 i H9. W pracy H6 przedstawiono syntezę kopolimerów 1-winylopirolidonu z diwinylobenzenem zawierajacych w swojej strukturze nieorganiczne materiały o silnie rozwiniętej strukturze wewnętrznej: krzemionkę pirolityczną ($S_{BET} = 330m^2/g$, $D_{BJH} = 9.5nm$) zawierajaca na powierzchni grupy metylosilanolowe (0,21 mmol/g), wykorzystywaną w pracy H4 mezoporowatą krzemionkę MCM41 ($S_{BET} = 1012m^2/g$, $D_{BJH} = 4$ nm)oraz węgiel aktywowany (S $_{\rm BET}$ = 386m²/g, $D_{\rm BJH}$ = 4,9nm). W trakcie realizacji pracy stwierdzono, iż obecność nieorganicznych składników w mieszaninie polimeryzacyjnej w znaczny sposób wpływa na proces kształtowania się struktury porowatej. Kopolimer VP-DVB otrzymany przy udziale wyłącznie rozpuszczalników porotwórczych posiada najbardziej rozwiniętą strukturę $(S_{BET}=790m^2/g)$ $V_{BJH} = 1,40 \text{ cm}^{3}/\text{g},$ wewnetrzna D_{BJH}=6nm). Dodatek każdego Z nieorganicznych komponentów skutkował znacznym zmniejszeniem się podstawowych parametrów struktury porowatej co wskazuje, iż w układzie zawierającym dodatki nieorganiczne zachodzi wczesna separacja faz spowodowana zmniejszeniem oddziaływań w układzie rozpuszczalnik - polimer. Przyspieszona makrosynereza żelu sprzyja koncentracji nieprzereagowanych monomerów w żelu i powoduje zwiększenie wymiarów mikrożeli oraz ich aglomeratów. W konsekwencji mikrożele wytworzone w układzie zawierającym nieorganiczne komponenty były znacznie większe niż powstałe w obecności wyłącznie rozpuszczalników porotwórczych. Wytworzone zostały duże wolne przestrzenie skutkujące powstaniem małej powierzchni właściwej przy stosunkowo dużej objętości. Efekt ten był szczególnie widoczny w przypadku zastosowaniu MCM41. Powstały kopolimer miał stosunkowo niewielką powierzchnię właściwą (S_{BET}=220m²/g, przy jednocześnie dość dużej objętości porów, V=1,16cm3 /g, D_{BJH} =5,1nm). Pozostałe wypełniacze również wywierały wpływ na kształtowanie się struktury porowatej, jednak jej zmiany w porównaniu z wyjściowym kopolimerem nie były tak spektakularne. Jednocześnie stwierdzono, iż obecność nieorganicznych cząsteczek w mieszaninie polimeryzacyjnej przyczynia się do spadku stopnia przereagowania wiazań podwójnych. W przypadku syntezy polimerowych mikrosfer przy użyciu monomerów wielofunkcyjnych konwersja wiązań podwójnych praktycznie nigdy nie jest całkowita[47-48]. Określony za pomocą spektroskopii ATR stopień konwersji dla kopolimeru VP-DVB wynosił 86%. W przypadku materiałów zawierających nieorganiczne komponenty wahał się od 69% dla VP-DVB/C do 78% dla VP-DVB/MCM. Spadek stopnia przereagowania wiązań podwójnych powodował obniżenie odporności termicznej otrzymanych materiałów, która oprócz rozwiniętej struktury wewnętrznej jednym z ważniejszych wymagań stawianych adsorbentom. Wyznaczona na podstawie analizy termograwimetrycznej przeprowadzonej w atmosferze helu temperatura początku ubytku masy (IDT) kopolimeru VP-DVB wynosiła 376 °C. W przypadku VP-DVB/SI oraz VP-DVB/C była ona o około 20 °C niższa. Jednakże najbardziej znaczące zmiany we właściwościach termicznych zaobserwowano w przypadku VP-DVB/MCM. IDT materiału zawierającego MCM była ponad 100°C niższa niż w przypadku kopolimeru VP-DVB. Ponadto, zaobserwowano iż proces degradacji termicznej VP-DVB /MCM przebiegał dwuetapowo. Pierwszy z sygnałów na krzywej DTG może być powiązany z termicznym rozkładem łańcuchów homopolimeru VP, który preferencyjnie zajmuje regularne pory polarnej krzemionki MCM. Zjawisko to, było już obserwowane w trakcie realizacji pracy H4. Drugi sygnał na krzywej DTG o T_{max2} równym 633°C jest bezpośrednio związany z degradacja sieci polimerowej.

Wpływ nieorganicznych modyfikatorów na strukturę porowatą i odporność termiczną otrzymywanych mikrosfer został potwierdzony w pracy H9. W trakcie jej realizacji przeprowadzono syntezę kopolimerów VP-TRIM, zawierających te same nieorganiczne komponenty jak w pracy H6. Zaobserwowano analogiczne zmiany właściwości.

