



Politechnika Wroclawska

Dr inż. Joanna Magdalena Wolska
e-mail: joanna.wolska@pwr.edu.pl
Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny
Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych

AUTOREFERAT

w języku polskim

**Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania
habilitacyjnego**

Wroclaw 2019

1. Informacje podstawowe o kandydatce

1.1. Dane osobowe

Imię i nazwisko **Joanna Magdalena Wolska**

1.2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne

- Magister inżynier** **VII. 2003 r.**, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, kierunek Technologia Chemiczna, specjalność Chemia i Technologia Polimerów,
Tytuł pracy magisterskiej: „*Nitrowanie i aminowanie polisulfonu*”
Opiekun pracy magisterskiej Dr inż. Gryzelda Poźniak.
- Doktor inżynier** **VII. 2008 r.**, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych, dziedzina **Nauki Techniczne**, dyscyplina: **Technologia Chemiczna**,
Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Membranowe metody otrzymywania funkcjonalnych mikrosfer polimerowych*”.
Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. inż. Marek Bryjak.

1.3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01.X.2010-obecnie Adiunkt naukowo-dydaktyczny w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych, **Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska.**
- 01.X.2008-30.IX.2010 Asystent naukowo-dydaktyczny w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych, **Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska.**

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

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Polimery biomimetyczne w procesach separacyjnych”

2.2. Wykaz publikacji

K- autor korespondencyjny, IF - współczynnik oddziaływania zgodnie z rokiem opublikowania, MNiSW – liczba punktów MNiSW za publikację

- H1.** J. Wolska^K, M. Bryjak, “*Sorption of phthalates on molecularly imprinted polymers*”, Separation Science and Technology, 47 (2012) 1316-1321.
MNiSW: 25, Lista filadelfijska: tak, IF: 01,164
- H2.** J. Wolska^K, M. Bryjak, “*Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Molecularly Imprinted Polymers*”, Separation Science and Technology, 49 (11) (2014) 1643-1653.
MNiSW: 25, Lista filadelfijska: tak, IF: 01,171
- H3.** K. Smolińska-Kempisty^K, M. Bryjak, J. Wolska, W. Kujawski, “*pH-sensitive membranes for lithium separation*”, Material Chemistry and Physics, 148 (3) (2014) 548-553.
MNiSW: 35, Lista filadelfijska: tak, IF: 02,259
- H4.** J. Wolska^K, K. Smolińska-Kempisty, M. Bryjak, W. Kujawski, “*Polypropylene membranes with the double sensitivity effect*”, Journal of Applied Polymer Science, 132 (14) (2015) 41763-41772.
MNiSW: 25, Lista filadelfijska: tak, IF: 01,866
- H5.** J. Wolska^K, “*Thermoresponsive molecularly imprinted polymer for rapid sorption and desorption of diethyl phthalate*”, Separation Science and Technology, 51 (2016) 2547–2553.
MNiSW: 25, Lista filadelfijska: tak, IF: 01,106
- H6.** J. Wolska^K, K. Smolińska-Kempisty, “*Polypropylene prefilters with surface imprinted layers*”, Separation and Purification Technology, 174 (2017) 89-96.
MNiSW: 40, Lista filadelfijska: tak, IF: 03,927
- H7.** J. Wolska^K, M. Kujawska, P. Cyganowski, “*pH-responsive molecularly imprinted polymers for sorption and rapid desorption of dibutyl phthalate*” Separation Science and Technology, 53 (7) (2018) 1076-1087.
MNiSW: 25, Lista filadelfijska: tak, IF: 01,200
- H8.** J. Wolska^K, P. Cyganowski, T. Koźlecki, “*Fine polymer imprinted layers for monitoring bisphenol A in aqueous solutions*”, Separation Science and Technology, 53 (2) (2018) 206-218.

MNiSW: 25, *Lista filadelfijska*: tak, IF: 01,200

Monografia (rozdział w książce)

- H9.** J. Wolska^K, M. Bryjak, “*Molecularly Imprinted Polymers for Water Polishing*”, *Advanced Separations by Specialized Sorbents*, Ed. by Ecaterina Stela Dragan, Chromatographic Science Series Volume 108, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2015, chapter 8, 195-208.

Sumarycznie: MNiSW_[H1-H9] = 225, IF_[H1-H9] = 13,893

Oświadczenia wszystkich współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie poszczególnych prac znajdują się w **Załączniku 5**.

Impact factor (IF) podany jest dla roku opublikowania w przypadku roku publikacji 2018 podana została ostatnia dostępna wartość IF.

2.3. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z możliwością ich ewentualnego wykorzystania

Tematem cyklu prac naukowych [H1-H9] będących podstawą wniosku habilitacyjnego jest:

„Polimery biomimetyczne w procesach separacyjnych”

WYKAZ SKRÓTÓW

AAC	kwasy akrylowe
AIBN	azobisisobutyronitryl
BPA	bisfenol A
DEGMEM	eter metylometakrylowy glikolu dietylowego
DEP	ftalan dietylu
DBP	ftalanu dibutyłu
DMP	ftalan dimetylu
DVB	diwinylobenzen
EGDMA	dimetakrylan glikolu etylenowego
LCST	dolna krytyczna temperatura rozpuszczalności
MAAc	kwasy metakrylowe
MMA	metakrylan metylu
MIP	molekularnie wdrukowany polimer
NIP	polimer nieposiadający w swej strukturze odcisku molekularnego
NIPAM	N-izopropylakrylamid
PAAc	poli(kwasy akrylowe)
P(AAc-co-DEGMEM)	kopolimer kwasu akrylowego z eterem metylometakrylowym glikolu dietylowego

PMAAc	poli(kwas metakrylowy)
PNIPAM	poli(N-izopropylakrylamid)
PET	poli(tereftalan etylenu)
PP	polipropylen
PVC	poli(chlorek winylu)
SPAN	współczynnik niejednorodności wielkości ziaren polimerowych, wyznaczany podczas pomiarów prowadzonych za pomocą aparatu Mastersizer
SP	<i>inteligentny</i> polimer, <i>smart</i> polimer
SPE	ekstrakcja do fazy stałej

PRZEDMOWA

Przedstawiony cykl 8 jednotematycznych publikacji naukowych i 1 rozdziału w książce z zakresu inżynierii chemicznej dotyczy otrzymania materiałów polimerowych, które naśladując naturalnie istniejące struktury, m. in. przeciwciała, antygeny czy błony komórkowe i ich unikalne właściwości, mogą z powodzeniem być wykorzystane w procesach separacyjnych. Wyniki badań eksperymentalnych, które prowadzone były po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, zostały opublikowane w ośmiu recenzowanych artykułach w czasopiśmie znajdującym się na tzw. *liście filadelfijskiej*. Doświadczenie zdobyte w ramach prowadzenia wspomnianych badań, wykorzystano do opracowania rozdziału [H9], w książce poświęconej tematyce specyficznych sorbentów, stanowiącego przegląd aktualnej wiedzy na temat polimerów molekularnie wdrukowanych.

WSTĘP

Natura od zawsze inspirowała ludzkość. Zjawiska i indywidua chemiczne w niej występujące, intrygując i fascynując naukowców od niepamiętnych czasów, motywują do podejmowania coraz to nowych działań. Dotyczy to różnych dziedzin nauki, począwszy od architektury przez mechanikę, chemię, farmację, czy medycynę. Natura stanowi pewnego rodzaju wzorzec, często niedościgniony, którego naśladowanie jest jednak możliwe poprzez projektowanie i syntezę struktur syntetycznych. Uzyskiwane materiały mogą być wykorzystywane do różnych celów, poprawiając jakość życia i usprawniając istniejące technologie.

Dział nauki zajmujący się wytwarzaniem struktur przypominających układy naturalnie występujące w otaczającym nas świecie nazywany jest ogólnie „*biomimetyką*” (*gr. bios* – życie, *mimesis* – naśladować). Termin ten po raz pierwszy użył Otto Schmitt w 1957 roku [1]. **Inspiracją dla badaczy są nie tylko formy biologiczne, ale także występujące w naturze procesy.** Przykładem opracowywania nowych materiałów naśladujących naturę jest projektowanie nowoczesnych sensorów, które posiadałyby selektywność porównywalną do tej, którą wykazują ich naturalnie występujące analogi. Jest to możliwe poprzez dobór odpowiedniego materiału [2]. Doskonałym narzędziem do uzyskiwania tego typu struktur są wszelkiego rodzaju materiały polimerowe. Oprócz ogólnie dostępnych, otaczających nas

polimerów wielkotonażowych, dynamicznie rozwija się dziedzina polimerów specjalnych, małotonażowych, które wykorzystywane są do wyselekcjonowanych, specyficznych zadań, ze względu na swoje unikalne cechy. Ostatnimi laty dąży się do otrzymania makromolekuł o ściśle określonych właściwościach, o zdefiniowanej strukturze molekularnej, co więcej mającej swoje odpowiedniki w naturze. Przykładem takiego rodzaju polimerów są polimery z odciskiem molekularnym (ang. *Molecularly Imprinted Polymers*, MIPs), znane również jako polimery wdrukowywane molekularnie. Interesującą grupą są także polimery wrażliwe na różnego rodzaju bodźce środowiska zewnętrznego (ang. *Stimuli Responsive Polymers*), zwane polimerami „inteligentnymi” (ang. *Smart Polymers*, SPs). Głównym powodem zwiększającego się zainteresowania tą grupą inspirowanych naturą polimerów jest możliwość otrzymania materiałów **specyficznych, biomimetycznych**, w różnej postaci fizycznej (cząstek, ziaren, membran, warstw), o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych. Właściwości otrzymanych materiałów, które decydują o ich późniejszym wykorzystaniu, wynikają głównie z odpowiedniego doboru substancji wyjściowych (monomerów, środków sieciujących, poroforów), a także od techniki ich wytwarzania.

Prace badawcze, będące podstawą wniosku habilitacyjnego, wpisują się w nurt otrzymywania materiałów w jak największym stopniu odpowiadającym konkretnym oczekiwaniom i zastosowaniom, w kierunku materiałów specyficznych o ściśle określonej strukturze i właściwościach, mogących z powodzeniem zastępować lub naśladować naturalnie istniejące struktury, czy też procesy. Celem opisywanych w niniejszej rozprawie badań było otrzymanie syntetycznych polimerów w różnej formie fizycznej (tj. polimery blokowe, suspensyjne, w formie cienkich warstw na powierzchni membran, czy też ziaren). Materiały te spełniałyby funkcje naturalnie istniejących indywidualów, np. antygenów. Dodatkowo, badania te miały wykazać, że otrzymane układy polimerowe potrafią naśladować struktury naturalne i mogą być wykorzystane w wielu dziedzinach.

W ramach prac prowadziłam szereg badań dotyczących syntezy, charakterystyki i zastosowania polimerów z odciskami molekularnymi. Ich celem było wybranie najlepszej techniki otrzymania MIP i określenie możliwości ich zastosowania jako specyficznych sorbentów. Materiały przygotowane w ten sposób są niejako „szyte na miarę” i umożliwiają selektywne usuwanie wybranych substancji z roztworów wodnych, co pozwala wykorzystać je np. w procesach sorpcyjnych czy chromatografii. Coraz częściej stosuje się je również jako sensory do wykrywania obecności różnych substancji, często niebezpiecznych dla zdrowia. Przeprowadziłam także szereg badań dotyczących syntezy, charakterystyki i zastosowania materiałów posiadających cechy „inteligentnych polimerów”, wrażliwych na bodźce zewnętrzne, np. na zmianę pH. „Polimery inteligentne”, w przypadku naszczepiania ich na powierzchnię membran porowatych, mogą działać jak struktury *samoczyszczące, samokontrolujące, czy samoregulujące*. Podczas swoich kolejnych prac badawczych starałam się połączyć najlepsze cechy tych dwóch typów materiałów (MIP i SP), aby stworzyć *wielofunkcyjny* materiał, naśladowujący otaczające nas struktury świata naturalnego, posiadający selektywne właściwości sorpcyjne, które mogą być regulowane w wyniku działania bodźca zewnętrznego. Materiały te znalazły zastosowanie m.in. do usuwania, czy monitorowania

niebezpiecznych związków śladowo występujących w wodach różnego typu (wody rzek, wody głębinowe, wody odpadowe itd.).

