

Zakład Chemii Polimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Autoreferat

dr Magdalena Sobiesiak

Załącznik 2A do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego
w języku polskim

Lublin, 2017

1. Imię i Nazwisko.

Magdalena Sobiesiak

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

22.06.1999

Dyplom magistra chemii

Tytuł pracy: *„Badania nad wykorzystaniem sorbentów węglowych w ekstrakcji związków aromatycznych z wody metodą SPE”*

Promotor pracy magisterskiej: Dr hab. Barbara Gawdzik prof. UMCS

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

31.05.2004

Stopień naukowy doktora nauk chemicznych

Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Badania nad wykorzystaniem sorbentów węglowych w ekstrakcji związków aromatycznych z wody metodą SPE”*

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. Barbara Gawdzik.

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

1.10.2000 - 31.05.2004 Studia doktoranckie

Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

1.10.2004 - do chwili obecnej Adiunkt

Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

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 i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4a) tytuł osiągnięcia naukowego:

***Sorbenty polimerowe i węglowe
– wybrane metody syntezy, charakterystyka,
i ich zastosowanie do sorpcji związków fenolowych z wody
metodą off-line SPE.***

4b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego: (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

Artykuły naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolami [H 1-H 13] i uszeregowane chronologicznie. Dodatkowo w cyklu publikacji uwzględniony został także rozdział w książce [HR 1] i patent [HP 1].

Artykuły naukowe

H 1. M. Sobiesiak, B. Gawdzik, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, 2006, "Polymer based carbon adsorbents obtained from copolymer of 4,4'-bis(maleimidodiphenyl)-methane and divinylbenzene." *Chromatographia*, **64**, 175-181.

(IF₂₀₀₆ = 1,171 /IF_{5-year} = - MNiSW = 15 pkt)

H 2. M. Sobiesiak, B. Gawdzik, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, 2010, "Analysis of structure and properties of active carbons and their copolymeric precursors." *Applied Surface Science*, **256**, 5355-5360

(IF₂₀₁₀ = 1,795 /IF_{5-year} = 1,898 MNiSW = 32 pkt)

H 3. A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, B. Gawdzik, **M. Sobiesiak**, C.A. Reinish, M.M. Tsyba, T.P. Segeda, M.I. Danylenko, 2010, "Nanostructured carbons for solid phase extraction." *Applied Surface Science*, **256**, 5216-5220.

(IF₂₀₁₀ = 1,795 /IF_{5-year} = 1,898 MNiSW = 32 pkt)

H 4. M. Sobiesiak, B. Podkościelna, 2010, "Preparation and characterization of porous DVB copolymers and their applicability for adsorption (solid-phase extraction) of phenol compounds." *Applied Surface Science*, **257**, 1222-1227.

(IF₂₀₁₀ = 1,795 /IF_{5-year} = 1,898 MNiSW = 32 pkt)

H 5. M. Sobiesiak, B. Gawdzik, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, 2011, "Thermal properties of porous copolymers of BM-DVB and their carbonization products." *New Carbon Materials*, **26**, 137-144.

(IF₂₀₁₁ = 0,914 /IF_{5-year} = 0,842 MNiSW = 20 pkt)

H 6. M. Sobiesiak, 2011, "Bead-shaped porous polymers containing bismaleimide – their physico-chemical characteristics and sorption properties towards chlorophenols." *Polish Journal of Applied Chemistry*, **LV**, 25-32.

(IF₂₀₁₁ = - /IF_{5-year} = - MNiSW = 6 pkt)

H 7. M. Sobiesiak, 2012, "Thermal properties of nanoporous carbons obtained using the template method by different polymeric and organic precursors." *New Carbon Materials*, **27**, 337-343.

(IF₂₀₁₂ = 0,981 /IF_{5-year} = 1,064 MNiSW = 20 pkt)

H 8. M. Sobiesiak, 2013, "Nanoporous carbons obtained by carbonization of copolymers impregnated by salts." *Adsorption*, **19**, 349-356.

(IF₂₀₁₃ = 1,735 /IF_{5-year} = 2,000 MNiSW = 30 pkt)

H 9. M. Myglovets, O.I. Poddubnaya, O. Sevastyanova, M.E. Lindström, B. Gawdzik, **M. Sobiesiak**, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk, A.M. Puziy, 2014, "Preparation of carbon adsorbents from lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions." *Carbon*, **80**, 771-783.

(IF₂₀₁₄ = 6,196 /IF_{5-year} = 6,890 MNiSW = 40 pkt)

H 10. B. Podkościelna, M. Sobiesiak, B. Gawdzik, Y. Zhao, O. Sevastyanova, 2015, "Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene." *Holzforschung*, **69**, 769-776.

(IF₂₀₁₅ = 1,711 /IF_{5-year} = 1,794 MNiSW = 35 pkt)

H 11. B. Podkościelna, **M. Sobiesiak**, 2016, "Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid microspheres." *Adsorption*, **22**, 631-638.

(IF₂₀₁₆ = 2,074 /IF_{5-year}* = 2,236 MNiSW = 25 pkt)

H 12 M. Sobiesiak, B. Podkościelna, P. Podkościelny, 2016, "New functionalised polymeric microspheres for multicomponent solid phase extraction of phenolic compounds." *Adsorption*, **22**, 653-662.

(IF₂₀₁₆ = 2,074 /IF_{5-year}* = 2,236 MNiSW = 25 pkt)

H 13. M. Sobiesiak, B. Podkościelna, O. Sevastyanova, 2017, "Thermal degradation behavior of lignin-modified porous styrene-divinylbenzene and styrene-bisphenol A glycerolate diacrylate copolymer microspheres." *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **123**, 364-375.

(IF₂₀₁₆* = 3,471 /IF_{5-year}* = 4,125 MNiSW = 40 pkt)

Rozdział w książce

HR 1. M. Sobiesiak, 2017, "Chemical structure of phenols and its consequence for sorption processes." w książce p.t. "Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications" wyd.: InTech, M. Soto-Hernandez, M. Palma-Tenango, M.R. Gracia-Mateos ISBN: Print: 978-953-51-2957-8 On-line: 978-953-51-2958-5, DOI number: 10.5772/66537, str 3-28

(IF₂₀₁₇ = - /IF_{5-year}= - MNiSW = - pkt)

Patent

HP 1. M. Sobiesiak, patent nr PL 224207 B1 udzielony w 2012 roku przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej. Tytuł patentu: „Sposób wytwarzania porowatych sorbentów węglowych”. Zakres terytorialny ochrony patentowej Polska,

(MNiSW = 25 pkt)

*najnowszy dostępny IF

W skład monotematycznego cyklu wchodzi **15** prac wśród których wyróżnić można:

13 artykułów naukowych (**3** monoautorskie), **1** rozdział w książce i **1** patent.

- Sumaryczny *impact factor* według listy *Journal Citation Reports* (JCR), zgodny z rokiem opublikowania: **25,712** (średni IF na publ. 1,978)
- Obliczony według 5-letniego *impact factor* czasopisma: **26,908** (średni IF na publ. 2,070)
- Liczba punktów MNiSW: **377** pkt.

4c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wprowadzenie

Postęp cywilizacyjny związany z intensywnym rozwojem technicznym i przemysłowym, niesie ze sobą wiele udogodnień i dobrodziejstw. Pewne prace i procesy stają się szybsze, łatwiejsze i efektywniejsze przekładając się na wymierne korzyści ekonomiczne. Wiele nowych wdrożeń opiera się na „czystych” lub „zielonych” technologiach wspierających działania proekologiczne i przyjazne środowisku. Niestety, nadal istnieje wiele branż, które pomimo niekorzystnego lub wręcz szkodliwego wpływu na otoczenie nie mogą być wyeliminowane lub zastąpione. Skutkiem tego do środowiska naturalnego uwalniane są niebezpieczne substancje.

Niektóre z nich Światowa Organizacja Zdrowia, Unia Europejska i amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) uznały za szczególnie toksyczne i wprowadziły dyrektywy dotyczące maksymalnych wartości dopuszczalnych stężeń dla wód pitnych, naturalnych i ścieków [1-6]. Przepisami takimi również w Polsce [7-11] zostały objęte między innymi związki fenolowe.

Fenole pochodzenia antropogenicznego stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, ponieważ powodują jego trwałe zanieczyszczenie. Spośród nich na szczególną uwagę zasługują pochodne chlorowe takie jak chlorofenole, które są wprowadzane do biosfery w wyniku działalności przemysłowej (produkcja tworzyw sztucznych, papieru, barwników, środków ochrony roślin), rolniczej (rozkład pestycydów) i komunalnej (chlorowanie wody) [12]. Związki o złożonej budowie w wyniku procesów fizycznych, chemicznych, biologicznych lub fotochemicznych ulegają powolnym przemianom prowadzącym do stopniowej degradacji [13-15]. Niestety, nowopowstające związki o prostszej budowie nadal mogą stanowić duże obciążenie dla środowiska, ponieważ odznaczają się toksycznością i zdolnością do bioakumulacji, a przede wszystkim dużą trwałością.

W związku z tym istnieje potrzeba ciągłego monitorowania obecności tych związków w środowisku. Izolacja ilościowa fenoli z próbek pochodzenia naturalnego nie jest jednak łatwym zadaniem ze względu na ich polarność i niskie stężenie w jakim występują. Bardzo pomocne są tutaj techniki analityczne umożliwiające wzbogacenie analitów już na etapie pobierania próbek jak np.: ekstrakcja lub mikroekstrakcja do fazy stałej (SPE, SPME), analiza warstw nadpowierzchniowych (HS-SPME) czy techniki membranowe [15].

Metody te są oparte na zjawisku odwracalnej adsorpcji w warunkach dynamicznych. Proces analityczny zwykle składa się z kilku podstawowych kroków:

- kondycjonowanie adsorbentu,
- nanoszenie próbki,
- usunięcie matrycy i interferentów
- elucja rozpuszczalnikiem lub termodesorpcja,

stąd urządzenia ekstrakcyjne mogą być stosowane wielokrotnie. Korzystanie z tego typu rozwiązań ma liczne zalety jak chociażby wyeliminowanie problemu transportu dużych objętości próbek, znaczne ograniczenie zużycia rozpuszczalników lub nawet całkowite ich wyeliminowanie, prostota przeprowadzenia procesu adsorpcji-desorpcji czy zwiększenie dokładności analizy przy jednoczesnym skróceniu czasu jej trwania. [15,16] Dzięki temu techniki te są chętnie i powszechnie stosowane, i doskonale wpisują się w działania na rzecz rozwoju zielonej chemii analitycznej.

Wysoką efektywność działania urządzeń ekstrakcyjnych zapewnia właściwie dobrany adsorbent. Jego budowa chemiczna i struktura porowata determinują przydatność i zakres stosowania do określonego typu analitów. Czasem w celu uzyskania pożądaných rezultatów konieczne jest zastosowanie złóż mieszanych czyli zawierających adsorbenty o różnych właściwościach chemicznych [16,17]. Niestety takie działania mogą być również niewystarczające, dlatego nieustannie są prowadzone prace nad doskonaleniem już istniejących i syntezą nowych adsorbentów o pożądanym spektrum działania.

Na szczególną uwagę zasługują sorbenty polimerowe i węglowe, które mają cały szereg ważnych zalet jak: stabilność chemiczna w szerokim zakresie pH, stabilność termiczna, możliwość regeneracji, a także modyfikacji chemicznej lub fizycznej, czy wreszcie możliwość nadania kształtu np. monolitu lub mikrosfer o określonym rozmiarze ziarna, co jest bardzo korzystne w przypadku metod separacyjnych [18-21]. Ponadto, nowoczesne metody syntezy materiałów polimerowych i węglowych otwierają nieograniczone perspektywy w preparowaniu nowych adsorbentów o zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych jak np. uporządkowana struktura porowata [20,22].

Spośród polimerów bardzo ciekawe właściwości przedstawiają poliimidy, a zwłaszcza poliamidy. Zawierają one w swojej strukturze polarne grupy imidowe i apolarne segmenty węglowodorowe. Łańcuchy alifatyczne nadają strukturze giętkość, natomiast pierścienie aromatyczne decydują o sztywności cząsteczki. Ważnym atrybutem polimerów imidowych jest ich wysoka odporność termiczna oraz skłonność do zwęglania

z niewielkim skurczem postaciowym. Podczas ogrzewania imidowe atomy azotu w polimerze przekształcają się w grupy izocyjanianowe [23], a następnie w pierścieniowe związki heterocykliczne, które łatwo wbudowują się w powstającą poliaromatyczną strukturę węglową [24].

Dzięki wymienionym zaletom poliimidy są bardzo atrakcyjnymi prekursorami do syntezy materiałów węglowych w formie monolitów, filmów, włókien i mikrosfer [25-28].

Podczas realizacji pracy doktorskiej, wykonywanej pod kierunkiem prof. dr hab. B. Gawdzik wykorzystałam porowaty kopolimer bismaleimid-diwinilobenzen (BM-DVB) jako materiał wyjściowy do otrzymania węgla aktywowanych. Materiał polimerowy został poddany pirolizie plazmowej. Krótki czas trwania takiej obróbki termicznej i bardzo wysoka temperatura, spowodowały, że zwęgleniu uległa jedynie powierzchniowa warstwa polimeru. Niestety, warstwa ta łatwo oddzielała się od polimerowego rdzenia przez co produkty otrzymane metodą karbonizacji plazmowej były nietrwałe mechanicznie. Dodatkową wadą tej metody było zanieczyszczenie powierzchni karbonizatów jonami miedzi, powstającymi podczas odparowywania anody plazmotronu.