Wprowadzenie w sieć polimerową nieorganicznych cząsteczek powodowało zmniejszenie stopnia konwersji wiązań podwójnych, powierzchni właściwej oraz spadek odporności termicznej.

Prace z wykorzystaniem metod analizy termicznej były inspiracja do zbadania zdolności sorpcyjnych otrzymywanych porowatych mikrosfer w układzie ciało stałe - gaz przy zastosowaniu TGA (prace H7, H8). Oprócz kopolimerów omówionych w pracy H5 badaniom poddano także nowo otrzymany kopolimer 1-winylo-2-pirrolidonu Ζ dimetakrylanem glikolu etylenowego (VP-DMGE). Posiadał on najmniej rozwiniętą strukturę wewnetrzna spośród wszystkich kopolimerów (S_{BET}= 141 m²/g), ale charakteryzował się największą ilością ugrupowań pirolidonowych wbudowanych w sieć polimerową. W charakterze adsorbatów wykorzystane zostały związki o zróżnicowanej polarności: heptan, butan-1-ol i woda. Analizowane próbki pozostawały w kontakcie z nasyconą parą danego adsorbatu przez 24h. Za zachodzącą adsorpcję fizyczną odpowiada głównie niespecyficzne wzajemne oddziaływanie z adsorbentem związane z istnieniem niepolarnych sił dyspersyjnych. Podwyższenie temperatury prowadzi do łatwej i szybkiej desorpcji. Z tego powodu do oceny właściwości sorpcyjnych otrzymanych kopolimerów zaproponowano zastosowanie analizy termograwimetrycznej (TGA). Metoda ta była z powodzeniem wykorzystywana do badań adsorpcji na materiałach opartych na mezoporowatej krzemionce typu MCM 41 [49] oraz do charakterystyki wegli aktywnych [50-51]. Zastosowanie TGA do badań polimerów jest ograniczone ze względu na konieczność prowadzenia badań w podwyższonej temperaturze. Wysoka odporność termiczna otrzymywanych materiałów umożliwiła przeprowadzenie analizy termograwimetrycznej w zakresie temperatur 20-200°C. W trakcie badań rejestrowano ubytek masy w funkcji temperatury dla ślepej próby oraz kopolimeru z zasdsorbowaną substancją testową. Praktycznie dla wszystkich badanych adsorbentów i adsorbatów obserwowano znaczący ubytek masy. Wyjątek stanowi adsorpcja cząsteczek wody na powierzchni najmniej polarnego kopolimeru VP-DVB dla którego krzywa desorpcji praktycznie pokrywa się z krzywa otrzymaną dla ślepej próby. Z kolei ilość zadsadsorbowanego niepolarnego heptanu jest największa spośród wszystkich omawianych kopolimerów (3,4 mmol/g). W przypadku znacznie bardzie polarnych kopolimerów VP-DMGE oraz VP-TRIM adsorpcja zmniejszała się wraz ze zmniejszeniem polarności adsorbatu, co wskazuje na obecność również oddziaływań specyficznych.

Aby uzyskać bardziej szczegółowe informacje dotyczące wzajemnych oddziaływań adsorbent-adsorbat sporządzono wykresy desorpcji względnej (relative desorption plots).

Rys. 9 przedstawia zależność desorpcji względnej butan-1-olu od temperatury dla wszystkich analizowanych kopolimerów.



Rys. 9. Zależność desorpcji względnej butan1-olu od temperatury dla analizowanych kopolimerów 1) VP-DVB 2) VP-DMN, 3) VP-DMGE, 4) VP-TRIM.

Proces termodesorpcji butan-1-olu z powierzchni kopolimeru VP-TRIM, który ma najbardziej rozwiniętą powierzchnie właściwą i największą objętość porów ze wszystkich analizowanych materiałów zachodzi aż do 190°C. Fakt ten potwierdza, iż wpływ na adsorpcję wywierają nie tylko takie czynniki jak chemiczny charakter adsorbatu czy adsorbentu ale parametry struktury wewnętrzne.