Jako niekorzystny efekt rozwoju cywilizacyjnego obserwuje się zwiększenie stopnia zanieczyszczenia środowiska, m. in. pogorszenie stanu jakości wód, czego następstwem są deficyt wody pitnej i inne problemy związane z jej dostępnością. Zanieczyszczenia gromadzone w środowisku, w tym w wodzie, to często bardzo szkodliwe substancje, takie jak pestycydy, substancje wpływające na układ dokrewny (ksenohormony), antybiotyki, detergenty, metale ciężkie [H9]. Substancje te, mimo że występują często w bardzo małych stężeniach, są niebezpieczne dla organizmów żywych. Jednocześnie są one trudne do wykrycia i usunięcia. Z tego powodu coraz więcej wysiłku poświęca się opracowaniu metod monitorowania jakości wody oraz jej oczyszczania. To wszystko spowodowało, że w swoich badaniach postanowiłam poruszyć m.in. problem zanieczyszczeń wód ksenohormonami. Do tej grupy związków zaliczane są m.in. herbicydy, pestycydy, plastyfikatory, niektóre monomery, bisfenole, alkilofenole, chlorofenole, czy ftalany [3, 4]. Jest to niezwykle istotne zagadnienie, jako że związki te w sposób szkodliwy oddziałują na systemy dokrewne ludzi i zwierząt. W swoich pracach badawczych skupiłam się nad znalezieniem materiałów, które mogłyby być sensorami wrażliwymi na ftalany (ftalan dimetylu, ftalan dietylu, ftalan dibutyłu), czy bisfenol A. Zsyntetyzowałam polimery z odciskami molekularnymi, które posiadały w swej strukturze odcisnięte szablony wybranych ksenohormonów. Drugim z celów było otrzymanie *biomimetycznych* tworów, które mogłyby być zastosowane do pozyskiwania z wody cennych, śladowo w niej występujących związków (np. Li). W obu typach uzyskanych przeze mnie materiałów ważne było, aby w sposób jak najbardziej selektywny wykrywać, monitorować, czy usuwać dany związek z roztworów wodnych. W niniejszym autoreferacie omówiony został zaledwie wycinek badań naukowych, w trakcie których zsyntetyzowałam serie różnorodnych struktur, mających charakter materiałów *biomimetycznych*. Były to różne formy fizyczne polimerów posiadających odciski molekularne (polimery blokowe [H1, H2, H7, H5], polimery w postaci ziarnistej [H1, H2], polimery typu rdzeń-otoczka (ang. *core-shell*) [H8], czy membrany z naszczepionymi warstwami MIP [H6]).

Kolejną grupą otrzymywanych przeze mnie materiałów były polimery wykazujące wrażliwość na bodźce zewnętrzne, głównie w formie warstw naszczepionych na membranach [H3, H4]. Zajmowałam się również syntezą struktur łączących MIP-y z *inteligentnymi polimerami* [H5, H7]. Zagadnienia dotyczące przeglądu tematyki związanej z otrzymywaniem i charakteryzowaniem molekularnie wdrukowanych polimerów do oczyszczania wód przedstawiłam w rozdziale książki „*Advanced Separations by Specialized Sorbents*” [H9].

Polimery z odciskiem molekularnym

Technika molekularnego wdrukowywania bazuje na wytworzeniu nowoczesnych materiałów polimerowych, które w swej matrycy posiadają swoiste *wgłębienia* komplementarne z indywiduami, których użyto do ich wytworzenia. Struktury te powstają w wyniku kopolimeryzacji monomerów funkcjonalnych ze stosunkowo dużą ilością środka sieciującego. Proces prowadzi się w obecności cząsteczek wzorca. Następnie, po polimeryzacji, usuwa się związek tworzący odcisk, przez co w syntetyzowanej strukturze sieci polimerowej

powstają *wnęki* o rozmiarze, kształcie i ułożeniu grup funkcyjnych komplementarnymi do zastosowanego wzorca. Dzięki temu struktury te mogą ponownie selektywnie wiązać cząsteczki, które były odciskane w matrycy, z mieszaniny blisko spokrewnionych związków [5].

Za ojców molekularnie wdrukowanych polimerów (MIP) uważa się G. Wulffa [6] oraz K. Mosbacha [7], choć pierwsze doniesienia na temat materiałów posiadających w swych strukturach odciski molekularne pojawiły się już w latach 30. XX. wieku [8]. Pierwszymi materiałami posiadającymi swoiste *wnęki*, były żele krzemionkowe. Charakteryzowały się one jednak krótką stabilnością wdrukowanych szablonów, jak również ograniczoną liczbą możliwych substancji, które mogły być wdrukowywane [9]. Dopiero rozwój syntetycznych polimerów organicznych spowodował ponowne zainteresowanie się techniką otrzymywania tego rodzaju specjalnych materiałów.

Zarówno Wulff, jak i Mosbach mieli na celu otrzymanie sorbentów polimerowych z dużym powinowactwem do odciskanych substancji lub do ich analogów, jednak wykorzystane przez nich techniki tworzenia odcisków molekularnych zasadniczo się różniły. W przypadku Wulffa MIP-y otrzymywane były wykorzystując wiązania kowalencyjne między cząsteczkami monomeru, a cząsteczką wzorca, natomiast technika stosowana przez Mosbacha bazowała na niekowalencyjnych wiązaniach [5, 9]. Każda z tych metod posiada zarówno swoje zalety, jak i wady. W przypadku wdrukowywania kowalencyjnego ogromną zaletą jest większą homogeniczność, jak i lepsze odzwierciedlenie oraz specyficzność otrzymywanych odcisków, w porównaniu z niekowalencyjnym [5, 9]. Technika tą można jednak wdrukować ograniczoną liczbę substancji, ze względu na konieczność wykorzystania wiązań kowalencyjnych pomiędzy wzorcem a monomerem funkcyjnym, co nie zawsze jest możliwe [5, 9]. Z tymi problemami nie spotykamy się w przypadku wdrukowywania niekowalencyjnego, w którym podczas otrzymywania kompleksu pomiędzy wzorcem a monomerami funkcyjnymi w mieszaninie pre-polimeryzacyjnej wykorzystuje się słabe oddziaływania, takie jak oddziaływania van der Waalsa, wiązania wodorowe, czy nawet koordynacyjne. Dzięki temu jesteśmy w stanie otrzymać MIP-y prawie każdej substancji, a adsorpcja substancji jest szybka i łatwa. Jednak w tym przypadku należy baczniej uważać prowadząc proces polimeryzacji, aby nie zniszczyć słabych wiązań w kompleksach pre-polimeryzacyjnych. Mając na uwadze przedstawione powyżej argumenty, w swojej pracy postanowiłam wykorzystać niekowalencyjną technikę syntezy molekularnie wdrukowanych polimerów.

Duża część omawianych badań dotyczy molekularnie wdrukowanych polimerów, które syntetyzowałam różnymi technikami z wielu układów monomerów funkcyjnych (styrenu, metakrylanu metylu, kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego) i środków sieciujących (diwinylobenzen, dimetakrylan glikolu etylenowego), jak również posiadających odciski różnych przedstawicieli ksenohormonów (bisfenolu A, ftalanu dietylu, ftalanu dimetylu, ftalanu dibutyli). Z samymi technikami otrzymywania MIP-ów po raz pierwszy zaznajomiłam się podczas stażu szkoleniowego (IV-VII 2004 r.), odbytego podczas studiów doktoranckich na Uniwersytecie Turyńskim we Włoszech w zespole prof. Francesco Trotty. Zdobyte tam doświadczenie posłużyło mi do kontynuacji tematów związanych z syntezą i wykorzystaniem MIP-ów już podczas badań prowadzonych po doktoracie.

W procesie tworzenia materiałów z odciskami molekularnymi ważne jest stworzenie właściwych warunków do otrzymania komplementarnych *wnęć* w matrycy polimerowej. Bardzo istotne jest również, aby wybrane do kopolimeryzacji monomery charakteryzowały się odpowiednimi współczynnikami reaktywności, aby ich grupy funkcyjne oddziaływały z molekułami wzorca, tak, aby można było wytworzyć stabilne kompleksy pre-polimeryzacyjne [7, 10]. Ważny jest również zastosowany monomer sieciujący, który powinien być użyty w stosunkowo dużej ilości. Jego dobór jest uzależniony od zastosowanego rozpuszczalnika, a także od wzorca i rodzaju monomeru funkcyjnego [10]. Niemniej istotny jest także rozpuszczalnik, który powinien być tak dobrany, aby połączyć wszystkie składniki mieszaniny polimeryzacyjnej (monomery, inicjator, wzorec) w jedną fazę. Odpowiada on również za wytworzenie porowatej struktury MIP-u, która wymagana jest, aby ułatwić dostęp do otrzymanych *wnęć*. Ponadto, rozpuszczalnik ten musi być tak dobrany, aby nie utrudniać tworzenia kompleksów w mieszaninie pre-polimeryzacyjnej. Przykładowo, gdy pomiędzy wzorcem a monomerem funkcyjnym występują wiązania wodorowe, korzystne jest wykorzystanie rozpuszczalników niepolarnych, aprotonowych, np. toluenu. Kiedy pomiędzy stosowanymi związkami występują oddziaływania hydrofobowe, korzystne jest zastosowanie rozpuszczalników polarnych, np. wody [7, 10]. Ważnym elementem, w procesie otrzymywania MIP-ów, jest również stosowany inicjator polimeryzacji, który powinien się rozkładać w stosunkowo niskiej temperaturze. W swoich badaniach wykorzystałam azobisisobutyronitryl (AIBN) najczęściej używany inicjator polimeryzacji rodnikowej.

Materiały z odciskami molekularnymi można otrzymywać różnymi technikami. Podczas prac nad utworzeniem tego typu struktur zauważyłam, że dla każdego układu mieszaniny polimeryzacyjnej (monomery, inicjatory, wzorce, rozpuszczalniki), czy nawet postaci fizycznej, w której otrzymywany będzie MIP, konieczne jest wykonanie optymalizacji procesu syntezy. W swoich badaniach otrzymałam kilkanaście serii różnorodnych materiałów różniących się składem komonomerów, ilością i rodzajem wzorca w mieszaninie polimeryzacyjnej, czy zastosowanego rozpuszczalnika. Wszystkie te badania miały na celu otrzymanie jak najbardziej selektywnego i efektywnego MIP-u. Niemniej ważny był aspekt ekonomiczny (ilość i rodzaj zastosowanych monomerów) oraz łatwość procedury wytwarzania tych struktur.

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania molekularnie wdrukowanych polimerów jest metoda polimeryzacji w bloku [H9], dlatego w swoich pierwszych próbach właśnie tę metodę wykorzystałam do otrzymania MIP-ów. Technika ta polega na zmieszaniu ze sobą komonomerów, wzorca, inicjatora, rozpuszczonych w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Wybrałam tę metodę ze względu na jej uniwersalność i łatwość przeprowadzenia syntez. Dodatkowo nie wymaga ona zastosowania drogiego i specjalistycznego sprzętu. Jej wady to głównie problemy z odbieraniem ciepła podczas polimeryzacji oraz konieczność żmudnej obróbki otrzymanych bloków polimerowych, które muszą być rozdrabniane i przesiewane, aby móc otrzymane cząstki wykorzystać, np. w kolumnach chromatograficznych. Podczas rozdrabniania otrzymuje się ziarno o nieregularnych kształtach i rozmiarach, ponadto obróbka wstępna powoduje stratę części materiału i niszczy otrzymane *wnęki*. Wpływa to zatem w istotny sposób na wydajność procesu polimeryzacji [11, H1, H2].