Przeprowadzenie karbonizacji w niższej temperaturze możliwe było po nawiązaniu współpracy z zespołem prof. A.M. Puziyya, który wykonał procesy obróbki termicznej z aktywacją fizyczną i chemiczną otrzymując serię węgla aktywowanych.

Uzyskane materiały węglowe zostały przebadane pod kątem możliwości ich praktycznego wykorzystania do sorpcji związków aromatycznych z wody z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej (SPE). W charakterze związków testowych użyte zostały: fenol, 2-chlorofenol (2-CHF), 2,3-dichlorofenol (2,3-DCHF), 2,4-dichlorofenol (2,4-DCHF), 2,4,6-trichlorofenol (2,4,6-TCHF) i naftalen. W wielu przypadkach związki testowe adsorbowały się na badanych węglach z dobrą wydajnością i w odwracalny sposób.

Sorbenty węglowe

Podjęty temat był na tyle interesujący, że po uzyskaniu stopnia doktora postanowiłam poszerzyć rozpoczęte badania starając się bardziej szczegółowo powiązać właściwości fizykochemiczne badanych adsorbentów węglowych z ich zdolnością sorpcyjną oraz wyjaśnić zaobserwowane wcześniej zjawiska.

Efektom tych prac był artykuł **H 1**. Zostały w nim przedstawione i porównane właściwości fizykochemiczne węgla aktywowanych otrzymanych z imidowego prekursora BM-DVB. Polimer ten został poddany wstępnej aktywacji fizycznej (powietrze) lub chemicznej (H_3PO_4), a następnie karbonizacji w temperaturze 800°C.

Uzyskane węgle aktywne zachowały mikrosferyczny kształt, natomiast przeprowadzone procesy aktywacji bardzo zróżnicowały ich właściwości fizykochemiczne zarówno pod względem struktury porowatej, jak i chemii powierzchni.

Biorąc pod uwagę strukturę porowatą można je było przyporządkować do trzech grup:

- węgle mikroporowate o silnie rozwiniętej powierzchni (P1/Ar – 1484 m²/g i P1/W – 1638 m²/g), otrzymane w wyniku karbonizacji prekursora w obecności kwasu fosforowego (V) jako czynnika aktywującego w atmosferze argonu (Ar) lub pary wodnej (W).

- węgiel mezoporowaty, który charakteryzował się znacznie słabiej rozwiniętą powierzchnią (P1(2) - 127 m²/g.), otrzymany również w wyniku aktywacji kwasem fosforowym (V) z tą różnicą, że po procesie aktywacji, a przed karbonizacją kwas został odmyty z prekursora,

- węgle mikro – mezoporowate (C i C800) o umiarkowanie rozwiniętej strukturze porowatej (około 350 m²/g), otrzymane przy użyciu powietrza jako czynnika aktywującego.

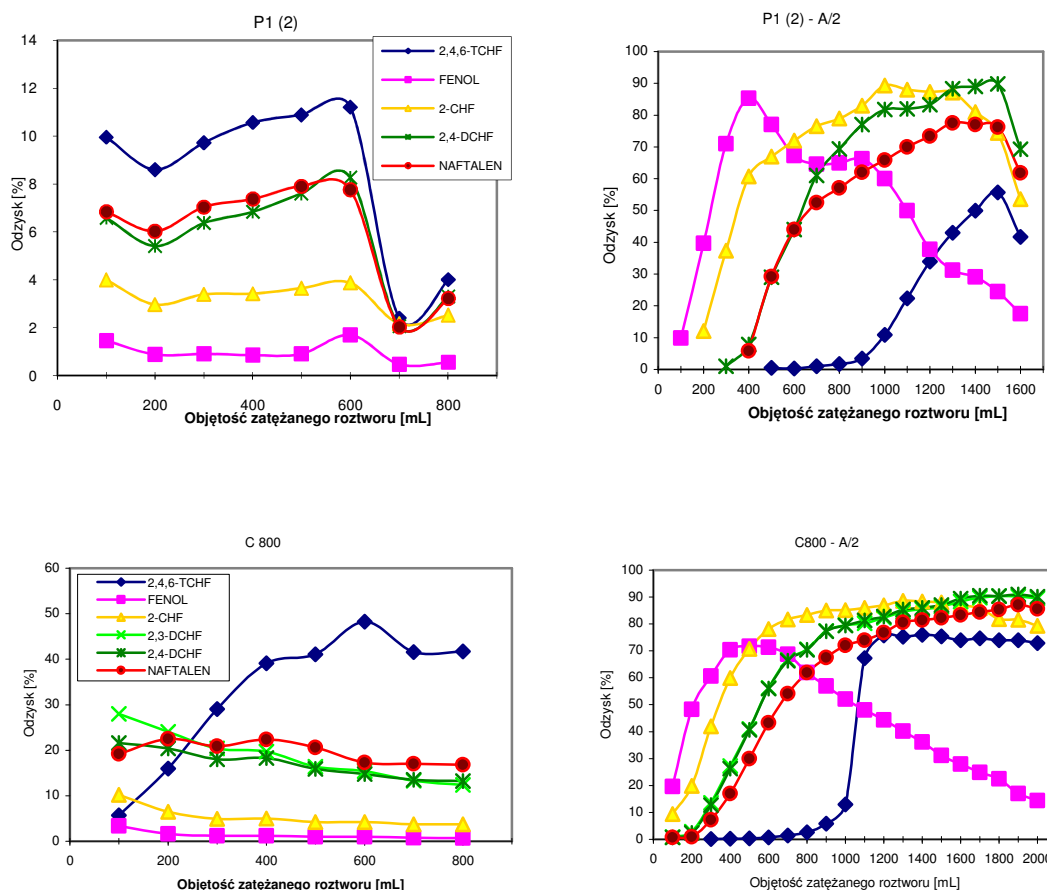
Materiały węglowe o słabiej rozwiniętej powierzchni (P1(2), C i C800) poddane zostały powtórnej aktywacji przy użyciu pary wodnej. Dzięki czemu ich powierzchnie właściwe wielokrotnie zwiększyły się osiągając wartości 1650 – 1950 m²/g. Cechą szczególną struktury porowatej tych materiałów był znaczny udział (super)mikroporów (60 – 70%) o szerokości 1-2 nm. Z racji odmiennych właściwości chemicznych węgle te nie zostały zaklasyfikowane razem z mikroporowatymi, ale wyodrębnione jako osobna grupa sorbentów.

Wyniki analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni i miareczkowania potencjometrycznego potwierdziły zróżnicowanie właściwości chemicznych omawianych węgli w zależności od sposobu ich aktywacji. Wszystkie materiały węglowe posiadały na swojej powierzchni tlenowe grupy funkcyjne (C-O i C=O). Jednak w wyniku aktywacji powietrzem i/lub parą wodną, część grup, zwłaszcza o charakterze kwasowym (przede wszystkim -COOH), została usunięta z powierzchni węgla. Stąd procentowe zawartości heteroatomów w strukturze węgli po aktywacji uległy obniżeniu, a wartości PZC dla węgli aktywowanych powietrzem (około 7) czy parą wodną (powyżej 8) były zdecydowanie wyższe niż te dla węgli aktywowanych kwasem (1,67-3,99).

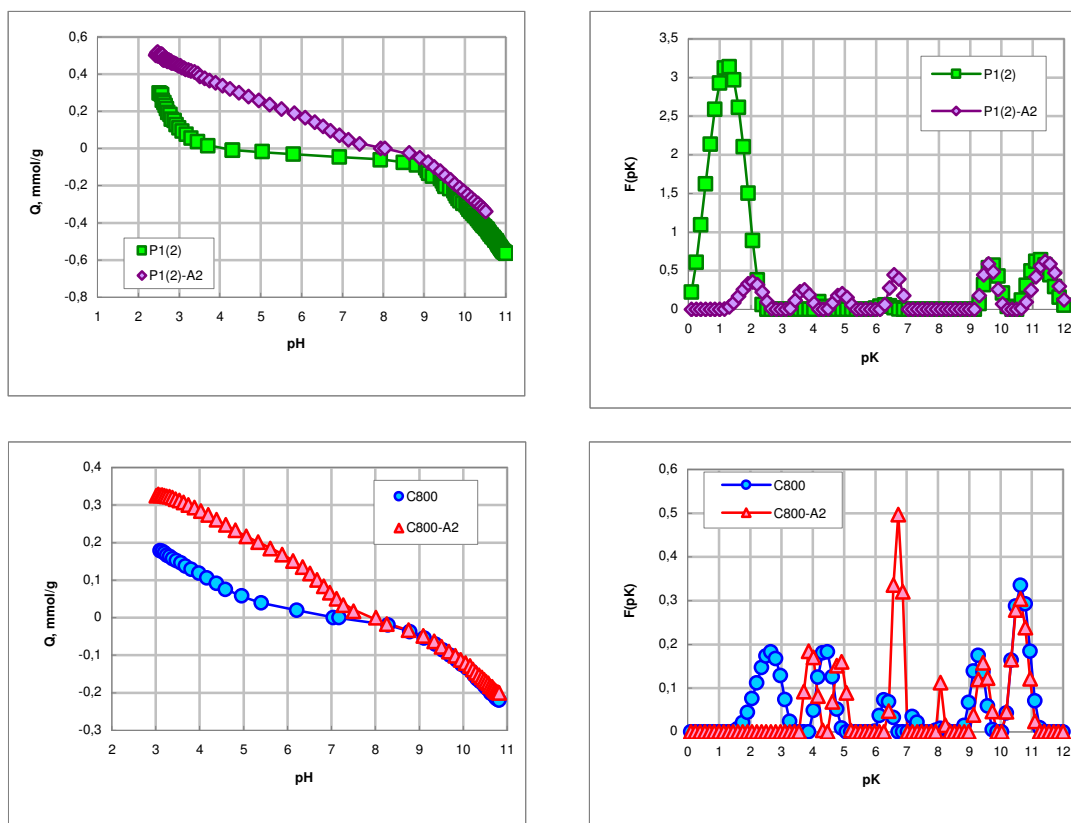
Wszystkie wymienione wyżej różnice znalazły swoje odzwierciedlenie we właściwościach sorpcyjnych omawianych adsorbentów. Oczywiście węgle o silnie rozwiniętej powierzchni odznaczały się zdecydowanie wyższymi wartościami odzysków i objętościami przebiecia dla związków testowych niż te o niższych parametrach struktury

porowatej. Jednakże nawet w przypadku węgla o wysokiej porowatości, zdolność do retencji związków nie była identyczna (P1/Ar i P1/W), wskazując na istotną rolę chemii powierzchni węgla w procesie sorpcji fenoli.

Szczególnie ciekawe rezultaty potwierdzające ten fakt, zostały uzyskane w wyniku porównania zdolności sorpcyjnej węgla przed i po aktywacji parą wodną (rys. 1.). Otóż proces aktywacji parą wodną prowadzi do całkowitej zmiany powinowactwa związków testowych do powierzchni węgla, co obserwuje się jako odwrócenie kolejności ułożenia krzywych przebiegu na wykresach. Bardzo pomocne w wyjaśnieniu tego zjawiska, okazały się być diagramy funkcji rozkładu stałych dysocjacji pozornych powierzchniowych grup funkcyjnych (rys. 2.). Wynika z nich, że w procesie aktywacji parą wodną nie tylko zanikają grupy kwasowe, ale także powstają nowe grupy funkcyjne, o wartościach pKa w zakresie 6-7.



Rys. 1. Przykładowe wyniki badań zdolności sorpcyjnej zbadane metodą SPE dla węgla P1 (2) i C800, i ich pochodnych aktywowanych parą wodną P1 (2)-A/2, i C800-A/2



Rys. 2. Izotermi wiązania protonu (po lewej) i diagramy funkcji rozkładu stałych dysocjacji pK pozornych powierzchniowych grup funkcyjnych (po prawej).

Biorąc pod uwagę fakt, że PZC tych węgli przekracza 8, można stwierdzić, iż w warunkach eksperymentu, przy pH roztworu próbki ok. 4,5-5, ich powierzchnie przyjmują ładunek dodatni.

Zaobserwowany wzrost wartości PZC spowodowany przez aktywację parą wodną, sugeruje, że powstające w tym procesie nowe powierzchniowe grupy funkcyjne mogą mieć charakter zasad Brönsteda i wykazywać zdolność do wiązania protonów z otaczającego środowiska wodnego. W konsekwencji na powierzchni węgla generowany jest ładunek dodatni. Niewątpliwie zjawisko to wywiera wpływ na oddziaływania na granicy faz węgiel – roztwór, przyczyniając się do przesunięcia stanów równowagi dysocjacji fenoli poprzez wzrost stężenia form zdysocjowanych. Najbardziej wrażliwy na takie zmiany jest 2,4,6-trichlorofenol ($pK_a=6,23$), a najmniej fenol ($pK_a=9,99$). W efekcie zmienia się powinowactwo fenoli do powierzchni węgla, co obserwuje się jako odwrócenie kolejności krzywych przebiecia.