Jako że przeprowadzone doświadczenia potwierdziły użyteczność metody TGA w badaniach adsorpcji, zagadnienie było kontynuowane w pracy H8. W analizie wykorzystano kopolimery VP-DVB różniące się porowatością. Zaobserwowano wzrost adsorpcji wraz ze wzrostem powierzchni właściwej, przy czym rolę odgrywały nie tylko całkowita wielkość powierzchni, ale także rozkład wielkości porów. Zmniejszenie średnicy i obecność mikroporów w strukturze przyczyniła się do zwiększenia adsorpcji cząsteczek wody (Rys.9). Pomimo znacznie większej powierzchni właściwej kopolimeru VP-DVB1 (643 m²/g przy 456m²/g dla VP-DVB2) ilość zaadsorbowanych cząsteczek wody jest prawie dwukrotnie większa w przypadku kopolimeru VP-DVB2. Analogiczny efekt zaobserwowano porównując kopolimery VP-DVB1 oraz VP-DVB4 (Rys.11). Oba posiadają silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą, przy czym maksimum rozkładu porów dla kopolimeru VP-DVB4 wynosi 4,5nm podczas gdy dla VP-DVB1 18,4 nm. Analizując wykresy desorpcji względnej dla omawianych kopolimerów stwierdzono, że w przypadku VP-DVB1 proces termodesorpcji wody ma miejsce do temperatury blisko 200°C natomiast dla VP-DVB4 kończy się przy już 120°C. Podobne obserwacje były poczynione dla wegli porowatych [51]. Jest to spowodowane faktem, iż dla materiałów o dużych średnicach porów cząsteczki wody są miejscach początkowo adsorbowane na pierwotnych adsorpcyjnych. Nastepnie zaadsorbowane molekuły odgrywają rolę wtórnych miejsc adsorpcyjnych i przyczyniają się do powstawania klastrów związanych oddziaływaniami wodorowymi. Zjawisko to jest charakterystyczne dla materiałów makroporowatych [28], ale jak widać na przedstawionym przykładzie także może być zaobserwowane dla struktur mezoporowatych. Fakt ten wskazuje iż w przypadku adsorpcji polarnych adsorbatów przez słabo polarne adsorbenty, wielkość porów odgrywa wiodaca rolę.



Rys. 10. Krzywe termodesorpcji wody dla kopolimerów różniących się wielkością powierzchni właściwej $S_{VP-DVB1} = 643 \text{ m}^2/\text{g}, S_{VP-DVB2} = 456 \text{m}^2/\text{g}$

Rys.11. Zależność termodesorpcjiwzględenej kopolimerów o rożnej wielkości porów D VP-DVB1 =18,4nm D VP-DVB2=4,5nm.

Na potrzeby badań zsyntetyzowano także kopolimer , w którym stosunek molowy 1-winylo-2-pirolidonu do diwinylobenzenu wynosił 3:1 (VP-DVB5). Kopolimer ten charakteryzował sie znacznie większą polarnością. Suma stałych McReynoldsa dla benzenu, butan-1-olu i pentan-2-onu wynosiła 426, podczas gdy w przypadku pozostałych kopolimerów była równa 243. Znaczny wzrost polarności przyczynił się do zwiększenia zdolności adsorbowania molekuł o polarnym charakterze. W porównaniu z najbardziej zbliżonym po względem struktury wewnętrznej kopolimerem VP-DVB2 zaobserwowano ponad dwukrotny wzrost ilości zaadsorbowanych molekuł wody (14,9 mmol/g). Jest to największa wartość spośród wszystkich analizowanych kopolimerów. W przypadku adsorpcji heptanu za wielkość adsorpcji odpowiadają głównie parametry struktury porowatej, przy czym przy porównywalnej wielkości powierzchni heptan adsorbuje się lepiej na kopolimerach o większym rozmiarze porów. Na podstawie badań zaprezentowanych w pracach H7 i H8 można stwierdzić, iż metoda analizy terograwimetrycznej doskonale sprawdza się w badaniach adsorpcji na polimerach porowatych. Stosując TGA można szybko i łatwo oszacować ich właściwości sorpcyjne.

Jednym z najbardziej istotnych problemów pojawiających się w trakcie syntezy kopolimerów o polarnym charakterze jest znaczna rozpuszczalność monomerów w środowisku reakcji. Jednym ze sposobów na zmniejszenie rozpuszczalności jest dodatek do środowiska polimeryzacji soli nieorganicznych [52-55]. Aczkolwiek w wielu przypadkach nawet istotne zwiększenie stężenia soli nie prowadzi do znacznego wzrostu ilości polarnego monomeru w kopolimerze. Zauważalna poprawę może przynieść synteza kopolimerów w formie monolitów, które cieszą się coraz większym zainteresowaniem [56-63]. Dodatkowo w przypadku syntezy monolitycznych faz stacjonarnych dodatkową zaletą jest brak kosztownego i pracochłonnego etapu pakowania kolumn. Nie ma też konieczności odrzucenia znacznej części uzyskanego materiału jak to ma miejsce w przypadku syntezy polimerów w formie mikrosfer. Praca H11 prezentuje syntezę polimerowych monolitów, kopolimerów 1-winylo-2-pirolidonu z diwinylobenzenem oraz trimetakrylanem 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiolu. Syntezę przeprowadzono bezpośrednio w kolumnach do HPLC. Jako środek porotwórczy zastosowano mieszaniny rozpuszczalników toluen/dodekan oraz toluen/ dekan-1-ol. Stwierdzono, iż zastosowanie środków porotwórczych o parametrach rozpuszczalności z zakresu 16,2-18,2 MPa^{1/2}, pozwoliło na otrzymanie kopolimerów o zróżnicowanej porowatości.