Badania prezentowane w tych dwóch pracach [H1, H2] prowadziłam w ramach grantu KBN pt. „*Molekularne wdrukowane sorbenty polimerowe do usuwania toksycznych substancji organicznych z wody*”, (nr N N209 184338) [H1], w którym byłam kierownikiem projektu oraz zadania badawczego w projekcie Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Poddziałanie 4.1.1: Wzmocnienie i rozwój potencjału dydaktycznego uczelni. Rozwój potencjału dydaktyczno-naukowego młodej kadry akademickiej Politechniki Wrocławskiej. Tytuł projektu: „*Polimery z odciskami molekularnymi – otrzymywanie i charakterystyka*” [H2].

W ramach pierwszych testów otrzymałam kilka serii materiałów z odciskami molekularnymi oraz ich analogi bez odcisków (ang. *Non-Imprinted Polymer*, NIP). Poszczególne serie różniły się ilością monomeru sieciującego, rodzajem zastosowanego rozpuszczalnika, czy ilością użytego wzorca w mieszaninie polimeryzacyjnej. W pracy [H1] zastosowałam metodę polimeryzacji w masie dla serii popularnych kopolimerów styrenu z diwinylobenzenu (S:DVB), otrzymanych z mieszanin polimeryzacyjnych z różnym stosunkiem wagowym monomerów (7:3, 5:5, 4:6 oraz 3:7). W badaniach tych wykorzystałam dwa rozpuszczalniki: n-oktan oraz n-heksan. Zmieniałam również ilość wzorca w mieszaninie polimeryzacyjnej od 3 do 9% wag. w stosunku do ilości użytych komonomerów. Podczas badań starałam się tak dobrać skład mieszaniny polimeryzacyjnej, aby otrzymać materiał selektywny w stosunku do odciskanego w matrycy ftalanu dimetylu (DMP). Oprócz MIP-ów syntetyzowałam również analogiczne polimery nieposiadające w swej strukturze odcisków molekularnych (NIP). Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowałam, że ilość środka sieciującego była jednym z istotniejszych parametrów wpływających na właściwości sorpcyjne otrzymywanych polimerów. Najlepszymi sorbentami okazały się te, które otrzymano z mieszaniny polimeryzacyjnej zawierającej 60% wag. DVB. Zauważyłam również, że bez względu na rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika, materiały otrzymane z mieszaniny zawierającej najmniej diwinylobenzenu, charakteryzowały się najgorszymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do odciskanego DMP. **DVB zapewniał prawdopodobnie odpowiednie usztywnienie matrycy polimerowej i stabilizował kształt otrzymywanych wnęk.** Ważny był również rozpuszczalnik: materiały zsyntetyzowane w obecności n-oktanu charakteryzowały się lepszą efektywnością usuwania DMP z roztworów wodnych, niż ich analogi otrzymane w obecności n-heksanu (TABLE 1, H1). Ostatnim badanym czynnikiem była ilość DMP wykorzystywanego jako wzorec. Materiały powstałe z mieszaniny zawierającej 3% wag. DMP okazały się najlepszymi w tym przypadku sorbentami. **Prawdopodobnie zbyt duża ilość wzorca uniemożliwiła utworzenie właściwych kompleksów pre-polimeryzacyjnych monomer-wzorec i tym samym właściwe utworzenie wnęk w matrycy.**

Blokowe MIP-y otrzymałam również w badaniach przedstawionych w [H2]. W tym przypadku jako wzorec zastosowałam bisfenol A (BPA). Jak już wcześniej wspomniałam, każdy układ komonomerów, rozpuszczalników czy związków tworzących odciski, wymaga osobnej optymalizacji. Podobnie jak przy okazji pozostałych badań, i tym razem została ona przeprowadzona poprzez zmianę parametrów syntezy i wybór tych, dla których produkt cechował się najlepszymi właściwościami. Matrycą polimerową był tutaj kopolimer metakrylanu metylu z dimetakrylanem glikolu etylenowego (MMA:EGDMA), zastosowałam

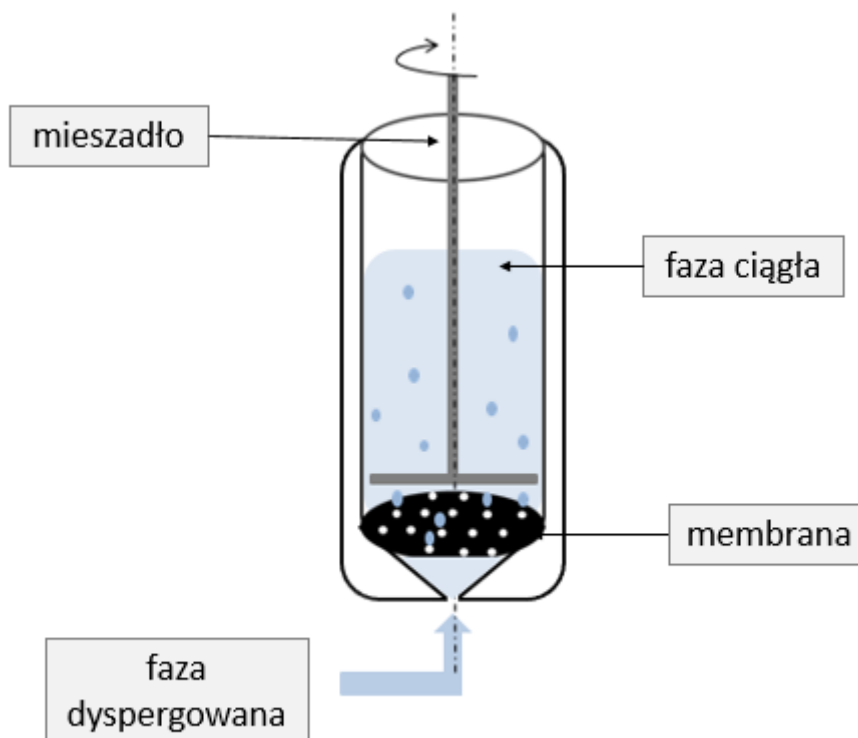
mieszaniny polimeryzacyjne z różnym stosunkiem wagowym monomerów: 7:3, 5:5, 4:6 oraz 3:7. Jako środki porotwórcze zastosowałam chloroform lub n-oktan. Ilość wzorca w mieszaninie wynosiła od 1 do 7% wag. w stosunku do ilości użytych komonomerów. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach zauważyłam, że kluczowym parametrem wpływającym na jakość otrzymywanych struktur była ilość stosowanego środka sieciującego. Inne zachowanie obserwowałam w przypadku materiałów zsyntetyzowanych z mieszanin komonomerów, w których przeważał środek sieciujący. Optymalną mieszaniną monomerów była ta zawierająca 60% wag. EGDMA. Z tych mieszanin powstały materiały charakteryzujące się największymi pojemnościami sorpcyjnymi w stosunku do BPA. Kolejnym istotnym czynnikiem syntez okazał się rozpuszczalnik. Zastosowany n-oktan był korzystniejszym porofozem, w porównaniu z chloroformem, a materiały otrzymane w obecności pierwszego z nich charakteryzowały się większymi wartościami współczynników podziału (TABLE 1, H2), niż ich odpowiedniki powstałe w obecności drugiego z rozpuszczalników. Ponadto różnice we właściwościach sorpcyjnych pomiędzy MIP, a ich analogami NIP w przypadku materiałów syntezowanych w obecności n-oktanu były większe. Prawdopodobnie rozpuszczalnik ten zapewniał korzystniejsze warunki podczas powstawania kompleksów prepolimeryzacyjnych, a utworzone *wnęki* miały kształt bardziej zbliżony do cząsteczek BPA, niż te otrzymane w obecności chloroformu. To wpłynęło na efektywność działania materiałów z odciskami. Tak jak w poprzednich badaniach, tak i w tym przypadku, na właściwości sorpcyjne miała wpływ także ilość dodawanego wzorca do mieszaniny polimeryzacyjnej, a najlepsze sorbenty otrzymałam z mieszanin zawierających 3% wag. BPA. Polimery zsyntetyzowane z mieszanin z 1% wag. zawartością bisfenolu A posiadały za małą ilość komplementarnych do niego miejsc w swej strukturze, a przy większych zawartościach BPA powstawały prawdopodobnie MIP-y posiadające *multi-molekularne wnęki*, utworzone w wyniku asocjacji cząsteczek bisfenolu A.

Sferyczne molekularnie wdrukowane polimery

Jak już wspomniano, mimo że technika polimeryzacji blokowej jest bardzo rozpowszechniona w pracach związanych z syntezą materiałów z odciskami molekularnymi, to nie do końca spełnia ona wymagania związane z syntezą MIP-ów. Z tego powodu poszukiwanie nowych metod otrzymywania MIP-ów stało się obiektem prac naukowców. Naturalnym procesem było wykorzystanie techniki polimeryzacji suspensyjnej, zwanej niekiedy polimeryzacją w mikroblokach. W metodzie tej polimeryzacja zachodzi w rozdrobnionych kroplach monomeru, zdyspergowanych w fazie niemieszającej się z nim. Stabilność dyspersji zwiększana jest przez dodanie odpowiedniego stabilizatora dyspersji, np. poli(alkoholu winylowego), który tworzy cienkie błonki wokół kropeł, zapobiegając ich koalescencji. Ponadto, aby zdyspergowana emulsja monomeru oraz powstająca dyspersja polimeru nie łączyły się w większe struktury, konieczne jest intensywne mieszanie układu reakcyjnego. Do zalet techniki suspensyjnej, z punktu widzenia syntezy MIP, należy możliwość zastosowania jej do wytworzenia sferycznych cząstek polimerowych (o średnicach od 10 do 500 mikronów), których nie trzeba już rozdrabniać do pożądanego rozmiarów i które mogą być stosowane jako wypełnienia kolumn chromatograficznych. Jednak technika ta posiada również ważne ograniczenia. Trzeba pamiętać, że woda stosowana jako faza ciągła może, ze względu na swój

charakter polarny, wpłynąć niekorzystnie na tworzenie kompleksów pre-polimeryzacyjnych szablon-monomer [12], przez co wydaje się być nieodpowiednim środowiskiem do prowadzenia procesu otrzymywania MIP-ów [13]. Ponadto, polimeryzacja suspensyjna umożliwia wytwarzanie dość dużych cząstek o wielkości dziesiątek czy setek mikrometrów, a otrzymanie mniejszych sfer nie jest praktycznie możliwe przy wykorzystaniu tej techniki [13]. Ziarna otrzymywane podczas polimeryzacji suspensyjnej charakteryzują się dość dużą polidispersyjnością wymiarów, co nie do końca jest korzystne dla niektórych zastosowań wytwarzanych sorbentów. Pojawiła się zatem potrzeba opracowania metody syntezy monodispersyjnych cząstek polimerowych, które mogłyby być stosowane w procesach chromatograficznych, czy sorpcyjnych. **Dlatego w kolejnych badaniach nad efektywnie działającymi MIP-mi do ich syntezy wykorzystalam dwustopniową procedurę otrzymywania ziaren polimerowych. Podczas tych prac, do otrzymania mikrosfer zaadoptowałam proces emulgowania membranowego, po którym przeprowadziłam polimeryzację w mikrokroplach monomerów. Rozwiązanie to, w porównaniu z klasyczną polimeryzacją suspensyjną, poprawia wydajność syntezy, jest łatwe do przeprowadzenia, a poprzez odpowiedni dobór parametrów procesowych, pozwala uzyskać mikrosfery o określonych właściwościach (wielkości cząstek oraz dyspersyjności) [14, 15, H9].**

W procesie emulgowania membranowego, do uzyskania emulsji wykorzystuje się membranę o ściśle określonym rozmiarze porów. Faza dyspergowana, przechodząc przez pory membrany, tworzy u ich wylotu krople. Krople te wzrastają i, po osiągnięciu optymalnej w danych warunkach wielkości, zostają „zrywane” przez fazę ciągłą przepływającą przy powierzchni membrany (Rys. 1). Ich oderwanie następuje w momencie, kiedy zakłócona zostaje równowaga między siłami utrzymującymi je u wylotu porów, a siłami odrywającymi je od powierzchni membrany. Technika ta, w porównaniu z konwencjonalnymi metodami otrzymywania emulsji, wymaga zastosowania mniejszych sił do wytworzenia dyspersji, jednocześnie zapewnia warunki do otrzymania stosunkowo monodispersyjnych kropeł o wymiarach zależnych w dużej mierze od rozmiarów porów zastosowanej membrany [H9, 16]. Podczas badań, proces emulgowania membranowego prowadziłam za pomocą komercyjnego aparatu firmy MICROPORE TECHNOLOGIES (UK), w którym jako element dyspergujący wykorzystalam membranę metalową, cechującą się równymi i równomiernie rozmieszczonymi na całej jej powierzchni porami [17] (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat układu MICROPORE.