Większość z przedstawionych w tej pracy materiałów węglowych oprócz dobrych właściwości sorpcyjnych, odznaczała się także odwracalnością procesu sorpcji, dzięki czemu mogą być z powodzeniem stosowane jako wypełnienia kolumn do chromatografii cieczowej czy metod ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Dodatkowo wysoka stabilność

termiczna (370-480°C) w atmosferze utleniającej poszerza spektrum ich potencjalnych zastosowań o np. chromatografię gazową czy możliwość użycia desorpcji termicznej.

Użyteczność poliimidu BM-DVB (1:1) w syntezie węgla aktywnych, zmotywowała mnie do kontynuowania badań nad zastosowaniem tego polimeru w charakterze prekursora materiałów węglowych. Ich realizacja przeprowadzona została w ramach uczestnictwa w Siódmym Programie Ramowym Unii Europejskiej FP7, Akcji Marie Curie, PEOPLE, "Hybrid Nanocomposites and Their Applications "PIRSES-GA-2008-230790 COMPOSITUM i we współpracy z zespołem prof. A.M. Puziia.

Podjęte prace badawcze obejmowały ocenę właściwości fizykochemicznych i termicznych zarówno kopolimerów, jak i otrzymanych z nich materiałów węglowych z uwzględnieniem zmian w składzie chemicznym poliimidu. W tym celu przygotowałam serię porowatych polimerów BM-DVB o zróżnicowanym składzie molowym monomerów (1:4, 1:1 i 4:1). Materiały te posłużyły następnie do syntezy węgla aktywowanych. Proces wstępnej aktywacji prekursorów przeprowadzony był metodą fizyczną, polegającą na ogrzewaniu polimerów w powietrzu (PO C800), bądź chemiczną z wykorzystaniem kwasu fosforowego (V) w charakterze czynnika aktywującego (P800). Dalsze postępowanie związane z procesem karbonizacji w obu przypadkach było identyczne (temperatura 800°C, atmosfera argonu).

Właściwości omawianych materiałów polimerowych i węglowych zaprezentowane zostały w formie dwóch artykułów naukowych **H 2** i **H 5** obejmujących zagadnienia charakterystyki fizykochemicznej i termicznej.

Podobnie jak w poprzednich badaniach polimerowe mikrosfery BM-DVB (1:4, 1:1 i 4:1) zsyntezowane zostały metodą suspensyjną, a różnice w składzie chemicznym zostały potwierdzone wynikami analizy elementarnej i spektroskopii w podczerwieni m.in. na podstawie wzrostu zawartości azotu i zwiększenia intensywności pasm charakterystycznych dla pierścieni maleimidowych. W analizowanym szeregu poliimidów zmniejsza się gęstość usieciowania struktur polimerowych. Efekt ten jest bardzo istotny ponieważ wpływa nie tylko właściwości chemiczne, ale także na strukturę porowatą mikrosfer polimerowych, a w szczególności na proces tworzenia się mikroporów.

Doniesienia na ten temat można odnaleźć w literaturze [29,30]. Dlatego zaobserwowane zmniejszenie wartości pola powierzchni właściwej (z 255 do 52 m²/g) i całkowitej objętości porów (z 0,37 do 0,22 cm³/g) oraz zwiększenie średniego rozmiaru porów jest zgodne z danymi literaturowymi i potwierdza zależność parametrów struktury porowatej od usieciowania polimeru. Dodatkowymi faktem potwierdzającymi mniejszy stopień usieciowania w kopolimerach o niższej zawartości DVB była obecność nieprzereagowanych wiązań podwójnych, potwierdzonych analizą DSC (egzotermiczny

pik sieciowania przy ok. 220°C) i FTIR (sygnały wiązań -CH=CH- w pierścieniu maleimidowym ($\sim 1500\text{cm}^{-1}$), jak i winylowych -CH=CH₂ w DVB (995-900 cm^{-1} i poniżej 700 cm^{-1})).

Bardzo ciekawe wyniki uzyskane zostały na podstawie badań termograwimetrycznych. Z literatury wiadomo, że kopolimery sieciowane diwinylobenzenem odznaczają się wysoką stabilnością termiczną, która zależy od stopnia usieciowania i rośnie wraz z nim [31-33].

W przypadku omawianej serii materiałów zaobserwowano, iż zmniejszenie zawartości diwinylobenzenu w strukturze polimerów nie wpłynęło niekorzystnie na ich właściwości termiczne, a wręcz przeciwnie, uległy one poprawie. Ten na pozór odwrotny efekt, jest ściśle związany z wysoką odpornością termiczną imidów. Jeśli zatem w polimerze część odczynnika sieciującego zostaje zastąpiona przez monomer funkcyjny o korzystniejszych właściwościach termicznych, to wzrost jego stężenia w polimerze przyczynia się do poprawy stabilności termicznej otrzymanego produktu. Cecha ta jest szczególnie ważna, jeżeli polimer ma być poddany procesom dalszej obróbki termicznej.

Materiały węglowe otrzymane z polimerów BM-DVB (1:4, 1:1 i 4:1) niezależnie od sposobu aktywacji (powietrzem lub H₃PO₄) zachowały kształt mikrosfer, natomiast zasadniczo różniły się właściwościami.

Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że finalne właściwości produktu węglowego są determinowane zarówno przez skład chemiczny prekursora polimerowego, jak i sposób jego aktywacji wstępnej. Skład chemiczny badanych węgli wpływał na ich właściwości termiczne w analogiczny sposób jak w polimerach. Węgłe otrzymane z polimerów bogatszych w bismaleimid były stabilniejsze termicznie niż BM-DVB (1:4). Jednak obecność wysoko rozwiniętej struktury porowatej z mikroporami i dużą liczbą powierzchniowych grup funkcyjnych przyczyniała się do obniżenia odporności termicznej węgla, wskutek rozkładu tych grup i transportu wydzielających się produktów gazowych w strukturze porowatej.

Zastosowanie kwasu fosforowego jako aktywatora powoduje nie tylko rozwinięcie struktury porowatej, ale także przyczynia się do utrzymania lub nawet niewielkiej poprawy stabilności termicznej węgla w temperaturze do 600°C. Dzieje się tak za sprawą powstających w czasie aktywacji grup fosforanowych i polifosforanowych, które wg Jianga [34] podczas ogrzewania reagują ze sobą z tworzeniem wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań bezwodnikowych. Te ostatnie powstając pomiędzy sąsiadującymi ze sobą łańcuchami polimerowymi, stabilizują całość struktury, a dodatkowo przyczyniają się do formowania mikroporów (seria P800 (1:4, 1:1 i 4:1)).

Kształtowanie struktury porowatej węgla jest procesem bardzo złożonym, który zależy od wielu czynników. Sposób przygotowania polimeru przed karbonizacją czyli aktywacja wstępna ma ogromne znaczenie, ponieważ silnie wpływa na proces powstawania porów i grup funkcyjnych na powierzchni materiałów węglowych.

Niemniej jednak formowanie się struktury porowatej zależy także od cech prekursora takich jak porowatość, budowa chemiczna i stabilność termiczna.

W serii węgli PO-C800 (1:4, 1:1 i 4:1) parametry struktury porowatej ulegają pogorszeniu, np. powierzchnie właściwe zmniejszają się od 400 do 3 m²/g.

Silnie usieciowany BM-DVB 1:4 w czasie karbonizacji ulega stopniowej degradacji termicznej, a procesowi zwęglania towarzyszy formowanie struktury porowatej.

Słabiej usieciowane kopolimery podczas ogrzewania mięknią. Utrata sztywności sieci polimerowej skutkuje kolapsem struktury i zanikiem porowatości, co szczególnie dobrze widać w przypadku węgla PO-C800 (4:1).

Z racji słabiej rozwiniętej struktury porowatej zdolność sorpcyjna omawianych w tych pracach materiałów nie była tak wysoka jak poprzednich, dlatego nie stała się tematem moich dalszych rozważań.

Nowe trendy w syntezie materiałów węglowych skłoniły mnie do podjęcia, we współpracy z prof. Puziyem, tematu dotyczącego charakterystyki węgla o uporządkowanej strukturze nanoporowatej, otrzymanych metodą twardego odwzorowania oraz ich przydatności do sorpcji fenoli.

W artykule **H 3** przedstawione zostały badania nad porównaniem właściwości węgla wynikających z zastosowania różnych substancji matrycowych takich jak: zeolit (NaY), żel krzemionkowy (SG 60) i szerokoporowaty żel krzemionkowy (ZK). Jako substrat węglonośny wykorzystano alkohol furfurylowy (FA). Procedura polimeryzacji, a następnie karbonizacji substratu na matrycach we wszystkich przypadkach była identyczna.

Zsyntezowane węgle nanoporowate cechowała jednorodna, wysokorozwinięta powierzchnia właściwa (1200-3000 m²/g) o wąskim rozrzucie porów względem ich rozmiarów. Zależnie od zastosowanej matrycy rozrzuty te wynosiły odpowiednio 0,9-2 nm dla NaY, 2-4,5 nm dla SG 60 i 2,5-6 nm dla ZK. Makroskopowe rozmiary ziaren także były zróżnicowane ok. 3 µm - NaY, ok. 0,1 mm - SG 60 i do 1 mm dla ZK, co miało duże znaczenie z aplikacyjnego punktu widzenia. Węgiel otrzymany na matrycy zeolitowej był zbyt drobnoziarnisty, aby można go było wykorzystać w metodzie SPE.

Pomimo, że omawiane węgle zsyntezowano dokładnie w ten sam sposób i z tego samego prekursora węglowego, to jednak wykazywały pewne zróżnicowanie pod względem chemicznym. Węgiel otrzymane na matrycy krzemionkowej miały na swojej

powierzchni trzy rodzaje grup funkcyjnych, których pKa wynosiły ok. 3,3; ok. 7 i ok. 9,6. Węgiel C(ZK) zawierał dwukrotnie więcej grup kwasowych niż C(SG 60). W przypadku C(NaY) stężenie grup o charakterze kwasowym było najmniejsze, a grup typu fenolowego najwyższe.

Właściwości sorpcyjne C(SG 60) względem fenoli były zdecydowanie lepsze niż C(ZK), co miało bezpośredni związek z ukształtowaniem struktury porowatej i chemicznej tych węgli. Chociaż oba materiały miały zbliżone powierzchnie właściwe (ok. 1200 m²/g) i podobny udział mikroporów (13-16%) w strukturze porowatej, to jednak węższe rozmiary porów C(SG 60) – ok. 3,4 nm, były odpowiedniejsze dla sorpcji fenoli. Warto także zwrócić uwagę na fakt, że powinowactwo adsorbatów do powierzchni tych węgli, zwłaszcza dla C(SG 60) jest analogiczne, jak w przypadku węgli aktywowanych parą wodną. Oba węgle C(SG 60) i C(ZK) zawierały grupy funkcyjne o pKa ok. 7 lecz ich stężenie powierzchniowe na węglu C(ZK) było pięciokrotnie niższe niż na C(SG 60), co potwierdza wcześniejsze obserwacje i założenia dotyczące udziału tych grup w procesie sorbowania fenoli.

Z racji tego, że węgiel zsyntezowany na bazie żelu krzemionkowego SG 60 posiadał najkorzystniejsze właściwości, właśnie ten żel krzemionkowy został wytypowany jako matryca do syntezy kolejnych węgli porowatych metodą twardego odwzorowania. Dalsze badania dotyczyły charakterystyki węgli otrzymanych z różnych prekursorów węglowych takich jak bismaleimid (BM), kopolimer BM-DVB (1:1), sacharoza (S) czy alkohol furfurylowy (FA) z dodatkiem odczynników aktywujących powierzchnię - kwas sulfosalicylowy lub fosforowy. Otrzymane wyniki zostały zaprezentowane w formie artykułów **H 7** i [35] oraz wystąpień i posterów na 3 konferencjach.

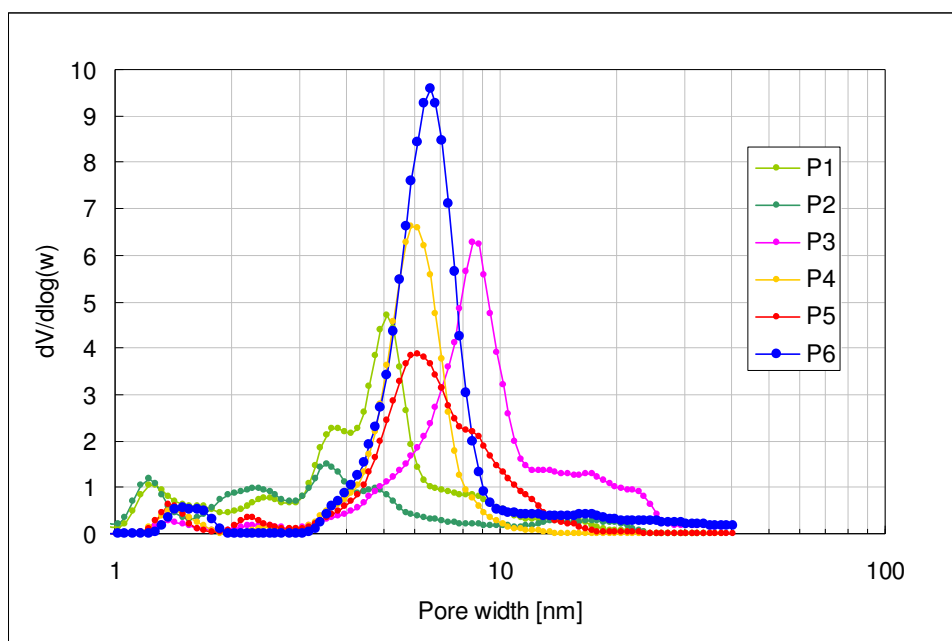
Przeprowadzone badania pokazały, że podobnie jak w przypadku węgli aktywnych, właściwości węgli syntezowanych z przy użyciu metody twardego odwzorowania, nadal mogą być modelowane poprzez odpowiedni dobór warunków karbonizacji, rodzaj prekursora węglonośnego i substancji aktywujących.