Rys 12. Izotermy adsorcji/desorpcji azotu na monolitach VP-DVB wyznaczone w temperturze 77 K

Rysunek 12 przedstawia izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na monolitach VP-DVB wyznaczone w temperaturze 77 K. Zgodnie z wytycznymi IUPAC, mogą być one zakwalifikowane jako izotermy typu IV, charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. W przebiegu izoterm adsorpcji/desorpcji otrzymanych na materiałach w syntezie których toluen przeważał w mieszaninie porotwórczej, zaobserwowano występowanie pętli histerezy związanej z kondensacją kapilarną zachodząca w mezoporach. Obserwowana histereza typu H2 wskazuje na występowanie w badanych materiałach porów z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami wewnętrznymi oraz porów o kształcie obrazowo porównywanym do kałamarza. Wraz ze wzrostem w mieszaninie porotwórczej stężenia rozpuszczalnika o małej zdolności solwatacyjnej (dodekanu) w stosunku do powstającego kopolimeru stwierdzono zbliżanie się gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izotermy oraz znaczące zmniejszenie pętli histerezy.

Obliczone na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji wartości powierzchni właściwej wynosiły od 57 do 650 m²/g w zależności od zastosowanego środka sieciującego oraz składu mieszaniny porotwórczej, przy czym monolity VP-DVB charakteryzowały się większą porowatością w porównaniu z monolitami otrzymanymi na bazie VP-TRIM. Fakt ten ma

związek z ilościa monomeru funkcyjnego wbudowanego w strukturę polimerów. W porównaniu z otrzymanymi z analogicznych substratów kopolimerami w formie mikrosfer (H5), zsyntezowane monolity charakteryzowały się większą zawartością azotu, co świadczyło o wbudowaniu w sieć polimerowa większej ilości 1-winylo-2-pirolidonu. Różnica ta była szczególnie widoczna w przypadku kopolimerów VP-TRIM. W odniesieniu do ilości wyznaczonej teoretycznie, zawartość VP wzrosła z 45% otrzymanych dla mikrosfer do 68% obecnych w złożach monolitycznych. Wzrost ilości monomeru funkcyjnego, a co za tym idzie spadek stopnia usieciowania, skutkował znacząca zmianą parametrów struktury porowatej. Powierzchnia właściwa kopolimeru otrzymanego w czystym toluenie spadła z 607 m^2/g wyznaczonych dla analogicznych mikrosfer do 306 m²/g. Równie znacząca zmianę odnotowano w odniesieniu do objętości porów. Jej wartość spadła z 1,155cm³ do 0,457cm³, a maksimum rozkładu objętości porów względem ich średnic uległo przesunięciu z 21 do 4 nm. Identyczny kierunek zmian zaobserwowano dla kopolimerów VP-DVB, przy czym ich stopień nie był tak znaczący. Zawartość procentowa VP w strukturze kopolimerów wzrosła z 27 do 34% przyczyniając się do spadku powierzchni właściwej z 756m²/g dla mikrosfer otrzymanych przy 85% zawartości toluenu w mieszaninie z dodekanem do 650 m²/g dla analogicznych monolitów. W trakcie realizacji pracy, zbadano także właściwości termiczne otrzymanych monolitów. Przeprowadzone badania termograwimetryczne wskazuja na duża odporność uzyskanych monolitów przy czym temperatura początku ubytku masy dla kopolimerów VP-DVB jest o 24 °C wyższa od IDT kopolimerów VP-TRIM. Ma to zwiazek zarówno z różnica w budowie monomerów sieciujących jak i zawartościa w kopolimerze monomeru funkcyjnego. W przypadku kopolimerów VP-TRIM na krzywych DTG zaobserwowano występowanie dwóch połączonych ze sobą sygnałów. Pierwszy o temperaturze maksymalnej 430°C może być powiązany z termiczna degradacją wiązań estrowych. Drugi sygnał na krzywej DTG jest bezpośrednio związany z całkowitą degradacją sieci polimerowej. Dwuetapowy przebieg degradacji termicznej kopolimerów VP-TRIM potwierdziła także analiza DSC. W zakresie temperatur 400-500°C na krzywej DSC widoczne są dwa endotermiczne sygnały o temperaturach maksymalnych odpowiadających wartościom wyznaczonym na podstawie krzywych TG. Ponadto analiza DSC wskazuje na wysoki stopień przereagowania wiązań podwójnych w kopolimerach. W przebiegu krzywych nie obserwuje się sygnałów egzotermicznych, które mogłyby świadczyć o zachodzącej reakcji dosieciowania. Obecny na krzywej endotermiczny pik z maksimum ok. 100 °C związany jest z desorpcją zaadsorbowanych z powietrza molekuł wody. Występowanie tego sygnału jest obserwowane w przypadku analizy DSC polimerów porowatych o rozwiniętej strukturze wewnętrznej.