Wykorzystując swoje doświadczenie w omawianej technice otrzymywania ziaren polimerowych, zastosowałam ją tym razem do syntezy mikrosfer polimerowych z odciskami molekularnymi. Podczas tych badań opierałam się również na wcześniejszych pracach nad molekularnie wdrukowanymi materiałami otrzymywanymi metodą polimeryzacji w bloku. Mieszanki polimeryzacyjne, które pozwalały otrzymać blokowe MIP-y o stosunkowo najlepszych właściwościach sorpcyjnych w stosunku do odciskanych wzorców, spolimeryzowałam w dwuetapowym procesie. To pozwoliło mi otrzymać ziarna polimerowe o średnicach ok 30-40 μm i współczynniku polidispersyjności (SPAN) w zakresie 0,7-1,3, w zależności od składu zastosowanej mieszaniny polimeryzacyjnej [H1, H2]. Porównałam właściwości MIP-ów otrzymanych metodą dwuetapową, z ich analogami otrzymanymi metodą polimeryzacji w bloku. Mikrosfery MIP w każdym z przypadków charakteryzowały się większymi pojemnościami sorpcyjnymi, niż ich blokowe odpowiedniki (Table 2, H1 oraz Table 2, H2). Logarytmy współczynników podziału dla mikrosfer były, w zależności od warunków syntezy, od 1,2- do 2,2-krotnie większe. Ponadto, materiały zsyntetyzowane w obecności n-oktanu wykazały lepsze powinowactwo w stosunku do odciskanych w matrycach wzorów. Dla najefektywniej działających MIP-ów przeprowadziłam również badania sorpcji z jednoskładnikowych roztworów innych ftalanów [H1] lub jednoskładnikowych roztworów pochodnych fenolu [H2]. Każdy z wyselekcjonowanych polimerów wykazał większe powinowactwo do odciskanych w matrycach cząsteczek, niż do pozostałych usuwanych analogów (Table 4, H1, Table 8, H2).

Mikrosfery z odciskami BPA [H2] testowałam w hybrydowym procesie sorpcyjno-membranowym, który łączy ze sobą proces sorpcji na sorbentach z separacją membranową na

membranach mikrofiltracyjnych. Technika ta, zwana niekiedy *sorpcją membranową* lub *chromatografią membranową*, może być użyta do usuwania śladowo występujących w wodzie związków. Rozwiązanie to, przez jednoczesne wykorzystanie zawiesiny rozdrobnionego sorbentu i membrany mikrofiltracyjnej, jest metodą, która w porównaniu z klasycznymi kolumnowymi procesami sorpcyjnymi posiada wiele zalet. Nie wymaga ona stosowania wysokich ciśnień, co znacznie obniża koszty procesowe. Dodatkowo, proces ten można realizować w sposób ciągły, bez konieczności zatrzymywania instalacji i regeneracji sorbentu, z czym spotykamy się w przypadku procesów na złożu upakowanym. W układzie hybrydowym stosuje się sorbent o stosunkowo małych wielkościach ziaren, przez co zwiększa się jego powierzchnię, a w konsekwencji poprawia kinetykę sorpcji [18-20, H9]. Po raz pierwszy metodę tą zastosowałam podczas stażu szkoleniowego (III-IV 2005 r.) odbytego na Ege University (Izmir, Turcja) w zespole Prof. Nalan Kabay, w ramach projektu NATO pt.: „*Development of a Separation Process for Boron Removal from Wastewater*” (nr: NATO-CLG 980023). Pracowałam tam nad optymalizacją warunków procesowych do usuwania boru z wód geotermalnych. Kolejny układ zintegrowany, ale tym razem wykorzystujący rozpuszczony sorbent i membranę ultrafiltracyjną, testowałam podczas stażu szkoleniowego (I-III 2013 r.) na University of Concepcion w Center for the Research of Advanced Polymers (Concepcion, Chile), w zespole prof. Bernabe Rivasa, realizowanego w ramach projektu **CHILTURPOL-2**. „*Innovative nanostructured materials for removal of harmful components from water*”, Grant IRSES nr: 269153 programu MC Actions, People, w ramach 7FP.

Doświadczenie zdobyte podczas staży pozwoliło na przeprowadzenie prób separacji membranowej z wykorzystaniem mikrosfer MIP z odciskami BPA, do usuwania tego ksenohormonu z wodnych roztworów modelowych [H2]. Próby te wykazały, że materiał posiadający odciski bisfenolu A może być z powodzeniem stosowany w tego rodzaju układach. Ponadto udowodniono, że żywica ta w większym stopniu usuwała BPA, niż jej analog nieposiadający charakterystycznych wnęk (Table 9, Figures 9-13, H2). Dobierając warunki prowadzenia procesu, szczególnie stężenie sorbentu w układzie oraz szybkość dostarczania do niego świeżych porcji oczyszczanej wody, stwierdziłam możliwość usunięcia 80% BPA z 0,5 mmol/dm³ roztworu już po ok. **15 min. prowadzenia separacji**.

W tym miejscu warto zaznaczyć, że w momencie wykorzystania przeze mnie emulgowania membranowego do otrzymania MIP-ów, istniało niewiele publikacji na ten temat. Innowacyjne było również zastosowanie otrzymanych w ten sposób sorbentów do zintegrowanych procesów sorpcyjno-membranowych.

Materiały polimerowe z warstwami posiadającymi odciski molekularne

Podczas analizy właściwości materiałów polimerowych posiadających odciski molekularne w całej objętości, otrzymanych zarówno w procesie polimeryzacji blokowej, jak i metodą emulgowania membranowego, zauważyłam, że **nie wszystkie odciski były dostępne dla usuwanych substancji**. Ponadto, **niektóre dostępne wnęki były słabo obsadzone przez sorbowane związki, a dotarcie do nich wymagało długiego czasu**. Podobne zjawisko obserwowałam w trakcie desorpcji – sorbent wymagał użycia większych ilości eluentów oraz dłuższego czasu ich działania. W procesach hybrydowych [H2], w których chcę

wykorzystywać otrzymywane przeze mnie materiały, czas kontaktu sorbentu z oczyszczanym roztworem jest stosunkowo krótki. Dlatego w kolejnych prowadzonych syntezach zależało mi na wytworzeniu **materiału, który posiadałby jedynie cienkie warstwy z odciskami molekularnymi na łatwo dostępnej powierzchni**. Z tego względu w dalszych etapach badań podjęłam prace nad otrzymaniem MIP-ów w tej formie na różnego rodzaju nośnikach. Warto podkreślić, że zabieg utworzenia cienkiej warstwy aktywnego polimeru, którą można **wykorzystać do szybkiego i wielokrotnej sorpcji i desorpcji**, zmniejsza nie tylko koszty tych obu procesów, ale również minimalizuje nakłady finansowe poniesione na otrzymanie MIP-ów. Molekularnie wdrukowane polimery w tej formie nie wymagają bowiem, w porównaniu z objętościowo wdrukowanymi MIP-ami (blokowymi czy też sferycznymi), dużych ilości monomerów oraz wzorców tworzących odcisk molekularny. Warstwy te tworzyłam na powierzchni ziaren polimerowych, w których jako rdzeń wykorzystywałam emulsyjny poli(chlorek winylu) (PVC) (otrzymałam struktury typu rdzeń-otoczka) [H8] lub na porowatych membranach polipropylenowych [H6].

W przypadku materiałów typu rdzeń-otoczka [H8], w początkowym etapie poli(chlorek winylu) poddawałam procesowi dehydrochlorowania, aby wytworzyć potencjalne miejsca, do których mogłam szczepić łańcuchy polimerowe aktywnych warstw. W kolejnym kroku modyfikacji do zdehydrochlorowanej matrycy PVC wprowadzałam etylenodiaminę, która umożliwiła szczepienie warstw kopolimerów z odciskami BPA. Warto podkreślić, że **metoda ta pozwoliła mi otrzymać molekularnie wdrukowane struktury w formie sferycznej, bez udziału wody**, którą stosowałam w dwuetapowym procesie syntezy sorbentów [H1, H2]. Jako środowisko reakcji stosowałam n-oktan, tak dobrze sprawdzający się w przypadku polimerów blokowych, jak i mikrosferycznych [H1, H2]. Jako monomer funkcyjny wykorzystywałam metakrylan metylu, natomiast środkiem sieciującym był EGDMA. Jak już wcześniej wspomniałam, każdy układ reakcyjny powinien być optymalizowany. Konieczność ta pojawia się także w momencie zmiany metody otrzymywania MIP-ów. W omawianych badaniach, w celu uzyskania jak najbardziej selektywnych materiałów, podobnie jak w przypadku polimeryzacji blokowej i techniki dwuetapowej [H2], stosunek wagowy komonomerów MMA:EGDMA powinien wynosić 4:6. Różne były natomiast niezbędne ilości BPA stosowanego jako wzorca. W polimeryzacji blokowej konieczne było użycie bisfenolu A w ilości 3% wag., natomiast do otrzymania najbardziej efektywnych struktur typu rdzeń-otoczka potrzebne było już 7% wag. BPA. Analiza FTIR (Figure 1 i 2, H8) pozwoliła mi potwierdzić obecność pasm absorpcji charakterystycznych dla grup funkcyjnych występujących w łańcuchach polimerowych w szczepionych warstwach, a obserwacje mikroskopowe dowiodły istnienia struktury typu rdzeń-otoczka (Figure 4a i 4b, H8). Otrzymane MIP-y testowałam pod kątem wykorzystania ich w klasycznych procesach sorpcyjnych, określając ich pojemność, a także wyznaczając izotermę sorpcji bisfenolu A. Dla porównania analogiczny eksperyment wykonałam dla polimeru bez odcisku molekularnego. Dane pomiarowe dopasowałam do modelu adsorpcji Langmuira, Freundlicha oraz Dubinin-Radushkevicha. Ze względu na uzyskanie największego współczynnika korelacji dla modelu sorpcji Langmuira uznałam, iż dobrze opisuje on badany proces (Table 3, H8). Materiały typu rdzeń-otoczka charakteryzowały się większymi maksymalnymi pojemnościami sorpcyjnymi (0,9 mmol/g) [H8] w porównaniu z poprzednio otrzymanymi MIP-ami z odciskami BPA