Węgłe (P1 i P2) o największych powierzchniach właściwych (powyżej 1500 m²/g) i udziale mikroporów w granicach 20-40% uzyskano poprzez zastosowanie alkoholu furfurylowego jako prekursora i aktywatorów powierzchni - kwasu sulfosalicylowego lub fosforowego. Obecność grup fosforanowych w strukturze węgla P2 miała korzystny wpływ na jego stabilność termiczną.

Natomiast materiały mezoporowate (P3-P6) o wąskim rozrzucie porów w zakresie 3-10 nm zostały uzyskane w temperaturze 900°C, niezależnie od zastosowania aktywatora kwasowego, pod warunkiem wzbogacenia gazu nośnego parami benzenu. Taką metodę

ujednolicenia szerokości porów dla węgla aktywnych w 1996r. zaproponował Kawabuchi [36,37], ale z powodzeniem sprawdziła się także w metodzie twardego odwzorowania.

Pomimo zastosowania tej samej matrycy i metody ujednolicenia szerokości porów zauważalny jest wpływ rodzaju prekursora węglowego na strukturę porowatą produktu finalnego. Najbardziej jednorodną strukturę porów uzyskano dla węgla P4 i P6 otrzymanych odpowiednio z bismaleimidu i sacharozy (rys. 3.).



Rys. 3. Wykres rozrzutu wielkości porów materiałów węglowych otrzymanych z różnych prekursorów węglowych metodą twardego odwzorowania matrycy z żelu krzemionkowego

Fakt ten można wytłumaczyć dokładnością wypełnienia porów matrycy przez cząsteczki prekursora. Mniejsze cząsteczki takie jak alkohol furfurylowy (P1-3) wypełniają przestrzeń dostępną w matrycy znacznie dokładniej niż większe np. kopolimer BM-DVB (P5). W konsekwencji, pomimo zastosowania tej samej substancji matrycowej, dokładność odwzorowania jej struktury porowatej w finalnych produktach węglowych jest różna i zależy od wielkości i budowy chemicznej cząsteczek prekursora węglonośnego.

Spośród materiałów węglowych tej grupy, najbardziej odporne termicznie były pochodne imidowe BM (P4) i BM-DVB (P5). Zaobserwowano także, że struktura porowata ma istotny wpływ na ich właściwości termiczne. Im parametry struktury porowatej (powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów) były wyższe, tym większa była szybkość termodegradacji, szczególnie w warunkach utleniających. Efekt ten miał związek między innymi z ułatwionym transportem produktów rozkładu w strukturze porowatej.

Najsilniejszą adsorpcją pary wodnej charakteryzował się węgiel najbogatszy w grupy funkcyjne czyli o najbardziej hydrofilowej powierzchni, otrzymany w wyniku aktywacji kwasem sulfosalicylowym i fosforowym (P2).

Opisane w tej pracy węgle przebadano także pod kątem ich zdolności sorpcyjnej względem fenoli. Wysokie powierzchnie właściwe i objętości porów sugerowały, że materiały te powinny być dobrymi adsorbentami. Niestety, nie dla badanych związków testowych.

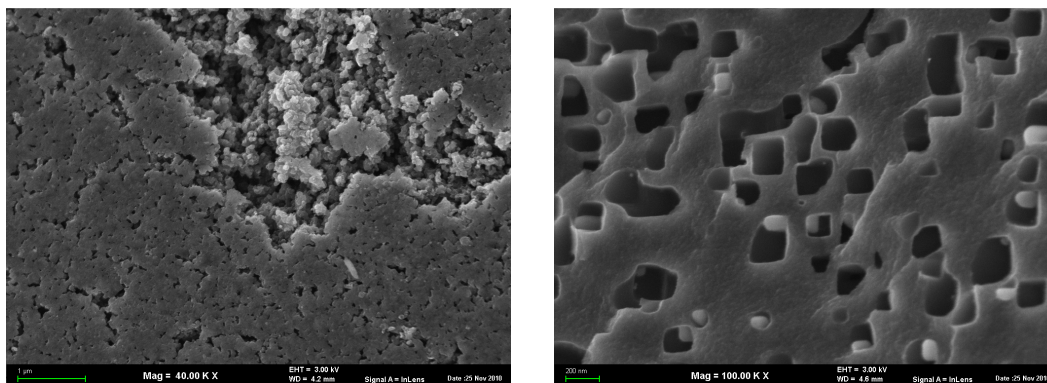
Podczas badań nad sorpcją fenoli metodą SPE prowadzonych w wyniku realizacji prac **H 1** i **H 3** zauważyłam, że adsorbenty o wysokiej skuteczności w usuwaniu fenoli z wody posiadają w swojej strukturze pory o rozmiarach 1-4 nm. W przypadku omawianych materiałów węglowych z pracy **H 7** we wspomnianym zakresie leży tylko niewielka część porów, stąd wynika ich niska efektywność w tym procesie.

Badania nad syntezą porowatych materiałów węglowych i wpływem czynników aktywujących na kształtowanie struktury porowatej oraz chemii powierzchni zainspirowały mnie do podjęcia kolejnego tematu badawczego, w którym zajęłam się rozważaniami nad użyciem soli jako czynników aktywujących. Ten temat był już podejmowany w literaturze, przy czym sole w charakterze czynników aktywujących powierzchnię były stosowane do rozwijania struktury porowatej materiałów węglowych [38-42]. Natomiast bardzo niewiele prac podejmowało tematykę karbonizacji polimerów w obecności soli jako aktywatorów powierzchni powstającego produktu [43-45].

Zainspirowana pracami na temat syntezy węgla o jednolitej strukturze porowatej, do których materiał prekursorowy stanowiły wymieniacze jonowe obsadzone jonami metali [45-46] postanowiłam przeprowadzić analogiczną syntezę. Przyjęłam jednak założenie, że kationy nie muszą być trwale związane z grupami funkcyjnymi polimeru, aby mogły pełnić funkcję aktywatorów.

W tym celu przeprowadziłam karbonizację polimerów impregnowanych solami, wykorzystując fakt, że produkty termicznego rozkładu soli oddziałują z przeobrażającą się w węgiel matrycą polimerową, która w temperaturze rozkładu staje się „plastyczna” (rys. 4.) i podatna na reakcję z wydzielającymi się gazowymi produktami rozkładu.

Do eksperymentów wybrałam sole: żelaza (III), miedzi (II) potasu, srebra, niklu, gadolinu, kobaltu w formie siarczanów (VI), azotanów (V), chlorków lub octanu oraz ich mieszaniny (zwykle o wspólnym anionie) oraz polimery z grupy poliimidów i poliestrów.



Rys. 4. Struktura porowata materiałów węglowych otrzymanych przez karbonizację BM-DVB impregnowanego FeCl_3 (po lewej) i KCl (po prawej).

Łącznie opracowaną przeze mnie metodą zsyntezowałam ponad 20 materiałów węglowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Przeprowadzone badania zaowocowały patentem **HP 1**, artykułem naukowym – **H 8** oraz były tematem wykładu na zaproszenie. Najistotniejsze wnioski dotyczące przebiegu procesu karbonizacji polimeru z jednoczesną aktywacją solami, to:

- zarówno typ polimeru jak i rodzaj soli użytej do impregnacji mają wpływ na proces tworzenia struktury porowatej,
- przy użyciu chlorków otrzymano węgle mezoporowate, zaś azotanów mikro-mezoporowate,
- siarczany (VI) okazały się nieskuteczne w roli aktywatorów powierzchni,
- najefektywniejszymi aktywatorami powierzchni okazały się być FeCl_3 i FeNO_3 . Węgłe zsyntezowane w obecności tych soli miały powierzchnie właściwe sześć razy większe niż polimer wyjściowy i siedmiokrotnie większe w porównaniu z węglem referencyjnym – skarbonizowanym w tych samych warunkach, ale bez dodatku aktywatora w postaci soli.

Stosując impregnację solami jako metodę aktywacji powierzchni należy wziąć pod uwagę cały szereg różnych czynników wywierających wpływ na przebieg procesu. I tak rodzaj soli ma kluczowe znaczenie dla uzyskania struktury porowatej węgla. Temperatura topnienia i początku rozkładu soli, a także właściwości wydzielających się podczas degradacji produktów gazowych mają fundamentalne znaczenie dla procesu, a właściwy dobór tych czynników pozwala w dużej mierze zaprojektować typ porowatości produktu finalnego.

Ogólne zasady są następujące:

- im wyższa temperatura topnienia soli tym więcej mezoporów zostanie zachowanych w strukturze materiału,
- im niższa temperatura rozkładu soli tym bardziej mikroporowaty materiał można otrzymać, szczególnie jeśli rozkład soli następuje jednocześnie z rozkładem polimeru,

- reaktywne gazy wydzielające się w czasie rozkładu soli prowadzą do chemicznej modyfikacji powierzchni tworzącego się produktu węglowego, proces zachodzi tym intensywniej im większa jest szybkość rozkładu soli,

- pewna ilość jonów metalu zostaje nieodwracalnie wbudowana w strukturę węgla, co może być bardzo pożądane z aplikacyjnego punktu widzenia. Np. adsorbenty węglowe otrzymane metodą impregnacji solami żelaza (III) i w mniejszym stopniu solami niklu(II) wykazywały właściwości magnetyczne. Materiały takie mogłyby potencjalnie znaleźć również zastosowanie jako katalizatory,

- w przypadku prekursora polimerowego najistotniejszą cechą jest termiczna odporność sieci polimerowej i obecność struktur chemicznych mogących stabilizować strukturę porowatą (np. pierścienie aromatyczne, obecność atomów azotu).

Zwęglający się polimer i gazy wydzielające się z rozkładu soli reagują wzajemnie ze sobą, dlatego obserwuje się synergiczny efekt działania zarówno soli jak i polimeru.

W ramach uczestnictwa w międzynarodowym programie unijnym „COST Action FP 1105” nt. *„Understanding wood cell wall structure, biopolymer interaction and composition: implications for current products and new material innovation”* kontynuowałam współpracę z zespołem *prof. Aleksandra M. Puzi* oraz rozpoczęłam współpracę z *dr Oleną Sevastyanovą* z KTH w Sztokholmie. W wyniku tej długoterminowej kooperacji narodziły się kolejne ciekawe i ważne tematy dotyczące poszukiwania nowych zastosowań dla ligniny, która powstaje w ogromnych ilościach jako produkt uboczny w procesie produkcji papieru.

Pierwsze próby praktycznego zagospodarowania odpadowej ligniny polegały na obróbce termicznej ligninosulfonianu sodu celem uzyskania porowatych sorbentów węglowych. Korzystając z doświadczenia zdobytego podczas syntezy węgla aktywowanych, opracowaną metodę impregnacji kwasem fosforowym zastosowano do aktywacji powierzchni prekursora na bazie ligniny. Następnie został on poddany karbonizacji w argonie w zakresie temperatur od 400 do 1000°C.

Takie podejście pozwalało nie tylko wybrać najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu, ale również prześledzić stopniowe zmiany fizykochemiczne i strukturalne zachodzące w materiale podczas procesu zwęglania [H 9].

Ponownie, kwas fosforowy okazał się być skutecznym czynnikiem aktywującym powierzchnię i wspomagającym proces karbonizacji. Badania termogravimetryczne wykazały, że w obecności kwasu fosforowego lignosulfonian sodu rozkłada się wolniej prowadząc do powstania stabilniejszego termicznie produktu węglowego. Uzyskane

materiały węglowe cechowały się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, a ich rozkład termiczny następował w zakresie 800-900°C i wiązał się przede wszystkim z degradacją termiczną fosforowych grup funkcyjnych takich jak fosforanowe i polifosforanowe.

Obecność tych grup została potwierdzona między innymi poprzez zaobserwowanie ich pasm charakterystycznych na spektrogramach FTIR oraz w trakcie dalszych, kompleksowych badań nad charakterystyką chemiczną powierzchni węgla uzyskanych na bazie ligniny przy zastosowaniu techniki EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) i miareczkowania potencjometrycznego (PZC, izoterm wiązania protonu i funkcji rozkładu stałych dysocjacji pK pozornych powierzchniowych grup funkcyjnych).