W trakcie syntezy kopolimerów 1-winylo-2-pirolidonu w formie monolitów uzyskano materiały o większej zawartości monomeru funkcyjnego w sieci polimerowej w porównaniu z analogicznymi kopolimerami w postaci mikrosfer. Jednakże w obu przypadkach bezpośrednia polimeryzacja VP z monomerami wielowinylowymi prowadziła do otrzymania produktów znacznie wzbogaconych w monomery sieciujące. Fakt ten skłonił mnie do poszukiwania alternatywnych metod syntezy polimerów zawierających w swojej strukturze ugrupowania pirolidonowe. Jedną z ważniejszych reakcji umożliwiającą wprowadzenie w strukturę polimerów zróżnicowanych grup funkcyjnych jest reakcja otwarcia pierścienia oksiranowego. Ze względu na duże naprężenia steryczne trójczłonowy pierścień oksiranowy należy do układów bardzo reaktywnych. Dzięki temu w przypadku kopolimerów zawierających ugrupowania epoksydowe możliwa staje się ich wielokierunkowa modyfikacja chemiczna.



H12 przedstawiono W pracy syntezę kopolimerów porowatych metakrylanu glicydylu (GMA) z trimetakrylanem 2-etylo-2hydroksymetylo-1,3-propanodiolu metoda suspensyjno-emulsyjną. Jako środek porotwórczy zastosowano toluen, Stosunek molowy monomeru funkcyjnego GMA do sieciujacego TRIM mieszaninie w polimeryzacyjnej zwiększał się od 1:1 do 5:1. W rezultacie otrzymano kopolimery TRIM-GMA1-5. W zależności od ilości GMA w polimeryzacyjnej mieszaninie otrzymano kopolimery o zawartości grup epoksydowych od 1,44 mmol/g dla TRIM-GMA1 do 4,2 mmol/g dla TRIM-GMA5. Stosunek molowy Rys. 13. Schemat reakcji kopolimeryzacji oraz monomerów determinował także podstawowe struktury porowatej. parametry Wraz ze

modyfikacji powstałych mikrosfer pirolidonem

wzrostem stężenia środka sieciującego zaobserwowano zwiększanie się wartości powierzchni właściwej, przy jednoczesnym zmniejszaniu wartości maksimum rozkładu objętości porów względem ich średnic. Zależność ta jest zgodna z danymi literaturowymi[64]. Fakt ten można wytłumaczyć późniejszą separacja faz w układzie o dużej zawartości TRIM, która przyczynia się do tworzenia mikrożeli o małych rozmiarach a w konsekwencji do powstania rozwiniętej powierzchni właściwej 333 m²/g oraz porów rzędu 19 nm (TRIM-GMA1). Otrzymane kopolimery poddano reakcji modyfikacji chemicznej przy użyciu pirolidonu (Rys 13). Przebieg reakcji potwierdzono stosując spektroskopię Ramana, ATR oraz analizę elementarną. W trakcie analizy spektrofotometrycznej zaobserwowano znaczne zmniejszenie intensywności pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązań grupy epoksydowej 993, 908 and 848 cm⁻¹ a w miejsce pasma przy 1340 cm⁻¹pojawiło się związane z obecnością grupy pirolidonowej pasmo o częstotliwości drgań 1650 cm⁻¹. Obliczony na podstawie analizy elementarnej stopień konwersji wynosił od 37% do 57% a zawartość ugrupowań pirolidonowych na powierzchni mikrosfer wynosiła od 0,71 do 1,42 mmol/g w zależności od wyjściowego kopolimeru TRIM-GMA. Dokonano także analizy wielkości otrzymanych mikrosfer i charakterystyki struktury porowatej. Stwierdzono, iż proces modyfikacji znacząco wpływa na parametry struktury porowatej. W porównaniu z wyjściowymi kopolimerami zmniejszeniu uległa wartość powierzchni właściwej, objętość porów a także ich średnica. We współpracy z Zakładem Chemii Nieorganicznej UMCS otrzymane kopolimery poddano badaniom w kierunku sorpcji jonów metali ciężkich. Stwierdzono, iż wzrost ilości ugrupowań pirolidonowych na powierzchni mikrosfer przyczynił sie do poprawy kinetyki sorpcji, nie miał jednak decydującego wpływu na ilość zaadsorbowanych jonów. Kopolimery zawierające mniejsza ilość ugrupowań pirolidonowych, ale o bardziej rozwiniętej strukturze porowatej wykazywały zbliżona, a nawet większą zdolność adsorcpcji jonów metali.

W trakcie realizacji badań zaobserwowano także, iż proces modyfikacji znacząco przyczynił sie do zwiększenia odporności termicznej otrzymanych mikrosfer. Dogłębna analiza właściwości termicznych wyjściowych i zmodyfikowanych kopolimerów przedstawiona została w pracy H13. W trakcie jej realizacji wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące odporność termiczną dla kopolimerów TRIM-GMA1-5, oraz kopolimerów otrzymanych w procesie modyfikacji TRIM-GMA1-5+P.Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem stężenia TRIM w mieszaninie polimeryzacyjnej nieznacznie wzrasta temperatura początku ubytku masy z 203°C dla TRIM-GMA5 do 219°C dla TRIM-GMA1. Znacznie większy wpływ na zwiększenie wartości IDT miał proces modyfikacji. Dekompozycja zawierającego ugrupowania pirolidonowe kopolimeru TRIM-GMA1+P rozpoczynała się w 283°C w przypadku analizy prowadzonej w atmosferze helu oraz w 266°C w przypadku powietrza syntetycznego. Zaobserwowano także, iż proces termicznego rozkładu wyjściowych