(0,5 mmol/g) [H2]. Zaobserwowałam także ich dużo większą efektywność usuwania bisfenolu A w odniesieniu do NIP-u. Ponadto **proces sorpcji zachodził bardzo szybko**. W przypadku polimeru z odciskiem molekularnym równowaga adsorpcji ustaliła się po kilku godzinach, zaś połowa związanego bisfenolu A została zaadsorbowana już po 30 minutach od zainicjowania sorpcji. Dla NIP-u proces ten zachodził znacznie wolniej – dopiero po dwóch godzinach połowa maksymalnej ilości BPA została usunięta z oczyszczanego roztworu. Dane eksperymentalne uzyskane podczas określania szybkości sorpcji, analizowałam stosując równania wynikające z drugiego prawa Ficka. Otrzymane współczynniki korelacji liniowej dla obu modeli w przypadku MIP i NIP były zbliżone. Nie pozwoliło to jednoznacznie wskazać czynnika limitującego szybkość procesu sorpcji (Table 4, H8). Zsyntetyzowane materiały przebadalam również pod kątem ich selektywności, która może być uważana jako wskaźnik jakości otrzymywanych odcisków. W celu zbadania, czy podczas procesu polimeryzacji wykształcone zostały *wnęki* umożliwiające selektywną adsorpcję BPA, przeprowadziłam pomiary sorpcyjne z równomolowego roztworu pochodnych fenolu i bisfenolu A. W badaniach wykorzystałam roztwór wodny, w którym stężenie każdego z czterech składników wynosiło 25 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczyłam parametry selektywności zsyntetyzowanych materiałów. Analiza izoterm sorpcji pozwoliła na obliczenie współczynnika podziału analitu pomiędzy adsorbent i roztwór (K). Efektywność odcisku molekularnego określiłam współczynnikiem wdrukowania (ang. *Imprinting Factor*), który umożliwił mi następnie wyliczenie współczynnika selektywności (S) (jest on równy stosunkowi współczynników wdrukowania dwóch różnych substancji). **Duża wartość współczynnika wdrukowania dla warstw powstałych z udziałem wzorca świadczy o efektywnym procesie tworzenia odcisków BPA** (Table 6, H8). Wartości współczynników S , będące powyżej jedności, potwierdziły natomiast powstanie *wnek* komplementarnych z bisfenolem A (Table 6, H8). Badając stabilność zsyntetyzowanych struktur w cyklicznie powtarzanych procesach sorpcji i desorpcji stwierdziłam, iż efektywność usuwania BPA z roztworów nie uległa zmianie (Figure 4, H8). **Otrzymane wyniki potwierdziły, że sorpcja jest specyficzna, jak również i to, że zastosowana metoda regeneracji jest efektywna i pozwala na łatwe usunięcie bisfenolu A z sorbentu**. W celu zbadania potencjalnego wykorzystania uzyskanego materiału, użyłam go jako wypełnienie kolumny do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) przy analizie **rzeczywistych roztworów BPA**. Roztworem analizowanym była mieszanina wody i metanolu, którym napełniano puste puszkę popularnego napoju gazowanego i ekstrahowano bisfenol A z warstwy epoksydowej osłaniającej wewnątrz tychże puszek. Działanie kolumny SPE wypełnionej otrzymanym sorbentem porównałam z kolumnami z wypełnieniem komercyjnym. Stwierdziłam, że **zsyntetyzowany przeze mnie materiał wykazał większą efektywność, niż komercyjne złożo**. Ważnym rezultatem tej części badań było zastosowanie opracowanego sorbentu nie tylko do usuwania BPA z syntetycznych roztworów jedno- czy wieloskładnikowych, ale także do określenia obecności bisfenolu A w próbkach rzeczywistych.

Drugim rodzajem syntetyzowanych przeze mnie struktur z warstwami posiadającymi odciski molekularne bisfenolu A, były membrany [H6]. **Podczas tych badań chciałam uzyskać MIP-y w formie warstw naniesionych na porowate membrany polipropylenowe (PP), które podczas filtracji służyłyby jako efektywnie działające bariery selektywne**

względem BPA. Do otrzymania tego typu materiałów wykorzystywałam doświadczenie zdobyte podczas badań nad modyfikacją membran za pomocą plazmy argonowej [H3, H4, 21], jak również podczas wcześniejszych syntez nad otrzymywaniem MIP-ów [H1, H2].

W przeprowadzonych próbach wykorzystywałam niekonwencjonalną metodę modyfikacji membran – modyfikację plazmową. Jest to bardzo szybki, efektywny i przyjazny dla środowiska sposób zmiany właściwości materiałów [H6]. Działając plazmą na powierzchnie polimerowe generuje się na niej grupy, które mogą być następnie wykorzystane do szczepienia warstw zbudowanych z łańcuchów polimerowych inicjowanych promieniowaniem UV [H3, H4], czy temperaturą [H6]. Podczas tego etapu prac, proces modyfikacji prowadziłam dla porowatych membran polipropylenowych, wykorzystując do tego plazmę barierowych wyładowań dielektrycznych. Używałam ten rodzaj wyładowań, ponieważ są one jednym z nielicznych typów wyładowań elektrycznych przebiegających w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Jest to zatem prosta i ekonomiczna metoda modyfikacji, gdyż nie wymaga stosowania obniżonych ciśnień, jak ma miejsce w przypadku stosowania plazmy mikrofalowej czy radiowej. W wykorzystanym reaktorze dielektrycznych wyładowań barierowych, plazma była wytwarzana między elektrodą wzbudzającą osłoniętą dielektrykiem, a elektrodą roboczą wykonaną z siatki molibdenowej. Do plazmotronu wprowadzałam gaz (argon), padający prostopadłe na membranę i działający jej powierzchnię [22]. Warunki modyfikacji dobrałam na podstawie wcześniejszej prowadzonych prac [23]. Po aktywacji plazmowej membranę kontaktowałam z powietrzem, aby wytworzyć na jej powierzchni grupy nadtlenkowe. Grupy te następnie wykorzystywałam jako miejsca reaktywne, zdolne do inicjowania polimeryzacji, po umieszczeniu membrany w roztworach monomerów. Podczas tych prac otrzymałam warstwy kopolimeru MMA i EGDMA z odciskami bisfenolu A. Tak jak w prowadzonych wcześniej badaniach nad otrzymaniem najbardziej selektywnych i efektywnych struktur zawierających odciski molekularne, tak i w tym wypadku konieczny był etap optymalizacji warunków polimeryzacji (skład mieszaniny polimeryzacyjnej: stosunek komonomerów, ilość wzorca, zastosowany rozpuszczalnik, czy też sam czas szczepienia warstw). W tym wypadku **szczególnie ważny był czas szczepienia łańcuchów kopolimeru MMA:EGDMA**, ponieważ chciałam zapobiec całkowitemu zablokowaniu porów membran, co w następstwie uniemożliwiłoby stosowanie tych struktur jako filtrów. Podobnie jak w przypadku omawianych wcześniej badań wykorzystujących ziarna PVC, proces szczepienia warstw prowadziłam w n-oktanie, gdyż chciałam ograniczyć wszelkie zakłócenia wpływające na tworzenie się kompleksów pre-polimeryzacyjnych. Obecność szczepionych warstw potwierdziłam obserwacjami mikroskopowymi powierzchni (Figure 2 i 5, H6) oraz spektroskopią FTIR (analiza pasm absorpcyjnych dla grup funkcyjnych kopolimeru MMA:EGDMA) (Figure 1, H6). Określiłam również stopnie naszczepienia, zmianę średniego rozmiaru porów membran oraz ich porowatości. Warstwy MIP powstawały z mieszaniny monomerów ze stosunkiem wagowym MMA:EGDMA równym 4:6, zawierającej 7% wag. BPA. Materiałami z najlepszymi właściwościami sorpcyjno-filtracyjnymi okazały się te, dla których stopień naszczepienia wynosił ok. 4 mg/cm². Zauważyłam, że przy większych stopniach szczepienia następowało całkowite zablokowanie porów membran polipropylenowych.

W celu potwierdzenia istnienia odcisków molekularnych zdecydowałam się określić właściwości sorpcyjne w pierwszym etapie w tzw. trybie statycznym. Podczas tych prób wyznaczałam izotermy sorpcji oraz współczynniki wdrukowania (ang. *Imprinting Factors*). Membrany, które otrzymałam z mieszanin polimeryzacyjnych zawierających BPA, charakteryzowały się większą pojemnością sorpcyjną niż ich analogi bez odcisków, a **wartość ich współczynnika wdrukowania wynosiła 9**. Potwierdziło to zatem istnienie na powierzchni membran warstw posiadających *wnęki* komplementarne do bisfenolu A. Warto równocześnie zwrócić uwagę, że *Imprinting Factor* dla materiałów typu rdzeń-otoczka otrzymanych w **H8** wynosił 3.

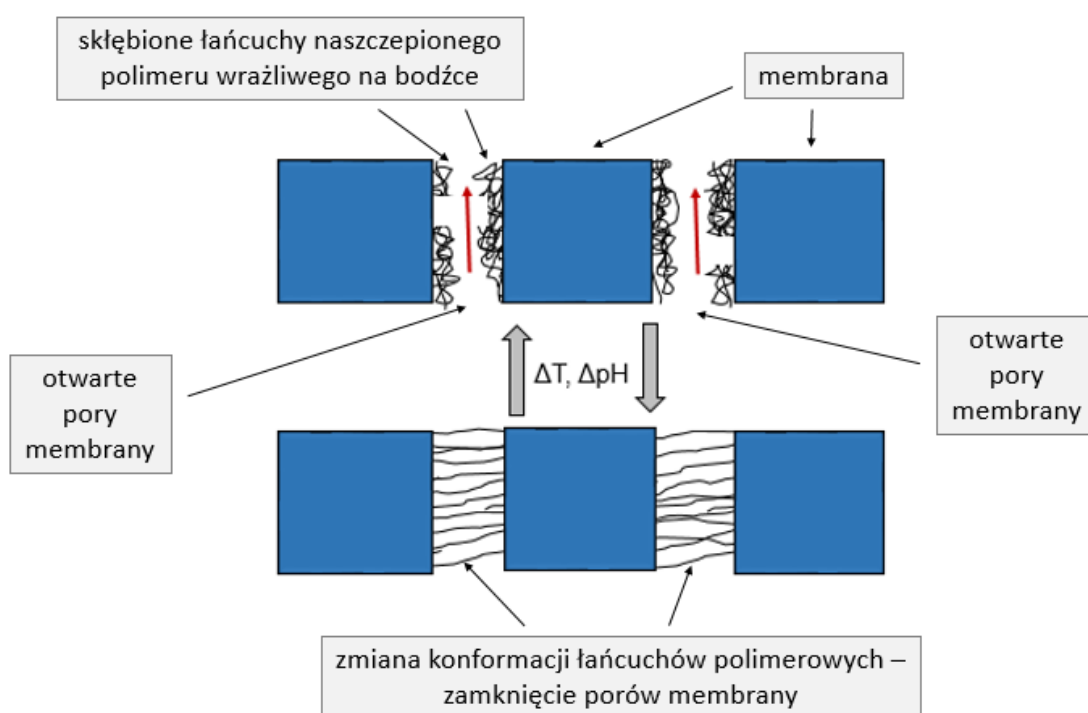
W kolejnym etapie charakterystyki membran z odciskami BPA, przeprowadziłam próby określenia właściwości sorpcyjnych, filtrując określone objętości roztworów wodnych z bisfenolem A. Trzeba zauważyć, że czas kontaktu roztworu z membraną jest tu nieporównywalnie krótszy, niż podczas prowadzenia sorpcji w trybie statycznym, dlatego tak ważne jest, **aby centra aktywne znajdowały się w jak najbardziej dostępnych miejscach**. Proces, tzw. sorpcji dynamicznej przeprowadziłam dla membran z różnymi stopniami szczepienia warstw, zarówno z odciskami BPA, jak i bez nich. Podczas tych prób zauważyłam, że membrany, które posiadały w swych warstwach odciski molekularne, w większym stopniu zatrzymywały BPA. Ponadto, że wraz ze zwiększeniem się stopnia naszczepienia zwiększała się efektywność działania membran w usuwaniu bisfenolu A (Table 6, **H6**). Wynikało to prawdopodobnie z nałożenia się dwóch czynników. Z faktu, że na powierzchniach membran z większym stopniem szczepienia było więcej odcisków BPA. Jednocześnie z tym, że filtry te charakteryzowały się mniejszymi strumieniami wody, co skutkowało wydłużeniem się czasu kontaktu z filtrowanym roztworem. W kolejnych etapach prac badałam właściwości sorpcyjne otrzymanych struktur w stosunku do fenolu i jego pochodnych (p-nitrofenolu i p-chlorofenolu). Zauważyłam, że pochodne fenolu w o wiele mniejszym stopniu zatrzymywane były przez otrzymane membrany. W przypadku membrany z molekularnie wdrukowaną warstwą, stopnie zatrzymania dla pochodnych fenolu były od 30- do nawet 78-krotnie mniejsze w porównaniu ze stopniem zatrzymania BPA (Table 7, **H6**).