Sorbenty polimerowe

Innym podejściem do realizacji tematu nowych zastosowań ligniny była synteza sorbentów polimerowych. W tym celu lignosulfonian został poddany chemicznej modyfikacji polegającej na addycji związków zawierających reaktywne grupy funkcyjne (kwas akrylowy i epichlorohydryna). Następnie, otrzymane produkty poddano polimeryzacji dzięki czemu uległy wbudowaniu w strukturę polimerowych mikrosfer. Modyfikacja chemiczna oraz synteza porowatych sorbentów polimerowych zawierających w swojej strukturze komponenty ligninowe została przeprowadzona w Zakładzie Chemii Polimerów przez moich współpracowników.

Mój wkład w omawiane badania [H 9] polegał na przeprowadzeniu charakterystyki nowych materiałów opartej na spektroskopii w podczerwieni, analizie elementarnej i termicznej (ATR-FTIR, CHN i TA). Badania te były kluczowe dla wykazania założonego przebiegu reakcji modyfikacji oraz potwierdzenia struktury chemicznej nowych pochodnych ligninowych. Pojawienie się pasm charakterystycznych dla grup estrowych przy jednoczesnym zaniku sygnałów pochodzących od grup hydroksylowych w ligninie było dowodem na właściwy przebieg procesu modyfikacji. Należy jednak zaznaczyć, że reakcja z kwasem akrylowym zachodziła głównie poprzez grupy -OH w łańcuchach alifatycznych ligniny. W przypadku modyfikacji za pomocą epichlorohydryny i kwasu akrylowego addycja następowała poprzez grupy fenolowe ligniny.

W podobny sposób potwierdzona została także obecność ligniny i jej pochodnych w strukturze mikrosfer polimerowych uzyskanych w wyniku ich polimeryzacji ze styrenem i diwinylobenzenem [H 10] oraz diakrylanem glicydylowym bisfenolu A (4,4' di-(2-hydroksypropoksy-3-akryloiloksy)-bisfenolem A – BPA.DA) [H 13].

Szukając potencjalnych zastosowań dla polimerów z dodatkiem ligniny, warto było zbadać ich strukturę porowatą i ocenić zdolności sorpcyjne.

Dodatek składnika ligninowego do kopolimeru ST-DVB spowodował zmniejszenie powierzchni właściwej i objętości porów w modyfikowanych polimerach. Analiza krzywych rozrzutu wielkości porów pokazała, że część z nich stała się niedostępna z powodu zablokowania przez wprowadzone pochodne ligninowe.

Mimo, że parametry struktury porowatej uległy pogorszeniu, to jednak właściwości sorpcyjne polimerów zawierających ligninę były dość obiecujące. Wprowadzone wraz z ligniną tlenowe grupy funkcyjne wpłynęły korzystnie na polimer poprawiając jego zwilżalność i dając możliwość dodatkowych oddziaływań specyficznych pomiędzy powierzchniowymi grupami funkcyjnymi a adsorbatem. W efekcie dla polimerów zawierających składnik ligninowy została zaobserwowana dwukrotnie wyższa zdolność sorpcyjna w stosunku do fenoli niż dla wyjściowego niemodyfikowanego ligniną polimeru St-DVB.

Aby w pełni scharakteryzować polimery z dodatkiem ligniny przeprowadziłam także badania ich właściwości termicznych wykorzystując metody analizy termogravimetrycznej (TG/DTG) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Analiza termogravimetryczna wykazała, że komponent ligninowy nieznacznie zmieniał właściwości termiczne polimeru. A mianowicie, biorąc pod uwagę parametr jakim jest wartość temperatury początku rozkładu, można stwierdzić, że dodatek niemodyfikowanej ligniny korzystnie wpływał na polimer zwiększając jego odporność termiczną proporcjonalnie do masy dodanej ligniny. Natomiast dodanie ligniny modyfikowanej chemicznie prowadziło do znacznego obniżenia stabilności termicznej polimeru. Obserwowany efekt miał ścisły związek z obecnością estrowych i hydroksylowych grup funkcyjnych, które wprowadzone zostały do ligniny w formie pochodnych kwasu akrylowego. Takie liniowe, bogate w tlen ugrupowania stosunkowo łatwo ulegają destrukcji termicznej stając się miejscem zapoczątkowania procesu destrukcji polimeru.

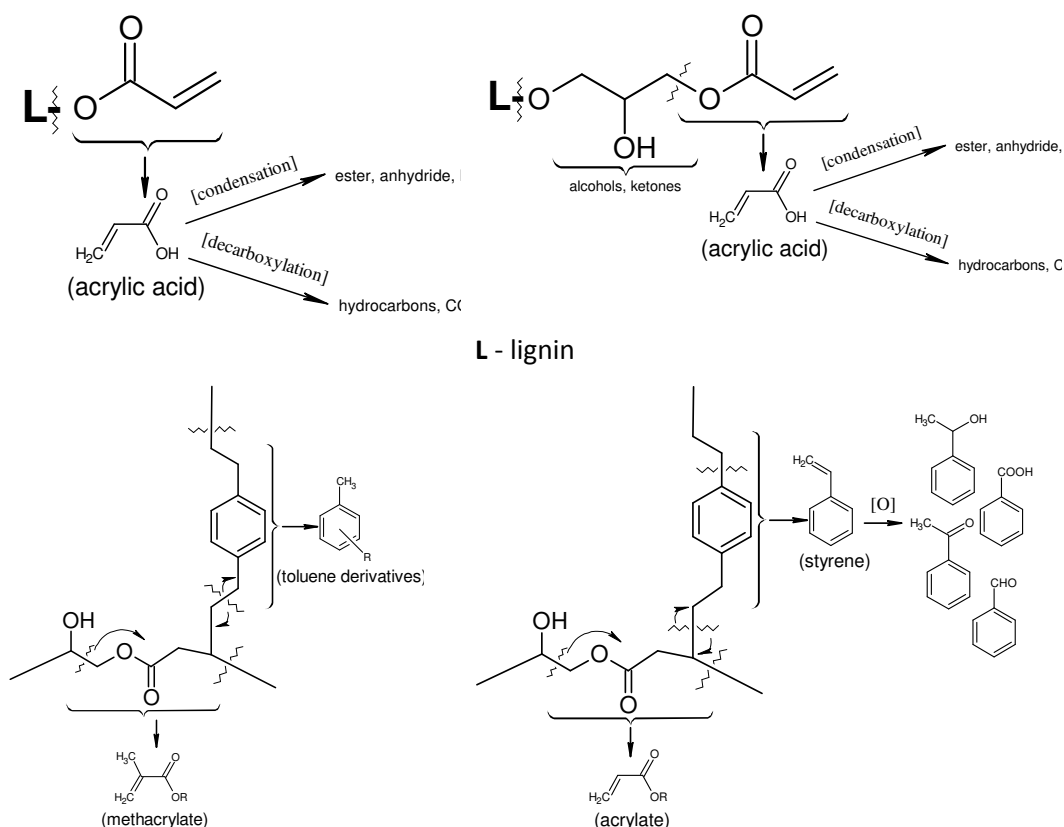
Przemiany zachodzące pod wpływem temperatury w strukturze akrylowych pochodnych ligniny i otrzymanych z nich materiałów polimerowych były tematem przewodnim kolejnej pracy [H 13].

W tym przypadku budowa chemiczna ligniny i jej akrylowych pochodnych stała się bazą do dokładniejszego opisu i interpretacji właściwości termicznych tych związków oraz produktów ich polimeryzacji ze styrenem i diwinyloidenem (St-DVB), a także z diakrylanem glicydylowym bisfenolu A i styrenem (BPA.DA-St). Punktem wyjścia do opisu i wyjaśnienia obserwowanych zjawisk były prace dotyczące termicznej degradacji ligniny [47-51] i termodegradacji usieciowanych kopolimerów St-DVB [31-33, 52].

Zsyntezowane materiały polimerowe pochodne St-DVB i BPA.DA-St modyfikowane dodatkiem ligninowym we wszystkich przypadkach łączyły w sobie właściwości termiczne polimerów bazowych, jak i charakterystykę termiczną składnika ligninowego. Wzbogacenie struktury polimeru dodatkiem niemodyfikowanej ligniny prowadziło do uzyskania polimerów o zwiększonej stabilności termicznej o 20- 45°C. Natomiast dodatek modyfikowanej ligniny akrylowej (LA) lub epoksyakrylowej (LEA) działał odwrotnie prowadząc do obniżenia stabilności termicznej polimerów odpowiednio o 10-17°C i 43°C.

Pogłębione badania i wnikliwsza analiza danych uzyskanych metodą TG/DTG/DSC/FTIR doprowadziły do podjęcia próby opisu procesu degradacji termicznej akrylowych pochodnych ligniny oraz otrzymanych z nich polimerów.

Proces ten przebiegał w trzech etapach o zróżnicowanej intensywności. Pierwszy polegał na kondensacji grup funkcyjnych w składniku ligninowym, w drugim etapie kiedy rozkład termiczny materiału zachodził najintensywniej dominowały procesy oparte na reakcjach dekarboksylacji i depolimeryzacji, natomiast w trzecim następowała kondensacja pierścieni aromatycznych prowadząca do formowaniu struktury węglowej (rys. 5).



Rys. 5. Schematy termicznej dekompozycji akrylowej (u góry po lewej) i glicydylowo-akrylowej (u góry po prawej) pochodnej ligniny. U dołu możliwe scenariusze przebiegu procesu depolimeryzacji w serii polimerów BPA.DA z komponentami ligninowymi.

W czasie procesu depolimeryzacji w produktach rozkładu termicznego powinny być obecne substraty takie jak kwas akrylowy i styren. Analiza gazowych produktów rozkładu termicznego polimeru BPA-DA i jego ligninowych pochodnych na etapie najintensywniejszego przebiegu procesu wykazała obecność wielu utlenionych form (estry, nienasycone bezwodniki) i związków pierścieniowych, ale wśród produktów nie było styrenu. Z tego powodu zaproponowałam dwie możliwe drogi przebiegu tej reakcji, a mianowicie:

- proces rozpoczyna się od utlenionych fragmentów cząsteczki polimeru takich jak wiązania estrowe i biegnie w kierunku części aromatycznych, powodując zerwanie wiązania „winyłowego” w styrenie, co prowadzi do powstania pochodnej metakrylowej i pochodnych toluenu. (rys. 5. u dołu po lewej)

- proces depolimeryzacji zachodzi z wydzieleniem cząsteczek styrenu, które natychmiast reagują z utlenionymi produktami rozkładu polimeru (rys. 5. u dołu po prawej).

W temperaturze procesu (400-450°C) oba scenariusze są równie prawdopodobne, a nawet mogą zachodzić jednocześnie i niezależnie od siebie.

Drugim równie ważnym nurtem badawczym w mojej pracy była charakterystyka w pełni syntetycznych porowatych materiałów polimerowych przygotowanych samodzielnie lub we współpracy z dr hab. Beatą Podkościelną.

Porowate polimery, aby znaleźć zastosowanie w procesach separacji powinny spełniać szereg wymogów strukturalnych takich jak dobrze rozwinięta powierzchnia, mikrosferyczny kształt i właściwie dobrana wielkość ziarna. Innym niemniej ważnym czynnikiem wpływającym korzystnie na proces adsorpcji zwłaszcza polarnych związków z roztworów wodnych jest zwilżalność polimeru. Polimery o apolarnej strukturze, takie jak ST-DVB, są hydrofobowe. Ich zwilżalność przez roztwory wodne jest ograniczona co utrudnia proces adsorpcji.

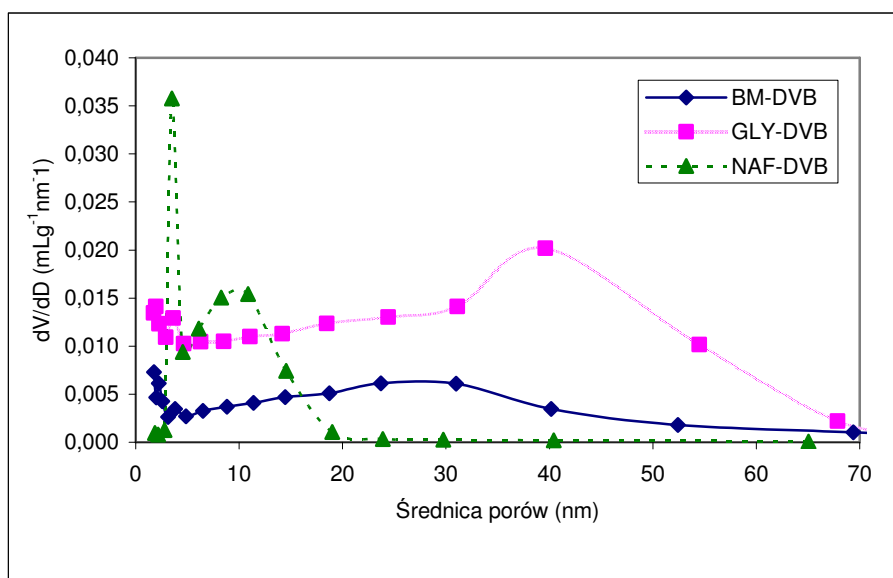
Jednym ze sposobów rozwiązania problemu słabej zwilżalności polimerów jest synteza nowych materiałów zawierających w swojej strukturze polarne grupy funkcyjne. Cel ten można osiągnąć między innymi przez kopolimeryzację polarnych monomerów funkcyjnych z niepolarnymi monomerami sieciującymi, dzięki czemu otrzymany polimer ma charakter ambiwalentny. To z kolei przyczynia się do efektywniejszej penetracji roztworu wodnego w głąb struktury porowatej, a co za tym idzie i zwiększenia dostępnej powierzchni do oddziaływań pomiędzy adsorbentem i adsorbatem.