kopolimerów przebiegał dwuetapowo. Na krzywych DTG można wyróżnić dwa odrębne sygnały. Pierwszy z nich oT_{1max} w zakresie 296-328 °C jest związany z termiczną degradacją ugrupowania epoksydowego. Drugi sygnał w zakresie od 390 °C do 500 °C z temperaturą maksymalną T_{2max} 418-450°C wskazuje na całkowitą degradację kopolimerów. Proces modyfikacji przyczynił się do zmian w przebiegu krzywych DTG na których występuje tylko jeden sygnał o T_{max} 400-450 °C. W przypadku analiz przeprowadzonych w atmosferze powietrza syntetycznego zaobserwowano bardziej złożony przebieg degradacji termicznej wyjściowych i modyfikowanych kopolimerów związany z zachodzącymi procesami oksydacyjnymi potwierdzonymi w trakcie analizy DSC.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania oraz rezultaty uzyskane w prezentowanym cyklu publikacji pozwalają na następujące podsumowanie mojego osiągnięcia:

- W trakcie realizacji badań na drodze bezpośredniej syntezy uzyskałam materiały o silnie rozwiniętej strukturze porowatej, które jednocześnie:
 - charakteryzują się niską podatnością na pęcznienie i sprawdzają się jako wypełnienia kolumn chromatograficznych w układzie RP HPLC [H1];
 - zawierają w swojej strukturze polarne ugrupowania i doskonale adsorbują fenole z roztworów wodnych [H2];
 - dzięki obecności pierścieni aromatycznych łatwo ulegają reakcji podstawienia elektrofilowego, umożliwiając otrzymanie porowatych jonitów [H5];
 - zawierają w swojej strukturze nieorganiczne komponenty [H4, H6,H9];
 - posiadają formę monolitów [H11];
- Zbadałam wpływ warunków syntezy na właściwości fizyko-chemiczne otrzymywanych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem parametrów determinujących strukturę porowatą [H1 - H13];
- W celu określenia struktury porowatej wykorzystałam zróżnicowane metody oraz przeanalizowałam ich ograniczenia [H3, H4, H10];
- Na drodze modyfikacji chemicznej kopolimerów zawierających reaktywne grupy epoksydowe otrzymałam materiały zawierające na powierzchni ugrupowania pirolidonowe [H12];
- Zbadałam odporność termiczna otrzymywanych materiałów [H6,H9,H11,H13];

Wykorzystałam metodę analizy termicznej do oceny właściwości sorpcyjnych otrzymywanych materiałów [H7, H8].

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze stanowi dwadzieścia osiem publikacji naukowych w tym trzynaście w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JRC). Prezentowałam osiemdziesiąt trzy postery na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Wygłosiłam trzy referaty na międzynarodowych i krajowych konferencjach. W publikacjach, referatach i posterach przedstawiłam wyniki badań ukierunkowane na trzy główne zagadnienia:

- wykorzystanie zróżnicowanych monomerów i technik syntezy mające na celu polepszenie właściwości materiałów polimerowych;
- poszukiwanie materiałów porowatych o zwiększonej selektywności lub sorpcji poprzez zwiększenie hydrofilowości szkieletu lub wprowadzenie grup reaktywnych ;
- charakterystyka otrzymanych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem struktury porowatej.

Podczas badań wykonywanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej skupiałam się na technikach polimeryzacji pozwalających na otrzymanie polimerowych mikrosfer o zróżnicowanych średnicach (P1-P4). Po uzyskaniu stopnia doktora skoncentrowałam się na dogłębnej charakterystyce nowo otrzymywanych materiałów oraz kierunkach ich zastosowań. Oprócz badań zawartych w cyklu habilitacyjnym przeanalizowałam także zalety i ograniczenia odwróconej chromatografii gazowej w charakterystyce polimerów porowatych. (P3, P7, P8). Powstała we w współpracy z dr Beatą Podkościelną praca P11 dotyczy syntezy nowych nieporowatych terpolimerów, zawierających w swojej strukturze ugrupowania epoksydowe. Będąca wynikiem dalszej współpracy z Zakładem Metod Jądrowych, Wydziału Fizyki, UMCS publikacja P13 przedstawia wykorzystanie techniki PALS w badaniach wytrzymałości mechanicznej porowatych mikrosfer.

W 2007 r. nawiązałam współpracę naukową z prof. A.M. Puziy i jego zespołem z Instytutu Sorpcji Ukraińskiej Akademii Nauk, a w 2009 r. z prof. V.A. Tertykhiem i dr. Y.Bolbukh z Chemii Powierzchni Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie. Efektem współpracy są doniesienia konferencyjne prezentowane na sympozjach o zasięgu międzynarodowym (Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and TheirT echnological Applications oraz ISSHAC), a także przyjęte do druku przez redakcję *Adsorption Science and Technology* (IF=0,93) publikacje:

- Yu. Bolbukh, G. Gunko, <u>M. Maciejewska</u>, G. Prykhodko, B. Gawdzik, V. Tertykh, Structure of forcibly ordered bioinert films based on styrene with nanotubes.
- <u>M. Maciejewska</u>, Yu.Bolbukh, Study on synthesis and characterization of porous microspheres with pendant amine groups.