Dużym osiągnięciem tej części badań było uzyskanie informacji, że w **momencie otrzymania cieńszych struktur zwiększa się efektywność wdrukowania**. Nie jest zatem konieczne zużywanie dużych ilości wzorców i odciskanie ich w całej objętości. Wystarczy otrzymać cienkie warstwy aktywnego materiału zlokalizowane na powierzchni stykającej się z roztworem, aby materiał mógł być stosowany jako specyficzny selektor, czy sensor.

Struktury polimerowe bazujące na wrażliwych na bodźce monomerach

W swoich badaniach otrzymywałam różne rodzaje struktur wykazujących charakter materiałów *biomimetycznych*. Wśród nich znalazły się również, tzw. „*inteligentne polimery*”. Pod tą nazwą rozumie się makrocząsteczki, które wykazują odwracalną zmianę swoich właściwości, w odpowiedzi na różnego rodzaju bodźce zewnętrzne. Do grupy tych bodźców można zaliczyć zmiany: temperatury, pH, pola elektrycznego, siły jonowej itd. [24]. Polimery te mogą np. pęcznieć pod wpływem danego bodźca [25]. Bardzo interesującą grupą materiałów, posiadających w swych strukturach makromolekuły wrażliwe na bodźce, są membrany ze

szczepionymi w porach łańcuchami polimerów inteligentnych. Błony te, w zależności od panujących warunków zewnętrznych, są przepuszczalne lub nieprzepuszczalne dla określonych substancji (Rys. 2). W badaniach zajęłam się otrzymywaniem membran, które zmieniałyby swoje właściwości filtracyjne, a w niektórych przypadkach sorpcyjne, w zależności od pH filtrowanych roztworów [H3], czy też od panującej w układzie temperatury [H4]. Warto podkreślić, że za cykl publikacji nad modyfikacją membran, w tym za te dwie prace H3 i H4, otrzymałam w 2015 zespołową nagrodę Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Ponadto, badania przedstawione w pracy H4 zostały wsparte przez Wrocławskie Centrum Badań EIT+, w ramach projektu „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach” – *NanoMat*”, Grant POIG (Nr: POIG.01.01.02-02-002/08) finansowane przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego (Innowacyjny Ekonomiczny program operacyjny, 1.1.2).



Rys. 2. Schemat działania membran z naszczepionymi łańcuchami polimerów wrażliwych na bodźce.

Do otrzymania tego typu struktur wykorzystałam dwa rodzaje tzw. „*smart*” polimerów: reagujących na zmianę temperatury [H4] lub na zmianę pH [H3, H4]. Układy te wytworzyłam modyfikując komercyjnie dostępne membrany z poli(teraftalanu etylenu) (PET) [H3] lub z polipropylenu [H4]. W pierwszym etapie prac, w obu przypadkach do wytwarzania powierzchniowych grup reaktywnych, do których szczepiałam łańcuchy *inteligentnych polimerów*, wykorzystałam plazmę barierowych wyładowań dielektrycznych.

Na membranach wykonanych z PET szczepiałam łańcuchy pH-wrażliwego polimeru. Makrocząsteczki te zmieniają konformacje łańcuchów w zależności od stężenia jonów wodorowych w roztworach. Zjawisko to bazuje na procesie protonowania i deprotonowania

grup funkcyjnych wykorzystywanych polimerów [25, 26]. W danym pH, kiedy grupy funkcyjne w łańcuchach pozbawione są ładunku elektrycznego, pozostają one skłębione. Natomiast po zmianie pH, grupy funkcyjne mogą dysocjować, a na łańcuchach pojawia się ładunek. Jednoimienne ładunki odpychają się od siebie, rozprostowując łańcuchy polimeru. Do swoich syntez wykorzystałam kwas akrylowy (AAc), tworząc łańcuchy jego homopolimerów lub kopolimerów z eterem metylometakrylowym glikolu dietylowego (DEGMEM) [H3]. Grupy karboksylowe poli(kwasu akrylowego) (PAAc) zaczynają dysocjować w pH ok. 4,5 [H4]. Powyżej tej wartości łańcuchy rozwijają się, co w przypadku szczepienia ich do powierzchni membran prowadzi do zmniejszenia się światła porów aż do całkowitego zablokowania prześwitu. Podczas tych badań starałam się otrzymać struktury pH-czułe, ponadto selektywne w stosunku do jonów litu. Wrażliwość na lit w otrzymywanych materiałach zapewniała obecność tzw. *jonoforów*, czyli jednostek zdolnych do transferu jonów. Funkcję tę pełniła akrylowa pochodna glikolu etylenowego – DEGMEM, która brała udział w transporcie jonów metali alkalicznych (litu, potasu, sodu) [H3]. W przypadku kopolimeryzacji pochodnej akrylowej z monomerem tworzącym pH-czułe polimery, otrzymałam membrany wrażliwe na zmiany pH, które w roztworach kwasowych miałyby zwinięte łańcuchy, utrudniając w ten sposób transport jonów wspomagany *jonoforami*. W konsekwencji membrany słabo przenosiły jony. W momencie zwiększenia pH roztworów, gdy łańcuchy pH-czułego polimeru się rozwijały, dostęp do *jonoforów* był ułatwiony, a membrany intensywnie transportowały jony. Obecność naszczepionych łańcuchów PAAc i P(AAc-co-DEGMEM) na powierzchni potwierdziłam za pomocą analizy FTIR (Figure 2, H3), XPS (Table 1, H3), jak również mikroskopu elektronowego (Figure 1, H3) oraz mikroskopu sił atomowych (Figure 3 i 4, H3). Przeprowadzone badania uzupełniłam wykonując dializy wodnych roztworów soli litu, sodu i potasu w zależności od pH (Table 2, H3). Do pomiarów tych wykorzystałam membrany charakteryzujące się stopniami naszczepienia na poziomie 0,1-0,12 mg/cm². Struktury te nazwałam membranami *interpolimerowymi*, gdyż naszczepiony żel wypełniał całą objętość porów, a przez to nie obserwowałam w ich przypadku strumienia konwekcyjnego. Analizując otrzymane wyniki pomiarów zauważyłam, że strumienie poszczególnych jonów były różne, w zależności od pH dializowanych roztworów, jak również od zastosowanej membrany. Najlepsze właściwości separacyjne wykazały membrany *interpolimerowe* otrzymane z mieszaniny polimeryzacyjnej AAc:DEGMEM o stosunku objętościowym monomerów równym 1:2. Przy mniejszej zawartości DEGMEM wrażliwość na jony była mniejsza, natomiast przy większej zawartości *jonoforu* w mieszaninie polimeryzacyjnej zmniejszała się wrażliwość otrzymanych struktur na pH. Dla lepszego przedstawienia skuteczności rozdziału zastosowałam współczynnik poprawy strumienia (ang. *Flux Improvement parameter FI*), będący stosunkiem strumienia jonów przez membranę z *jonoforem* do ich strumienia przez membranę tylko z PAAc (Table 3, H3). Zastosowanie takiej normalizacji dowiodło, iż w pH = 5,5 strumień znacznie się poprawił. Natomiast nie zauważono tego efektu dla pH = 3. Na tej podstawie przyjąłm hipotezę, że przy większym pH, na skutek ekspansji łańcuchów, tworzyły się struktury glikolu etylenowego przenikające przez żel zawarty w porach, które nazwałam *kanalami jonowymi*. Ze względu na skurcz szczepionych łańcuchów przy mniejszych wartościach pH, kanały jonowe zostały poprzerywane i transport jonów był utrudniony. Najbardziej efektywne i selektywne działanie odnotowałam dla membrany ze szczepionymi łańcuchami kopolimerów otrzymanych z mieszanin monomerów zawierających dwa razy

więcej DEGMAM niż AAc. Warto podkreślić, że **podczas tych badań otrzymałam nie tylko membrany wrażliwe na zmianę pH, których właściwościami filtracyjnymi można było sterować, ale również membrany separujące jony jednowartościowe.**

Materiały multifunkcjonalne

Z punktu widzenia inżynierii materiałowej istotnym zagadnieniem jest otrzymanie kompleksowych *multifunkcyjnych* materiałów, które posiadałyby wiele wzajemnie wspomagających się (synergia) właściwości. Mając to na względzie, postanowiłam zebrać doświadczenie zdobyte podczas naszczepiania łańcuchów pH-wrażliwych i wykorzystać je do stworzenia struktur polimerów „*inteligentnych*”, wykazujących wrażliwość nie tylko na pH środowiska, ale również na temperaturę. W kolejnej swojej pracy wprowadzałam łańcuchy polimerów termowrażliwych lub pH-wrażliwych oraz ich kopolimerów na powierzchnię membran polipropylenowych [H4]. Chciałam otrzymać struktury, które reagowałyby na zmianę obu bodźców: **temperatury i pH**. W pracy wykorzystałam AAc, który nadawał polimerom wrażliwość na pH oraz N-izopropylakryloamid (NIPAM), pozwalający otrzymać polimery wrażliwe na temperaturę. Cząsteczka NIPAM składa się z akryloamidowej grupy hydrofilowej oraz z izopropylowej grupy hydrofobowej [27]. Poli(N-izopropylakryloamid) (PNIPAM) charakteryzuje się tzw. **dolną krytyczną temperaturą rozpuszczalności** (LCST) równą 32°C [H4, 28]. Poniżej tej temperatury układ rozpuszczalnik-polimer pozostaje mieszaniną jednofazową, natomiast powyżej LCST polimer wytrąca się z roztworu. W przypadku, gdy łańcuchy termowrażliwych polimerów zostaną naszczepione na powierzchni membrany, mogą się one związać i rozwijać w zależności od temperatury. Dzięki temu pory są zamykane i otwierane wraz ze zmianą warunków środowiskowych, a sama membrana zachowuje się jak swoisty zawór.

Do otrzymania struktur wrażliwych zmianę pH lub temperatury, czy też obu tych bodźców, wykorzystałam porowate membrany polipropylenowe. Wybór tej poliolefiny podyktowany został poprzednio przeprowadzonymi pracami z innymi materiałami, w których stwierdzono, że polipropylenowa matryca ulega głębszej modyfikacji w plazmie, niż membrany z poliwęglanu czy z poli(tereftalanu etylu). Jest prawdopodobne, że powstające w trakcie aktywacji plazmowej rodniki szybciej zanikają w polimerach posiadających pierścienie aromatyczne.