W pracy **H 4** porównane zostały właściwości fizykochemiczne trzech kopolimerów: 4,4'-bismaleimidodifenylometan – diwinylobenzen (BM-DVB), metakrylan–

2,3-epoksypropylu – diwinylobenzen (GLY-DVB) i 2,3-bis(2-hydroksy-3-metakryloiloxypropoksy)naftalen – diwinylobenzen (NAF-DVB) o równomolowym składzie komonomerów (1:1) i otrzymanych przy zachowaniu analogicznych warunków syntezy. Ponieważ dla wszystkich trzech polimerów monomer sieciujący był ten sam (DVB), zmiany właściwości chemicznych polimerów były efektem różnic w strukturalnych i chemicznych właściwościach monomerów funkcyjnych.

Przeprowadzone badania wykazały, że użyty monomer funkcyjny miał zasadniczy wpływ nie tylko na właściwości chemiczne i stabilność termiczną otrzymywanych polimerów, ale także na kształtowanie ich struktury porowatej.

Chociaż sposób syntezy zdeterminował typ porowatości tych materiałów - wszystkie były mezoporowate – to jednak ich powierzchnie właściwe i rozrzuty wielkości porów były zróżnicowane ($S_{\text{BET BM-DVB}} = 58 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{BET GLY-DVB}} = 165 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{BET NAF-DVB}} = 73 \text{ m}^2/\text{g}$, rys. 6.).



Rys.6. Rozrzut wielkości porów kopolimerów BM-DVB, GLY-DVB, NAF-DVB.

Kształt izoterm adsorpcji azotu w temperaturze jego wrzenia również potwierdził odmienność ukształtowania struktury porowatej. Pomimo, że wszystkie trzy izotermy należały do typu V, to pętle histerezy dla BM-DVB i GLY-DVB były typu H3, a dla NAF-DVB - H4 [53-55]. Pętla typu H3 jest charakterystyczna dla materiałów zbudowanych z agregatów podobnych do płytek, które tworzą pory szczelinowe (BM-DVB) lub zawierających w swojej strukturze segmenty giętkie (GLY-DVB). Natomiast pętla typu H4 jest znamienna dla materiałów o złożonej sieci mikro- i mezoporów (NAF-DVB).

Podobnie odmienność właściwości termicznych badanych polimerów miała ścisły związek ze strukturą monomerów funkcyjnych. Spośród badanych polimerów

najstabilniejszy termicznie był kopolimer imidowy (BM-DVB), a najmniej GLY-DVB - bogaty w wiązania estrowe i segmenty alifatyczne. Kopolimer NAF-DVB, z racji posiadania zarówno wiązań estrowych i eterowych, jak i stabilizujących strukturę pierścieni naftalenowych wykazywał właściwości pośrednie.

Budowa chemiczna monomerów, poprzez obecność określonych grup funkcyjnych, zdeterminowała także naturę i siłę oddziaływań pomiędzy adsorbatem a powierzchnią badanego sorbentu. Miało to oczywiście konsekwencje dla procesu sorpcji związków polarnych np. fenoli, bowiem oprócz oddziaływań typu π - π pomiędzy aromatycznymi pierścieniami fenoli i polimerów, także polarne oddziaływania specyficzne, w tym również wiązania wodorowe, odgrywały niezwykle istotną rolę.

Badania SPE wykazały, że fenole miały najsilniejsze powinowactwo do powierzchni polimeru BM-DVB zawierającego ugrupowania imidowe i karbonylowe połączone z pierścieniami aromatycznymi, co zapewniało możliwość oddziaływań za pomocą wiązań wodorowych i $\pi_{\text{BM-DVB}}-\pi_{\text{Fenole}}$.

W przypadku kopolimerów GLY-DVB i NAF-DVB czynny udział w procesie sorpcji fenoli brały wiązania estrowe, hydroksylowe i eterowe. Dzięki nim możliwe były oddziaływania polarne z adsorbatami i wytworzenie wiązań wodorowych. Natomiast międzypierścieniowe oddziaływania $\pi_{\text{GLY-DVB}}-\pi_{\text{Fenole}}$ i $\pi_{\text{NAF-DVB}}-\pi_{\text{Fenole}}$ miały mniejsze znaczenie z racji mniejszej zawartości struktur aromatycznych w tych polimerach.

Przeprowadzone badania wykazały, że budowa i właściwości chemiczne monomerów funkcyjnych w sposób zasadniczy determinowały zdolności sorpcyjne materiałów polimerowych nie tylko poprzez kształtowanie ich struktury porowatej, ale także poprzez wpływ na rodzaj oddziaływań, w których specyficzne (polarne i wodorowe) dominowały nad oddziaływaniami pomiędzy pierścieniami aromatycznymi (π - π).

W kolejnej pracy [H 6] poddałam ocenie wpływ struktury odczynnika sieciującego na właściwości finalnego sorbentu poliimidowego.

W syntezach polimerów, w charakterze monomeru funkcyjnego zastosowałam bismaleimid (BM), natomiast monomerami sieciującymi były: bismaleimid (BM), diwinylobenzen (DVB) i N-winylopirolidon (VP). Dzięki temu uzyskane polimery (pBM, BM-DVB i BM-VP) cechowały się nie tylko różnym stopniem usieciowania, ale także i zróżnicowanym składem chemicznym.

Znalazło to swoje odzwierciedlenie we właściwościach fizykochemicznych, a przede wszystkim w stabilności termicznej. Najwyższą odporność na działanie temperatury wykazywały polimery o wyższym stopniu usieciowania, do syntezy których zastosowano monomery czterofunkcyjne (BM i DVB).

Wysoka stabilność termiczna homopolimeru bismaleimidowego (pBM) wynika z obecności w jego strukturze bezpośrednio ze sobą połączonych sztywnych elementów jakimi są pierścienie fenylowe i maleimidowe. Natomiast korzystny wpływ diwinylobenzenu jako środka sieciującego polegał na wzmocnieniu i stabilizacji sieci polimerowej poprzez wytworzenie wiązań pomiędzy sąsiadującymi ze sobą łańcuchami polimerowymi.

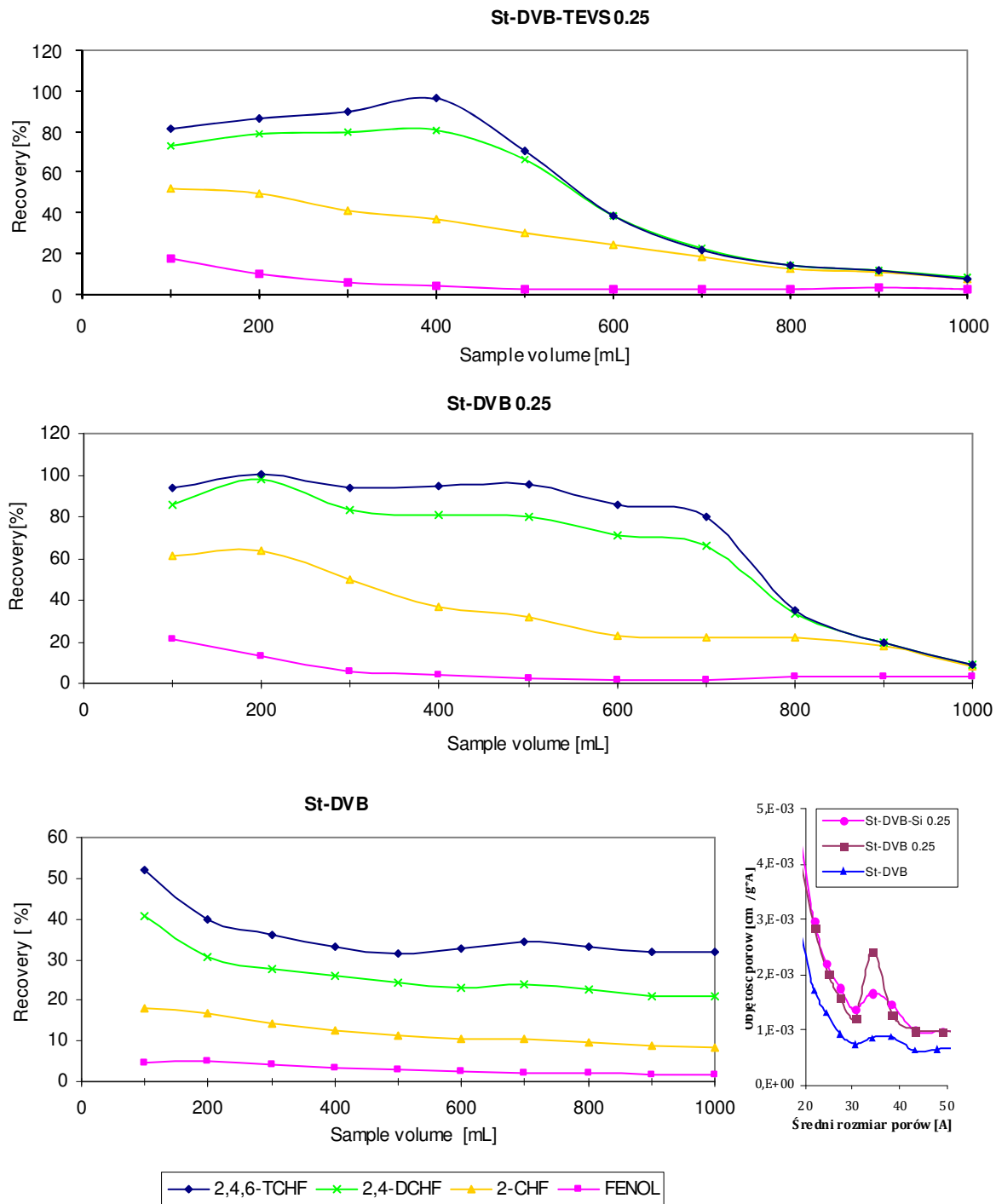
Chociaż zastosowana metoda syntezy pozwoliła otrzymać polimery o wysokiej termoodporności, to niestety materiały te cechowały się stosunkowo słabo rozwiniętą strukturą porowatą (poniżej 100 m²/g), co skutkowało niską zdolnością sorpcyjną. Wyjątkiem był kopolimer BM-DVB, o którym wcześniej była mowa.

Kolejne badania związane były z moim uczestnictwem w Siódmym Programie Ramowym Unii Europejskiej FP7, Akcji Marie Curie, " *Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials* (NANOBIOMAT)", PIRSES-GA-2013-612484, 2014-2017. W ramach realizacji tego projektu zaangażowałam się w prace nad charakterystyką fizykochemiczną i właściwościami sorpcyjnymi porowatych materiałów hybrydowych na bazie polimerów [H 11].

Te nowoczesne materiały polimerowe stanowiły bardzo ciekawy materiał badawczy. W trakcie ich syntezy zastosowano jednocześnie metodę polimeryzacji suspensyjnej i twardego odwzorowania, dzięki czemu otrzymane polimery hybrydowe miały postać mikrosfer z dobrze rozwiniętą strukturą porowatą. W charakterze substancji matrycowej zastosowany został trietoksywinylosilan (TEVS). Dodatek ten nie wywarł zasadniczego wpływu na właściwości chemiczne i termiczne kopolimerów otrzymanych nową metodą, natomiast sprzyjał generowaniu struktury porowatej. Dlatego uzyskane polimery nawet po usunięciu substancji templatowej, cechowała trwała, stabilna (nieznaczne pęcznienie) i dobrze rozwinięta (340-390 m²/g) powierzchnia właściwa. Jej atrybutem był odcisk pozostawiony przez TEVS w polimerach, który obserwowano jako pik na krzywej rozrzutu wielkości porów przy średnicach porów w zakresie 30-40 Å. Szczególnie silnie był on zaznaczony w przypadku polimeru St-DVB 0,25, z którego dodatek TEVS (0,25M) został odmyty. Ta charakterystyczna cecha strukturalna okazała się mieć kluczowe znaczenie dla zdolności sorpcyjnej opisywanych materiałów.

Rys. 7. przedstawia krzywe odzysku uzyskane w procesie zateżnienia i elucji roztworów fenoli. Z powodu wysokich wartości powierzchni właściwych badane polimery hybrydowe wykazywały dwukrotnie wyższe odzyski dla wszystkich związków testowych w porównaniu do referencyjnego St-DVB zsyntezowanego bez dodatku TEVS (S_{BET} 230 m²/g). Analiza wyników zdolności sorpcyjnej i krzywych rozrzutu wielkości

porów materiałów hybrydowych przed i po usunięciu substancji matrycowej (TEVS) doprowadziła do wniosku, że struktura porowata wygenerowana przez TEVS bierze czynny udział w procesie retencji badanych fenoli. Świadczą o tym wyższe wartości objętości przebiccia (pojemności sorpcyjnej) uzyskane dla polimerów po usunięciu TEVS.