Odbyłam trzy zagraniczne staże naukowe. Uczestniczyłam w dwóch międzynarodowych projektach w ramach Programu Ramowego Unii Europejskiej FP7, Marie Curie Actions, PEOPLE, "Hybridnanocomposities and Their Applications" COMPOSITUM, PIRSES-GA-2008-230790 oraz "Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials" - NANOBIOMAT "PIRSES-GA-2013-612484.

Byłam wykonawcą grantu "Synteza i właściwości sorbentów na bazie 4winylopirydyny i komonomerów metakrylowych oraz ich zastosowanie jako faz stacjonarnych w HPLC wykorzystywanych w analizie pestycydów" NN204354140.

Brałam także udział w realizowanym przez Wydział Chemii UMCS projekcie: Kursy w języku angielskim dla chemii materiałowej realizowanym ze środków Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego oraz Norweskiego Mechanizmu Finansowego w ramach Funduszu Stypendialnego i Szkoleniowego. W jego ramach prowadziłam (i w dalszym ciągu prowadzę) wykład oraz ćwiczenia laboratoryjne *Technology and Properties of New Polymers*. Przeprowadziłam także wykłady dla uczestników projektu Marie Curie Actions, Training &Research Involving Polymer Optical Devices (TRIPOD). FP7/People/2013-INT.

Brałam udział w projekcie "*Wyposażenie laboratoriów Wydziałów Biologii i Biotechnologii, Matematyki, Fizyki i Informatyki oraz Wydziału Chemii pod kątem badań substancji o aktywności biologicznej i próbek środowiskowych*" realizowanym w ramach Programu Operacyjnego Rozwój Polski Wschodniej 2007-2013 Osi Priorytetowej I Nowoczesna Gospodarka Działania I.3 Wspieranie Innowacji. Jako jego wykonawca przygotowałam specyfikacje infrastruktury badawczej do części programu.

Moje przyszłe cele badawcze obejmują syntezę polimerowych adsorbentów zarówno w formie mikrosfer jak i monolitów oraz ich wykorzystanie w technikach separacyjnych. Dzięki kontaktom z Zakładem Syntezy Leków UM w Lublinie możliwa będzie ocena otrzymywanych materiałów pod kątem zastosowań biomedycznych. Zamierzam także kontynuować współpracę z Zakładem Chemii Nieorganicznej UMCS, w ramach której przeprowadzona zostanie synteza adsorbentów do specyficznej sorpcji jonów metali ciężkich.

Maciejeuska M.

Literatura uzupełniająca:

- 1. Gokmen M. T., Du Prez F. E. Prog. Polym. Sci. 37 (2012) 365-405.
- 2. Wu D., Xu F. Sun B., Fu R., He H., Matyjaszewski K. Chem. Rev. 112 (2012) 3959-4015.
- 3. Okay O. Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 711-779.
- 4. Erbay E., Okay O. Polym. Bull. 41 (1998) 379-385.
- 5. Bielicka-Daszkiewicz K., Voelkel A., Szejner M., Osypiuk J. *Chemosphere*. 62 (2006) 890-898.
- 6. Saraydin D., Karadag E. Polym. Bull. 44 (2000) 501-508.
- 7. Hradil J., Beneš M.J. React. Funct. Polym. 44 (2000) 259-272.
- 8. Kawaguchi H. Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1171-1210.
- 9. Kiatkamjornwong S., Suwanmala P. Radiat Phys Chem. 52 (1998) 217-221.
- 10. Drechny D., Trochimczuk AW. React. Funct. Polym. 66 (2006) 323-33.
- 11. Sing K., Everett D.H., Haul R.A., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska
- T. Pure. Appl. Chem. 57 (1985) 603-19.
- 12. Petro M., Svec F., Fréchet J. M. J. Anal. Chem. 69 (1997) 3131-3139.
- 13. Liang Y.C., Svec F., Fréchet J.M.J. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 33(1995) 2639-2646.
- 14. Beneš M., Horák D., Švec F. J. Sep. Sci. 28 (2005) 1855-1875.
- 15. Grochowicz M, Gawdzik B. J. Porous Mater. 20 (2013) 339-49.
- 16. Gawdzik B., Osypiuk J. J Chromatogr A, 898 (2000) 13-20.
- 17. Gawdzik B., Gawdzik J., Czerwinska-Bil U. Chromatographia. 26 (1988) 399-405.
- 18. Unsal E., Irmak T., Tuncel M. Chromatographia. 60 (2004) 553-560.
- 19. Beneš M., Horák D., Švec F. J. Sep. Sci. 28 (2005).1855-1875.
- 20. Gawdzik B. Chromatographia. 1991, 31, 21-26.
- 21. Švec F. J. Sep. Sci. 27 (2004) 1419-1430.
- 22. Buszewski B., Szumski M. Chromatographia. 60 (2004) 261-267.
- 23. Urban J., Jandera P. J. Sep. Sci. 31 (2008) 2521-2540.
- 24. Kun K.A., Kunin R., J. Polym.Sci. Part C 16 (1967) 1457-1469.
- 25. Sederel W.L., De Jong G.J. J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 2835-2846.
- 26. Trochimczuk A. W., Streat M., Kolarz N. React. Funct. Polym. 46 (2001) 259-271.
- 28. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press; 1982
- 29. Horák D., Beneš M. React. Funct. Polym. 45(2000) 189-195.
- 29. Zaleski R. Acta Phys. Polon. A, 110 (2006) 729-738.