Membrany z PP w pierwszym etapie modyfikacji poddałam działaniu plazmy wyładowań barierowych w atmosferze argonu, po czym przenosiłam je do roztworów monomerów: AAc; NIPAM lub mieszanin tych obu związków. Do inicjowania procesu szczepienia łańcuchów stosowałam promieniowanie UV. Obecność naniesionych warstw, potwierdziłam fotografiami wykonanymi mikroskopem elektronowym (Figure 6, H4). Analiza widm wykonanych z użyciem techniki ATR FTIR (Figure 1 i 2, H4), dostarczyła mi natomiast informacji na temat składu ilościowego szczepionych łańcuchów kopolimerów, który jak stwierdziłam, był inny niż ten wynikający z wyjściowych mieszaniny monomerów. Z danych literaturowych wiadomo, że P(NIPAM-AAc) jest kopolimerem statystycznym [29-33]. Występujące rozbieżności można zatem tłumaczyć różnicami w reaktywności monomerów, powodujące większy udział AAc w kopolimerze. W celu potwierdzenia tej hipotezy,

wykonałam badania, dzięki którym wyznaczyłam energię powierzchni oraz polarność powierzchni z wykorzystaniem pomiarów kąta zwilżania. Zauważyłam, iż obecność kwasu akrylowego w zdecydowany sposób wpływa na obie te wielkości i powoduje znaczną hydrofilizację powierzchni.

Po analizie struktury zsyntetyzowanych membran, scharakteryzowałam ich właściwości filtracyjne. Zauważyłam, że wszystkie typy materiałów, powstałe zarówno z roztworów jednoskładnikowych, jak również z mieszanin obu monomerów, były przepuszczalne w przypadku filtrowania roztworów wodnych o pH = 3 w temperaturze 45°C, a nieprzepuszczalne podczas filtrowania tych o pH = 5,5 w temperaturze 20°C. Dzięki tym badaniom zauważyłam, że **łańcuchy naszczepionego PAAc reagowały nie tylko na zmianę pH, ale również na zmianę temperatury** (Table II, H4). Ponadto, stwierdziłam że wrażliwość na bodźce nie była uzależniona tylko i wyłącznie od stopnia naszczepienia warstw, ważny był również skład wyjściowego roztworu polimeryzującego. Materiały otrzymane z roztworów NIPAM:AAc: 1:1 i 1:2, posiadały bardzo podobne właściwości do membran, na których szczepiłam łańcuchy samego PAAc. Obserwacja ta potwierdziła jednocześnie moje wcześniejsze przypuszczenia, wynikające z analizy widm FTIR, o większej reaktywności AAc w stosunku do NIPAM.

Pomiary przepuszczalności roztworów wodnych w różnym pH oraz różnej temperaturze pozwoliły mi na oszacowanie zmiany średniego wymiaru porów w zależności od warunków środowiskowych. **Zauważyłam, że wielkość porów w membranach rzeczywiście była kontrolowana bodźcami zewnętrznymi**, co zwykle uznawane jest za właściwość błon naturalnych. Właściwości transportowe otrzymanych filtrów zmieniały się nie tylko w odpowiedzi na działanie bodźca zewnętrznego. Wielkość tych zmian zależała od składu naniesionych warstw, jak i ich ilości na powierzchni. Zbyt duży stopień szczepienia powodował powstawanie tzw. „korka” polimerowego, blokującego pory.

W celu pełniejszej charakterystyki właściwości filtracyjnych otrzymanych struktur, określiłam strumienie permeatu oraz oszacowałam wielkości ich porów w szerokim zakresie pH (Figure 12 i 13, H4). Na podstawie przedstawionych zależności zauważyłam, że mogłam w taki sposób dobierać warunki prowadzenia procesu filtracji, by stosując jedną membranę rozdzielać mieszaninę związków na kilka frakcji. Dodatkowo, dobierając warunki środowiskowe potrafiłam regulować wielkości strumieni permeatu. **Zauważyłam, że stosując membrany ze szczepionymi kopolimerami, mogłam płynniej regulować wielkości porów, a co za tym idzie i wielkości strumieni filtratu. Nie pojawił się efekt nagłego zamknięcia lub otwarcia porów membrany, jak to miało miejsce w przypadku struktur ze szczepionymi łańcuchami PNIPAM.** Otwartym zagadnieniem pozostawało nadal określenie szybkości reakcji membran na zmiany bodźca zewnętrznego. Zauważyłam, że odpowiedź łańcuchów PNIPAM-u była natychmiastowa i w ciągu niespełna 1 minuty następowała zmiana właściwości membrany z przepuszczalnych na nieprzepuszczalne. W przypadku struktur ze szczepionymi łańcuchami PAAc, odpowiedź na zmianę pH następowała w o wiele dłuższym czasie. Membrana ta potrzebowała około 15 minut, by strumień permeatu się zmienił. W przypadku materiałów z łańcuchami kopolimerów NIPAM:AAc **odpowiedź na bodziec była tym szybsza, im więcej jednostek NIPAM zawierały szczepione łańcuchy** (Figure 10

i 11, H4). Warto tu jeszcze raz podkreślić, że struktury zawierające poli(kwas akrylowy) okazały się czułe również na zmianę temperatury.

Zmiany wielkości porów membrany wywołane bodźcem zewnętrznym pozwalają sterować szybkością dozowania konkretnych substancji. Może mieć to bardzo duże znaczenie w budowie systemów do uwalniania leków, w których substancja terapeutyczna jest wprowadzana do wnętrza kapsuły wykonanej z opisywanej membrany w jednych warunkach, a uwalniana w innych. Z tego powodu postanowiłam określić właściwości separacyjne i stopnie zatrzymania wybranych substancji w zależności od panujących warunków środowiskowych. Przez membrany filtrowałam roztwory barwnika – purpury bromokrezolowej, który dobrałam jako odpowiednik leków cytostatycznych. Badania prowadziłam dla membran zawierających kopolimery NIPAM:AAc, a ich stopień szczeplenia wynosił $0,1 \text{ mg/cm}^2$. W tabeli (Table II, H4) przedstawiłam stopnie zatrzymania barwnika w zależności od warunków procesowych (pH oraz temperatury). Na podstawie tych badań zauważyłam, że dobierając warunki procesu mogłam zmieniać stopień zatrzymania badanego związku od 30% (pompowanie) lub do 80% (dozowanie).

Obierając za cel otrzymanie kolejnych *multifunkcyjnych* struktur, połączyłam właściwości charakterystyczne dla MIP-ów, z zachowaniem się polimerów termo- lub pH-czułych. W kolejnych pracach do wytworzenia materiałów termowrażliwych z odciskami molekularnymi zastosowałam N-izopropylakryloamid [H5], a do syntezy układów pH-wrażliwych MIP-ów użyłam kwas metakrylowy (MAAc) [H7]. Tworząc polimery z odciskami molekularnymi wykorzystywałam metodę wdrukowania niekowalencyjnego, w którym zasadniczym czynnikiem był dobór właściwego monomeru funkcyjnego, ilości monomeru wrażliwego na bodziec, środka sieciującego, wzorca wprowadzanego do mieszaniny polimeryzacyjnej oraz zastosowanego poroforu. Łącząc cechy MIP-ów, z właściwościami *inteligentnych polimerów* chciałam wytworzyć materiały, które charakteryzowałyby się **zmienną efektywnością pochłaniania odciskanej w matrycy substancji, w zależności od warunków zewnętrznych**. I tak w przypadku MIP-ów posiadających w swych łańcuchach segmenty pochodzące od monomeru termowrażliwego, właściwości sorpcyjne powinny się zmieniać wraz ze zmianą temperatury prowadzenia procesu (powyżej czy poniżej temperatury krytycznej termoczułego polimeru). Analogiczne działanie powinny mieć MIP-y z segmentami pH-czułego monomeru i wykazywać inne właściwości sorpcyjno-desorpcyjne w zależności od kwasowości środowiska. W przypadku obu typów sorbentów istotne jest, aby można je regenerować małymi objętościami roztworu wymywającego (wody), zmieniając jedynie jego temperaturę, czy pH. Do syntezy termowrażliwych MIP-ów [H5] wykorzystywałam metakrylan metylu i N-izopropylakryloamid oraz dimetakrylan glikolu etylenowego. Przeprowadziłam optymalizację procesu polimeryzacji, wdrukowując w matrycę polimerową odcisk ftalanu dietylu. Jako porofory zastosowałam n-oktan oraz toluen. Oprócz określenia właściwości sorpcyjno-desorpcyjnych w różnych temperaturach, scharakteryzowałam także typowe dla sorbentów właściwości fizykochemiczne (chłonność wody, zawartość azotu, określono rozmiar porów i powierzchnię właściwą porowatych sorbentów).

Z serii polimerów blokowych, wybrałam te charakteryzujące się „najlepszymi” właściwościami sorpcyjnymi. Trzeba tutaj podkreślić, co w przypadku tych konkretnych

materiałów oznacza termin „*najlepsze właściwości sorpcyjne*”. Głównym celem tej części moich badań było bowiem otrzymanie materiału, który będzie jak najbardziej selektywnie i efektywnie usuwał ftalan dietylu z roztworów wodnych, tylko w konkretnej temperaturze. Natomiast przy innych wartościach temperatury oczekiwano „*oddawania*” cząsteczki pochłoniętej w matrycy sorbentu. Usuwanie DEP mogłoby być, przykładowo, efektem „*wypychania*” ftalanu dietylu z sorbentu w wyniku kurczenia się matrycy polimerowej, podczas regenerowania jej małymi porcjami wody o temperaturze wyższej niż LCST dla PNIPAM-u. Dlatego chciałam otrzymać selektywny MIP, który będzie charakteryzował się **zmienną efektywnością sorpcji DEP w różnych temperaturach**. Procesy sorpcji ftalanu dietylu z roztworów wodnych prowadziłam w czterech temperaturach (4, 25, 35 oraz 60°C). Według doniesień literaturowych, wartość LCST dla kopolimerów NIPAM-u, zmienia się w zależności od składu ilościowego i jakościowego tych łańcuchów [34-36], dlatego wybrałam te cztery różne temperatury, znacznie poniżej (4°C) czy powyżej (60°C) i bardzo zbliżonych (25 i 35°C) do LCST dla PNIPAM.

Pomiary efektywności sorpcji DEP w wymienionych wyżej temperaturach wykazały, że MIP-y otrzymane w obecności toluenu charakteryzowały się większymi pojemnościami sorpcyjnymi, niż ich analogi, dla których poroforem był n-oktan (Table 3, H5). Wynikało to m.in. z faktu, że polimery otrzymane z użyciem toluenu cechowały się ok. 2-krotnie większymi porowatościami, niż te drugie typy materiałów (Table 2, H5). Ważną obserwacją podczas określania właściwości otrzymanych przeze mnie struktur był **wpływ obecności termoczulych segmentów łańcuchów polimerowych na zachowanie się sorbentów i ich efektywność usuwania DEP**. Zauważyłam, że **materiały powstałe z mieszaniny monomerów z mniejszą ilością NIPAM-u, posiadały lepsze właściwości sorpcyjne w stosunku do DEP, niż ich analogi powstałe z mieszanin o większej zawartości monomeru wrażliwego na temperaturę**. Prawdopodobnie zbyt duża ilość jednostek NIPAM-u w matrycy polimerowej *maskowała* wpływ obecności odcisków na właściwości sorpcyjne. Termoczulą pierwiastek być może za bardzo zmieniał objętość sieci w różnych temperaturach, wpływając na efektywność działania polimerów [H5].