Rys. 7. Krzywe odzysku fenoli dla kopolimerów hybrydowych (od góry) St-DVB z 0,25 TEVS, po usunięciu TEVS - St-DVB 0,25 i referencyjnego St-DVB (synteza bez TEVS)

Przykładowo dla hybrydowego polimeru St-DVB z 0,25M dodatkiem TEVS (St-DVB-TEVS 0,25) objętość przebiccia dla 2,4,6-TCHF wynosiła 500ml, podczas gdy dla tego samego polimeru po usunięciu substancji matrycowej (St-DVB 0,25) jej wartość wzrosła do 800ml. A zatem, odblokowanie części struktury porowatej przyczyniło się do udostępnienia nowej przestrzeni aktywnej dla procesu sorpcji.

Obserwacja, że pory o średnicach w zakresie do 40 Å biorą czynny udział w procesie sorpcji, jest zbieżna z wynikami otrzymanymi wcześniej dla sorpcji fenoli na materiałach węglowych.

W kolejnej pracy **H 12** dotyczącej chemicznej modyfikacji porowatych polimerów zanalizowałam właściwości fizykochemiczne i zdolności sorpcyjne materiałów, otrzymanych przez wprowadzenie do sieci polimerowej grup funkcyjnych o charakterze zasadowym. Wyjściowy porowaty kopolimer BES.DM-GMA zsyntezowany w wyniku reakcji (bis[4-(2- hydroksy-3-metakryloyloksypropoksy)fenylo]sulfidu (BES.DM) z metakrylanem glicydyłu (GMA) z racji posiadanych wiązań estrowych i hydroksylowych cechował się polarną strukturą, zaś dzięki obecności pierścieni epoksydowych zachował reaktywność chemiczną. Proces modyfikacji został przeprowadzony dwustopniowo z wykorzystaniem ugrupowań oksiranowych. Pierwszy etap polegał na otwarciu pierścienia epoksydowego i addycji aminy (TETA, BDA, DETA) do struktury polimeru. Natomiast w drugiej fazie do pierwszorzędowych grup aminowych został przyłączony anion wodorowęglanowy. W efekcie uzyskane zostały sorbenty o zróżnicowanym charakterze kwasowo-zasadowym, których budowa i właściwości chemiczne zostały potwierdzone analizą elementarną i FTIR oraz badaniami zdolności jonowymiennej.

Charakter chemiczny takich wielofunkcyjnych i zróżnicowanych pod względem budowy polimerów ujawnia się w pełni dopiero po umieszczeniu ich w roztworze wodnym. Zarówno grupy aminowe, jak i wodorowęglanowe polimeru oddziałują z rozpuszczalnikiem przesuwając stan równowagi jego dysocjacji odpowiednio w kierunku wyższego lub niższego pH. Fakt ten ma kluczowe znaczenie dla procesu adsorpcji, wpływając na równowagi kwasowo-zasadowe pozostałych składników roztworu, w tym także zdolnych do dysocjacji adsorbatów jak np. fenole.

Ocena właściwości sorpcyjnych badanych materiałów pokazała, że pomimo niezbyt silnie rozwiniętych powierzchni są one zdolne do odwracalnej retencji fenoli, a wprowadzone grupy funkcyjne wywierają istotny wpływ na ten proces.

Przebieg krzywych przebiccia uzyskanych dla adsorpcji badanych fenoli na polimerze wyjściowym (BES.DM-GMA) był typowy dla materiałów o polarnej powierzchni

i wynikał z różnic w rozpuszczalności tych związków w wodzie oraz ich zdolności do dysocjacji.

Po modyfikacji powierzchni polimeru aminą (BES.DM-GMA-TETA) zdolność sorpcyjna drastycznie pogorszyła się. Obserwowane zjawisko było efektem dwóch wspólnie działających czynników, a mianowicie zmniejszenia powierzchni właściwej (o ok. 30%) i obecności aminowych grup funkcyjnych.

Przyłączenie stosunkowo długich łańcuchów trietylenotetraaminy (TETA) mogło spowodować zablokowanie części struktury porowatej, co skutkowało wyłączeniem ich z procesu sorpcji. Z kolei, zasadowy charakter tych ugrupowań sprzyjał dysocjacji rozpuszczonych w wodzie fenoli, prowadząc do obniżenia wydajności adsorpcji.

W związku z powyższym zmianie uległy także siły oddziaływania di- i trichlorofenolu (DCHF i TCHF) z powierzchnią polimeru, ujawniając silną konkurencję tych adsorbatów o centra aktywne zarówno pomiędzy sobą jak i rozpuszczalnikiem.

Po wprowadzeniu grup wodorowęglanowych zdolność sorpcyjna polimeru poprawiła się. Było to przede wszystkim związane ze wzrostem powierzchni właściwej tych polimerów o około 30% w porównaniu do polimeru wyjściowego. Dodatkowo wskutek zobojętnienia części grup aminowych, powierzchnia adsorbentów stała się mniej zasadowa. Dzięki temu stan równowagi dysocjacji w roztworze przesunął się w kierunku form niezjonizowanych, co korzystnie wpłynęło na oddziaływanie adsorbatów, a szczególnie 2,4-dichlorofenolu, z badanymi polimerami. Związek ten wykazywał znacznie silniejsze powinowactwo do powierzchni analizowanych polimerów niż pozostałe fenole. W badanym zakresie objętości próbek jego odzyski utrzymywały się na poziomie około 90%, a przebiecie nastąpiło dopiero przy objętości 1000ml.

Wieloletnie doświadczenie wynikające z pracy nad badaniem procesu sorpcji związków fenolowych na różnego typu adsorbentach zostało dostrzeżone i zostałam zaproszona do napisania rozdziału w książce p.t. "Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications".

W rozdziale p.t. "Chemical structure of phenols and its consequence for sorption processes" [HR 1], uwzględniając obecny stan wiedzy znany z licznych artykułów naukowych, dokonałam przeglądu czynników i mechanizmów wpływających na proces adsorpcji związków fenolowych na różnego rodzaju sorbentach. W pracy zamieściłam także szereg spostrzeżeń i wniosków wynikających z prowadzonych badań własnych.

Przegląd ten rozpoczęłam od opisu budowy chemicznej fenolu - najprostszego przedstawiciela tej grupy związków. Na jej podstawie wyjaśniłam wybrane właściwości fizyczne i chemiczne tego związku jak np. rozpuszczalność w wodzie czy kwasowy

charakter. Następnie dokonałam porównania właściwości fenolu z innymi przedstawicielami tej grupy związków, uwzględniając liczbę, rodzaj, położenie i charakter chemiczny podstawników oraz wskazując konsekwencje obecności podstawnika na zmianę właściwości związku.

Ponieważ proces sorpcji zachodzi w układzie adsorbent – adsorbat krótko scharakteryzowałam najpopularniejsze grupy sorbentów (polimery, węgle, chemicznie modyfikowane żele krzemionkowe), co stało się bazą dla opisu oddziaływań pomiędzy adsorbentem i adsorbentem.

W opisie uwzględniłam zarówno właściwości fizykochemiczne adsorbentu (struktura porowata, chemia powierzchni) jak i adsorbentu (wielkość cząsteczki, obecność innych cząsteczek, które współzawodniczą o miejsca aktywne, jak również stężenie i czas oddziaływania).

Układ adsorbent – adsorbat nie jest jednak wyizolowanym elementem lecz stanowi fragment większej całości jaką jest środowisko, w którym się znajduje. Dlatego istotne było także uwzględnienie pozostałych składników układu, których rola w procesie sorpcji jest nie do przecenienia, wśród nich uwzględnione zostały: rozpuszczalnik jako środowisko zachodzenia procesu, obecność elektrolitów, pH, temperatura, warunki tlenowe lub brak obecności tlenu.

Ogromna złożoność procesu sorpcji związków fenolowych i różnorodność czynników mających na niego wpływ, powodują że pomimo licznych badań naukowych prowadzonych na tym polu od wielu lat, ogólny mechanizm procesu nadal nie został w pełni poznany i wyjaśniony. Stąd temat ten wciąż jeszcze pozostaje niewyczerpany i interesujący zarówno ze względów poznawczych dla badających go naukowców jak i dla praktyków, którzy skupiają się na zwiększeniu jego szeroko pojętej efektywności, przy minimalizacji kosztów.

Podsumowanie

W zaprezentowanym cyklu prac przedstawiona została charakterystyka syntetycznych adsorbentów polimerowych i węglowych. Zasadniczym procesem kształtującym właściwości fizykochemiczne przedstawionych materiałów był sposób ich syntezy. Zarówno polimeryzacja, jak i wszelkie modyfikacje chemiczne lub/i termiczne powodowały w strukturze materiału określone zmiany, które z kolei determinowały jego zdolności sorpcyjne.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki doprowadziły do szeregu ciekawych spostrzeżeń i wniosków, z których najistotniejsze stanowią podsumowanie mojego osiągnięcia:

- ✓ Synteza nowych porowatych materiałów poliimidowych i węglowych wg samodzielnie opracowanej metody (impregnacji solami). [H1, H8, HP 1]
- ✓ Otrzymanie adsorbentów węglowych posiadających właściwości magnetyczne. [H8, HP 1]
- ✓ Potwierdzenie struktury chemicznej syntezowanych produktów przejściowych i finalnych oraz kontrola przebiegu reakcji modyfikacji. [H9, H10]
- ✓ Określenie wpływu doboru monomeru funkcyjnego i sieciującego na właściwości fizykochemiczne i termiczne finalnego adsorbentu polimerowego. [H4, H6]
- ✓ Analiza właściwości węgla otrzymanych różnymi metodami:
 - klasyczna karbonizacja z aktywacją fizyczną i chemiczną [H1, H2, H9]
 - twardego odwzorowania [H3, H7]
 - impregnacji solami [H8, HP]

wraz z wyjaśnieniem wpływu różnych czynników na właściwości produktu finalnego tym:

- zbadanie wpływu składu kopolimeru wyjściowego na strukturę uzyskanego z niego węgla aktywnego [H2, H5]
- ocena wzajemnego oddziaływania prekursor węglowy – aktywator chemiczny powierzchni (kwas, sól impregnująca) w czasie procesu karbonizacji [H1-2, H5, H7- H9, HP 1]
- określenie zmian chemicznych zachodzących na powierzchni węgla w czasie procesu aktywacji fizycznej (parą wodną) i opisanie ich roli w procesie adsorpcji fenoli [H1]
- ✓ Charakterystyka adsorbentów polimerowych modyfikowanych chemicznie i zawierających komponenty naturalne. [H10-12]
- ✓ Zbadanie procesu termicznego rozkładu polimerów St-DVB i BPA.DA-St zawierających naturalne komponenty w postaci ligniny lub jej pochodnych wraz z wyjaśnieniem etapów przebiegu tego procesu. [H13]
- ✓ Przeprowadzenie badań nad sorpcją związków fenolowych z ich wieloskładnikowych roztworów, z uwzględnieniem odwracalności procesu dla przedstawionych w cyklu publikacji adsorbentów polimerowych i węglowych oraz określenie ich przydatności w technice SPE. [H3-4, H11-12]

- ✓ Powiązanie właściwości chemicznych i strukturalnych badanych adsorbentów z ich zdolnością sorpcyjną względem fenolu i jego chlorowych pochodnych, biorąc pod uwagę:
 - budowę chemiczną związaną z obecnością powierzchniowych grup funkcyjnych o różnym charakterze chemicznym, wpływających na polarność adsorbentu i stan równowagi procesu dysocjacji w roztworze; [H1, H6]
 - ukształtowanie struktury porowatej (pole powierzchni właściwej, rozrzuty wielkości porów względem ich rozmiarów i kształt porów), a zwłaszcza obecność porów o szerokości do 40Å. [H3, H11]
- ✓ Porównanie właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych adsorbentów modyfikowanych i ich prekursorów oraz określenie zmian wprowadzonych przez proces modyfikacji. [H1, H10-12]

Literatura:

- [1] World Health Organization. International Standards for Drinking Water, Geneva, 1963, p. 40.
- [2] M Fielding, D. Barcelo, A. Helweg, S. Galassi, L. Tortensson, P. van Zoonen, R. Wolter, A Angeletti, Pesticides in ground and Drinking water, Water Pollution Research Report No 27 Commission of the European Communities, Brussels, 1992.
- [3] Drinking Water Directive 80/778/EEC, Commission of the European Communities, Brussels, 1980
- [4] EEC Drinking Water Guideline 80/779/EEC, EEC No.L229/ 11-29, 1980.
- [5] L.H. Keith, W.A. Telliard, *Environ. Sci. Technol.* 1979, **13**, 416.
- [6] J.K. Fawell, S. Hunt, Environmental Toxicology: Organic Pollutants, Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1988, 398.
- [7] Rozp. Ministra Zdrowia z 18 kwietnia 2003r. ws. szczególnych warunków sanitarnych oraz wymagań w zakresie przestrzegania higieny w procesie produkcji lub obrocie naturalnymi wodami mineralnymi i naturalnymi wodami źródłanymi, Dz. U. 2003 nr 89 poz. 842.
- [8] Rozp. Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002r. ws. wymagań dotyczących jakości wody do spożycia przez ludzi, Dz. U. 2002 nr 203 poz. 1718.
- [9] Rozp. Ministra Środowiska z 27 listopada 2002r. ws. wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrywania ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, Dz. U. 2002 nr 204 poz. 1728.
- [10] Rozp. Ministra Środowiska z 29 listopada 2002r. ws. warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz. U. 2002 nr 212 poz. 1799.
- [11] Rozp. Ministra Zdrowia z 16 października 2002r. ws. wymagań jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach, Dz. U. 2002 nr 183 poz. 1530.
- [12] J. Michałowicz, W. Duda *Polish J Environ Stud.* 2007, **16**, 347.
- [13] R. Muller, F. Lingens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 779.
- [14] L.B.M. Ellis, C.D. Hersberger, L.P. Wackett, *Nucleic Acids Res.* 1999, **27**, 373.
- [15] Praca zbiorowa pod red. J. Namieśnika, W. Chrzanowskiego, P. Szpinek, „Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym” wyd. CEEAM, Gdańsk 2003.
- [16] N. K. J. Simpson, Solid-phase extraction: principles, techniques and applications, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [17] M. C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1999, **856**, 3.
- [18] M. Maciejewska *J Therm Anal Cal*, 2015, **121**, 1333.
- [19] L.Y. Xu, Z.G. Shi, Y.Q. Feng, *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **115**, 618.
- [20] M.T. Gokmen, F.E. Du Prez, *Prog Polym Sci.* 2012, **37**, 365.
- [21] M. Inagaki, K.C. Park, M. Endo, *New Carbon Mater*, 2010, **25**, 409.
- [22] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawiaślak, K. Jedynak, *Ochr Środowiska*, 2009, **31**, 17.
- [23] H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, *Carbon*, 1996, **34**, 201.
- [24] Y. Sazanov, A. Gribanov, V. Lysenko, *Fibre Chem*, 2008, **40**, 53.