- 30. Zaleski R., Wawryszczuk J., Goworek T. Radiat. Phys. Chem. 76 (2007) 243-247.
- 31. Ito K., Nakanishi H., Ujihira Y., J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 4555-4558.
- 32. Venkateswaran K., Cheng K.L, Jean Y.C., J. Phys. Chem. 88 (1984) 2465-2469.
- 33. Gawdzik B., M. Maciejewska M. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 40 (2002) 3079-3085.
- 34. Maciejewska M., B. Gawdzik B. J. Appl. Polym. Sci. 95 (2005) 863-867.
- 35. Gawdzik B., Maciejewska M. J. Appl. Polym. Sci. 91 (3) (2004) 2008-2015.
- 36. Buyanova, N. E., Zagrafskaya, R. V., Karnaukhov, A. P.; Shepelina, A. S. *Kinet. Catal.* 24 (1983) 1011–1023.
- 37. Giaquinto A., Liu Z., Bach A., Kazakevich Y. Anal. Chem. 80 (2008) 6358-6364.
- 38. Bass, J. L.; Sands, B. W.; Bratt, P. W. Silanes, Surf. Interfaces 1 (1986) 267-282.
- 39. Jaćkowska M., Bocian S., Gawdzik B., Grochowicz M., Buszewski B. Mat. Chem. Phys. 130 (2011) 644–650.
- 40. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. React. Funct. Polym. 53 (2002) 193-203.
- 41. Urban J., Svec F., Fréchet J.M.J. Chromatogr. A 1217 (2010) 8212-8221,
- 42. Davankov V.A., Tsyurupa M.P, Llyin M., Pavlova L. J. Chromatogr.965 (2002) 65-73.
- 43. McReynolds, W. J Chromatogr. Sci. 8 (1970) 685-691.
- 44. Kovats E. Helv. Chim. Acta. 41 (1958) 1915-1932.
- 45. Maciejewska M., Szajnecki Ł., Gawdzik B. J. Appl. Polym. Chem. 125 (2012) 300-307.
- 46. Horak D., Straka J., Schneider B., Lednicky F., Pilar J. Polymer. 35 (1994) 1195-1202.
- 47. Grochowicz M., Gawdzik B. React. Funct. Polym. 71 (2011) 625-633.
- 48. Goworek J., Kierys A., Iwan M., Stefaniak W. J Therm. Anal. Calorim. 87 (2007) 165–169.
- 49. Li Z., Jaroniec M. J Colloid Interface. Sci. 210 (1999) 200-206.
- 50. Araujo A., Jaroniec M. Thermochim Acta. 345 (2000) 173-177.
- 51. Arshady R. Colloid Polym. Sci. 270 (1992) 717-732.
- 52. Trochimczuk A., Sreat M., Kolarz B. React. Funct. Polym. 46 (2001) 259-271.
- 53. Podlesnyuk V.V., Hradil J., Kralova E. React. Funct. Polym. 42 (1999) 181-191.
- 54. Jermakowicz-Bratkowiak D., Kolarz B.N., React. Funct. Polym. 71 (2011) 95-103.
- 55. Horák D., Beneš M., React. Funct. Polym. 45 (2000)189-195.
- 56. Malic R., Hage D.S. J Sep Sci. 29 (2006) 1686-1704.
- 57. Szumski M., Buszewski B. J. Sep. Sci. 30 (2007) 55-66.
- 58. Švec F. J. Sep. Sci. 32 (2009) 3-9.

- 59. Švec F. J. Chromatogr. A 1217 (2010) 902-924.
- 60. Bakry R., Huck C.W., Bonn G.K. J. Chromatogr. Sci. 47 (2009) 418-431.
- 61. Viklund C., Ponten E., Glad B., Irgum K., Horstedt P., Švec F. Chem. Mater. 9 (1997) 463-471.
- 62. Viklund C., Švec F., Frechet J.M.J., Irgum K. Chem. Mater. 8 (1996) 744-750.
- 63. Buchmeiser M.R. Polymer. 48 (2007) 2187-98.
- 64. Beneš M., Horák D., Švec F. J. Sep. Sci. 28, (2005) 1855-1875.