- [25] M.S. Butt, Z. Akhtar, M. Zafar-uz-Zaman, A. Munir, *Eur Polym J*, 2005, **41**, 1638.
- [26] T. Takeichi, Y. Endo, *J Appl Polym Sci*, 1998, **68**, 1613.
- [27] A. Gribanov, Y. Sazanov, *Fibre Chem*, 2007, **39**, 26.
- [28] B. Gawdzik, M. Sobiesiak, *Appl Surf Sci*, 2003, **214**, 52.
- [29] M. Beneš, D. Horák, F. Švec, *J. Sep. Sci.* 2005, **28**, 1855.
- [30] M. Maciejewska, D. Kołodyńska, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149-150, 43.
- [31] Y. Li, Y. Fan, J. Ma, *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **73**, 163.
- [32] Y. Li, Y. Fan, J. Ma, *React Funct Polym.*, 2001, **50**, 57.
- [33] G.F. Levchik, K. Si, S.V. Levchik, G. Camino, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **65**, 395.
- [34] D.D. Jiang, Q. Yao, M.A. McKinney, C.A. Wilkie, *Polym Degrad Stab*, 1999, **63**, 423.
- [35] M. Sobiesiak „Zastosowanie spektroskopii FTIR i Ramana w badaniach struktury chemicznej adsorbentów węglowych otrzymanych metodą templatową.”, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” pod red. prof. dr hab. Z. Hubickiego, ISBN: 978-83-227-3050-8, wyd. Wyd. Chemii UMCS, Lublin, 2010 str. 328.
- [36] Y. Kawabuchi, S. Kawano, I. Mochida, *Carbon*, 1996, **34**, 711.
- [37] Y. Kawabuchi, H. Oka, S. Kawano, I. Mochida, N. Yoshizawa, *Carbon*, 1998, **36**, 377.
- [38] C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon*, 2000, **38**, 1995.
- [39] R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Tomaszewski, V. M. Gun'ko, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **263**, 533.
- [40] Shen W, Guo Q, Zhang Y, Liu Y, Zheng J, Cheng J, et al. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2006, **273**, 147.
- [41] T. Szabo, E. Tombacz, E. Illes, I. Dekany, *Carbon*, 2006, **44**, 537.
- [42] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpaa, *Chem. Eng. J.*, 2013, **219**, 499.
- [43] M. Kočířík, J. Brych, J. Hradil, *Carbon*, 2001, **39**, 1919.
- [44] S. Ronka, A.W. Trochimczuk, *Carbon*, 2008, **46**, 1098.
- [45] H. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Harada, K. Miura, *Carbon*, 1999, **37**, 1455.
- [46] K. Miura, *J Ind Eng Chem*, 2005, **11**, 797.
- [47] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2008, **82**, 170.
- [48] J. Li, B. Li, X. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **78**, 279.
- [49] D. Shen, J. Hu, R. Xiao, H. Zhang, S. Li, S. Gu, *Bioresour. Technol.*, 2013, **130**, 449.
- [50] F. Kifani-Sahban, A. Kifani, L. Belkbir, A. Zoulalian, J. Arauzo, T. Cardero, *Thermochim. Acta*, 1997, **298**, 199.
- [51] R.K Sharma, J.B Wooten, V.L Baliga, X. Lin, W. G. Chan, M.R Hajaligol, *Fuel* 2004, **83**, 1469.
- [52] C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **66**, 301.
- [53] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- [54] A.V. Neimark, K.S.W. Sing, M. Thommes, Surface area and porosity, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, (Chapter 3.1.1).
- [55] M. Thommes, *Chemie Ing Tech*, 2010, **82**, 1059.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Mój dorobek naukowo-badawczy obejmuje łącznie 35 publikacji, do których należą: 1 patent, 1 monografia, 24 artykuły naukowe wykazane w bazie *Journal Citation Reports* (JCR) i 9 prac w czasopismach naukowych o zasięgu krajowym lub międzynarodowym bez określonego *impact factor*. Wyniki samodzielnych i zespołowych badań naukowych wielokrotnie prezentowałam podczas konferencji krajowych i zagranicznych w formie wystąpień ustnych (10 osobiście i 5 jako współautor) i posterów (57). Wygłosiłam również wykład na zaproszenie p.t. "Nanostructured carbons obtained by carbonization of porous polymers impregnated by salts" dla pracowników Instytutu Sorpcji i Problemów Endoekologii, w Narodowej Akademii Nauk na Ukrainie (28 XI 2012).

Opisana wyżej aktywność naukowa obejmuje nie tylko całość prac dotyczących badań nad sorbentami polimerowymi i węglowymi z uwzględnieniem dokonań przedstawionych w cyklu habilitacyjnym, ale również badania prowadzone w odrębnej tematyce, związane z potwierdzeniem budowy chemicznej i charakterystyką właściwości termicznych:

- polimerów fotoluminescencyjnych na bazie 2,7-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypoksy)naftalenu (2,7-NAF.DM), dla których zbadałam różnice strukturalne, wykazałam zależność stabilności termicznej polimerów od ich składu chemicznego i oceniłam wpływ poszczególnych elementów strukturalnych na przebieg procesu termodestrukcji. Badania te przeprowadziłam we współpracy z dr hab. Beatą Podkościelną.

- biodegradowalnych polimerów hybrydowych zawierających naturalne składniki w postaci akrylowych i metakrylowych pochodnych glukozy i galaktozy. Moim celem w tych badaniach było ocenienie założonego przebiegu syntezy homopolimerów i kopolimerów blokowych poli(metakrylanu metylu) i poli(metakrylanu metylu-N-winylopirolidonu) z dodatkiem 10-30% chemicznie modyfikowanego monosacharydu oraz analiza właściwości termicznych nowo otrzymanych materiałów. Temat ten był realizowany w ramach uczestnictwa w 7PR UE (Marie Curie Actions) *Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials* (NANOBIOMAT), PIRSES-GA-2013-612484, 2014-2017, we współpracy z prof. dr hab. Barbarą Gawdzik i mgr Izabelą Bukowską-Śluz z mojego macierzystego Zakładu oraz prof. Vladimirem Bershteinem i dr Pawłem Yakushevem z Instytutu Ioffe, Rosyjskiej Akademii Nauk w St.-Petersburgu, gdzie odbyłam także 4-tygodniowy staż naukowy (20 X-20 XI 2014).

W czasie realizacji międzynarodowych projektów i programów naukowych jak np. Grant NATO, Marie Curie Actions w 7PR (Compositum, Nanobiomat) i COST Action FP1105 (WoodCellNet) nawiązałam wieloletnią współpracę *prof. Alexandrem M. Puziyem* i *dr Olga I. Poddubnaya* (Institute of Sorption and Problems of Endoecology, Naumov St 13, 03164 Kiev, Ukraine), wyżej wspomnianymi *prof. Vladimirem Bershteinem* i *dr Pawłem Yakushevem* oraz *dr Oleną Sevastyanovą* (Fibre and Polymer Technology/Wood Chemistry and Pulp Technology KTH-Teknikringen 56-58, SE-100 44 Stockholm, Sweden). Od lat ściśle współpracuję z pracownikami Zakładu Chemii Polimerów UMCS w kolejności alfabetycznej: *dr A. Bartnickim*, *mgr I. Bukowską-Śluz*, *prof. dr hab. B. Gawdzik*, *dr M. Grochowicz*, *dr hab M. Maciejewską*, *dr J. Osypiuk-Tomasik*, *mgr J. Nowak*, *dr hab. M. Podgórskim*, *dr hab. B. Podkościelną*, *dr Ł. Szajneckim*.

Ponadto współpracuję z podmiotami gospodarczymi w zakresie wykonywania badań i ekspertyz dostarczanych próbek surowców polimerowych i węglowych oraz gotowych produktów

- od maja 2004 r. do chwili obecnej, jestem wykonawcą umowy pomiędzy *WSK PZL Świdnik S.A.* a UMCS dotyczącej realizacji zleceń na „Analizę chromatograficzną próbek prepregów węglowych, grafitowych, aramidowych i klejów w błonie, wg metody STA 110-K-0026 met. 2021 wraz z analizą i opracowaniem uzyskanych wyników,
- od czerwca do grudnia 2013 r. uczestniczyłam w realizacji zadania „Analiza różnych metod przygotowania materiału węglowego przed procesem spalania. Badanie zmian w strukturze ziarna węgla pod wpływem zastosowanych metod suszenia. Badania środków do czyszczenia i pielęgnacji kostki brukowej. Badania środków na bazie polimerów stosowanych w produkcji kostki brukowej” zleconego przez *SMF Poland Sp. z o.o.*
- od czerwca 2017 roku wykonuję badania kwalifikacyjne regranulatów polimerowych z wykorzystaniem metody DSC zlecone przez *AKPOL*.

Moje obowiązki dydaktyczne obejmują przygotowanie materiałów i prowadzenie:

- wykładu i zajęć laboratoryjnych z *Analizy polimerów* dla specjalizantów Analityki chemicznej i Chemii kryminalistycznej,
- wykładu o materiałach węglowych dla studentów Wydziału Fizyki
- ćwiczeń laboratoryjnych z chemii organicznej i chemii polimerów dla studentów na kierunkach Chemia oraz Biologia i Biotechnologia.

- seminariów specjalizacyjnych i pracowni dyplomowych i magisterskich dla studentów na kierunkach Chemia oraz Ochrona środowiska

Ponadto byłam promotorem pięciu prac dyplomowych i dwóch magisterskich.

Niezależnie od licznych obowiązków służbowych podejmuję także działania na polu organizacyjnym i społecznym. Jako przedstawiciel asystentów, adiunktów i st. wykładowców byłam członkiem Rady Wydziału Chemii UMCS w kadencji 2012-2016.

Od 2016 roku należę do Polskiego Towarzystwa Kalorymetrii i Analizy Termicznej im. W. Świątosławskiego.

Byłam recenzentem artykułów naukowych na zaproszenie znanych wydawnictw czasopism specjalistycznych takich jak np.: Adsorption (1), Adsorption Science and Technology (4), Carbon (3), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (1), Key Engineering Materials (1), Nanoscale Research Letters (1), Separation Science and Technology (1).

Staram się promować i popularyzować nauki ścisłe, w związku z tym:

- od 2009r. odpowiadam za organizowanie i realizację prezentacji i promocji Zakładu Chemii Polimerów w czasie *Drzwi Otwartych na Wydziale Chemii UMCS*,
- w 2012r. byłam uczestniczką „*Kampanii promocyjnej na rzecz kierunków matematycznych, przyrodniczych i technicznych*”,
- od 2012 roku organizuję i realizację tematyczne warsztaty *chemiczne* dla uczniów Szkół Podstawowych Lublinie (SP nr 50 i 52) i w województwie lubelskim (PSP w Borzechowie, SP w Kłodnicy Dolnej, ZS w Krasieninie).

Chętnie poszerzam swoją wiedzę i doskonałą umiejętności poprzez udział w kursach i szkoleniach zarówno z dziedziny chemii jak i nauk społecznych.

W przyszłości zamierzam nadal rozwijać swoje zainteresowania naukowe związane z badaniem właściwości nowoczesnych materiałów polimerowych i węglowych, a także kontynuować badania nad przebiegiem procesu sorpcji związków fenolowych z mieszanin wieloskładnikowych, planuję też poszerzyć spektrum prowadzonych badań o nowe zastosowania praktyczne w technikach separacyjnych i katalizie.

Chcę również podtrzymać nawiązane kontakty naukowe i współpracę w zakresie syntezy, modyfikacji i charakterystyki nowych materiałów.

Magdalena Sobiech