Najlepszym sorbentem okazał się polimer powstały w obecności toluenu, z mieszaniny wyjściowej monomerów funkcyjnych NIPAM:MMA 3:7, które w sumie stanowiły 40% wag. całości mieszaniny komonomerów, a 60% wag. tej mieszaniny stanowił środek sieciujący – EGDMA. Zawartość wzorca (DEP) w wyjściowej mieszaninie komonomerów wynosiła 7% wag. Materiał ten najefektywniej usuwał ftalan dietylu z wody w temperaturze 35°C. **Maksymalna wartość sorpcji dla najefektywniejszego MIP-u w tej temperaturze wynosiła 53 mg/g i była dwukrotnie większa, niż dla jego analogu bez odcisków (NIP). Warto podkreślić, że pojemności sorpcyjne, dla tego molekularnie wdrukowanego materiału, w pozostałych temperaturach, były mniejsze**. Można przypuszczać, że jest to temperatura bliska przemianie fazowej dla tego kopolimeru. W tych warunkach sieć kopolimeru nie osiąga maksymalnego pęcznienia, ale nie jest również całkowicie skurczona, stąd też kształt odciskanych w matrycy *wnęć* jest prawdopodobnie najbardziej zbliżony do kształtu wzorca, co tłumaczy największą efektywność. **Warto również zauważyć, że w pozostałych temperaturach efektywności sorpcji ftalanu na MIP-ie i NIP-ie były podobne**. Można

przypuszczać, że w tych warunkach proces sorpcji zachodzi w strukturze porowatej polimerów, a nie w specyficznych i dedykowanych miejscach sorpcji dla DEP.

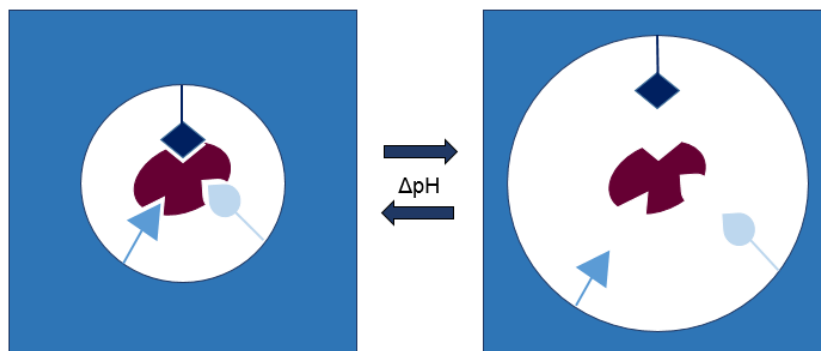
Oprócz właściwości sorpcyjnych, ważną cechą sorbentów jest ich w miarę szybka regeneracja, przy użyciu jak najmniejszej ilości eluentów. Zatem, aby dokończyć charakterystykę sorpcyjno-desorpcyjną i potwierdzić możliwość regeneracji sorbentów za pomocą wody o innej temperaturze niż 35°C, przeprowadziłam badania efektywności tego procesu. Zauważyłam, że desorpcja najefektywniej przebiegała dla termoczułego MIP-u w 60°C (Table 5, H5), podczas gdy dla NIP-u zachodziła ona z mniejszą skutecznością. **Kolejną ważną kwestią podczas wykorzystywania sorbentów lub membran w procesach separacyjnych jest stabilność ich właściwości.** Z tego powodu zsyntetyzowane materiały poddawałam wielokrotnym procesom sorpcji-desorpcji, by udowodnić, że zmiany konformacji łańcuchów polimerowych nie wpływają na jakość otrzymanych odcisków, a efektywność ich działania się nie zmienia. Proces sorpcji prowadziłam w 35°C, natomiast desorpcji w 60°C. Przeprowadzone próby wykazały, że **efektywność działania termoczułego MIP-u nie zmieniła się w kolejnych cyklach.**

Następnym uzyskanym materiałem *multifunkcyjnym* był MIP, który posiadał pH-czułe łańcuchy poli(kwasu metakrylowego), (PMAAc) [H7]. Struktury posiadające odciski ftalanu dibutyli (DBP) zsyntetyzowałam metodą polimeryzacji w bloku. Jako monomery wykorzystałam kwas metakrylowy (z zadaniem uwrażliwienia matrycy polimerowej na zmiany pH), metakrylan metylu (z zadaniem „rozsunięcia” grup karboksylowych i zwiększenia hydrofobowości) diwinylobenzen (z zadaniem sieciowania polimeru). Otrzymałam serię sorbentów, w których zawartość DVB wynosiła 70% wag. Tę wartość wybrałam w poprzednich syntezach MIP-ów jako jedną z lepszych. Podczas badań dobierałam ilości kwasu metakrylowego i metakrylanu metylu, ilości ftalanu, a reakcje polimeryzacji prowadziłam w dwóch rozpuszczalnikach: n-oktanie i n-heksanie. Dla otrzymanych materiałów określałam typowe właściwości fizykochemiczne: ich strukturę porowatą, ilość grup karboksylowych, czy chłonność wody. Oceniłam również zdolność do sorpcji DBP w różnych warunkach procesowych. Dla wyselekcjonowanych par MIP i NIP bardziej szczegółowo scharakteryzowałam ich właściwości sorpcyjne, opracowując izotermę i kinetykę, a także selektywność sorpcji. Zbadałam również możliwości desorpcji DBP w zależności od pH roztworu wymywającego.

Zauważyłam, że sorpcja DBP zmieniała się w zależności od typu materiału, jak i od pH środowiska (Table 1, H7). **Decydującym czynnikiem wpływającym na właściwości tej grupy MIP-ów była ilość wprowadzanego pH-czułego monomeru do mieszaniny polimeryzacyjnej.** Dla materiałów otrzymanych z mieszanin o mniejszym (10% wag.) udziale kwasu metakrylowego, pojemność sorpcyjna NIP-ów była często większa, niż ich wdrukowanych analogów. W przypadku polimerów otrzymanych z mieszanin zawierających największe ilości MAAc (30% wag.), nie obserwowałam już takiej zależności (Table 1, H7). Można przypuszczać, iż w sorbentach z mniejszą ilością kwasu metakrylowego, nie wytwarzały się właściwie kompleksy pre-polimeryzacyjne, a w konsekwencji nie powstały odpowiednie *wnęki* w matrycach polimerowych. W przypadku mieszanin z większą ilością MAAc, o obecności potencjalnych odcisków świadczyły lepsze właściwości sorpcyjne MIP-

ów. Zauważyłam również, że większymi pojemnościami sorpcyjnymi charakteryzowały się próbki otrzymane w obecności n-oktanu jako poroforu. Związane to było prawdopodobnie z wielkościami powierzchni właściwych polimerów (Table 7 i Figure 5a, 5b i 6, H7). Jednak w mojej opinii bardziej istotnym czynnikiem, wpływającym na jakość zsyntetyzowanych sorbentów, **był rozkład wielkości porów w badanych materiałach** (Figure 6, H7). **Zauważyłam bowiem, że polimery otrzymane z wykorzystaniem n-oktanu miały bardziej uporządkowaną strukturę i węższy rozkład wielkości porów.** Te wszystkie elementy miały ogromny wpływ na efektywności sorpcji na poszczególnych próbkach.

Przy pracy z MIP-ami zawierającymi łańcuchy polimerów wrażliwych na bodźce, trudniej jest wyselekcjonować dobrze działający sorbent. Trzeba porównać właściwości polimerów w różnych warunkach, czy to pH, czy temperatury. Tak jak w przypadku polimeru termoczułego, tak i w wypadku polimeru pH-wrażliwego ważna była nie tylko różnica w efektywności sorpcji pomiędzy MIP, a jego NIP-owym analogiem. **Istotna była również duża różnica zdolności usuwania DBP w funkcji pH.** Najbardziej zróżnicowane wyniki dotyczące sorpcji w zależności od pH, wykazały próbki powstałe w obecności n-oktanu z największym udziałem MAAc. Z zaprezentowanych danych wynika, że w całym zakresie pH pochłanianie DBP przez MIP było bardziej efektywne w porównaniu z NIP. **Ponadto zauważyłam, że sorpcja była największa przy pH = 6.** Można to korelować z pK_a grup karboksylowych kwasu poli(metakrylowego) – w pH = 6 grupy te są słabo zdysocjowane, a sieć polimerowa jest skurczona. W wyższych wartościach pH sieć polimerowa staje się bardziej rozluźniona, a kształty odcisków mogą ulegać zmianie (Rys. 3). W konsekwencji sorpcja DBP uległa zmniejszeniu. **Zjawisko to wykorzystałam w procesie desorpcji. Prowadząc go w roztworze o pH = 8, osiągnęłam regenerację sorbentu sięgającą niemal 90%.** W celu jeszcze dokładniejszej analizy jakości centrów aktywnych odpowiedzialnych za sorpcję ftalanu dibutyli skorzystałam z procedury Scatcharda. Wykazałam, że MIP charakteryzuje się dwoma populacjami centrów aktywnych, natomiast w analogu nieposiadającym odcisków – tylko jedną. W trakcie analiz sorpcyjnych zbadalam również szybkość sorpcji na tej wybranej parze polimerów (Figure 3, H7). Zauważyłam, że w przypadku MIP-u równowaga adsorpcji ustaliła się po 2 godzinach, **zaś połowa związanego DBP została zaadsorbowana już w ciągu pierwszych 7 minut od rozpoczęcia procesu sorpcji.** Dla NIP-u czasy te wynosiły odpowiednio 3 h i 15 min. Obecność odcisków w matrycy polimerowej MIP zwiększyło prawdopodobnie szybkość sorpcji oraz jego pojemność sorpcyjną. Dane eksperymentalne uzyskane podczas określania szybkości sorpcji, analizowałam stosując równania wynikające z drugiego prawa Ficka. Otrzymane współczynniki korelacji liniowej pozwoliły mi wskazać, że czynnikiem limitującym szybkość procesu sorpcji dla obu materiałów była dyfuzja wewnątrz ziaren polimerów (Table 4, H7).



Rys. 3. Schematyczna prezentacja zmiany wielkości *wnęk* na skutek zwiększenia/zmniejszenia pH roztworu.

Ważną właściwością sorbentów MIP jest ich selektywność. W tym celu przeprowadziłam sorpcję innych rodzajów ftalanów z równomolowego wodnego roztworu wielkoskładnikowego (DMP, DEP i DBP). Przeprowadzone badania pozwoliły mi na porównanie współczynników selektywności sorpcji (Eq. 5, **H7**), obliczonych jako stosunek sorpcji DBP względem sorpcji badanego ftalanu. Otrzymane dane wykazały, że zsyntetyzowane materiały najlepiej sorbują odciskany w matrycy ftalan dibutyłu.

PODSUMOWANIE

Prezentowany cykl prac [**H1-H9**] przedstawia metody otrzymywania i charakterystykę *biomimetycznych* materiałów polimerowych w różnych postaciach fizycznych. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałam polimery z odciskami molekularnymi w formie bloków, sfer, warstw naniesionych na różnych powierzchniach. Zsyntetyzowałam również materiały wrażliwe na bodźce zewnętrzne. W ostatnim etapie prac połączyłam unikalne cechy MIP-ów i *inteligentnych* polimerów, aby uzyskać *multifunkcjonalne* struktury. Do najważniejszych osiągnięć będących nowością naukową zaliczam:

1. Opracowanie metody syntezy sorbentów typu MIP przez emulgowanie membranowe monomerów i polimeryzację otrzymanych emulsji.
2. Wykorzystanie zmian konfiguracji łańcuchów polimerowych szczepionych do powierzchni membran do otrzymania membran czułych na bodźce środowiskowe.
3. Wykorzystanie membran porowatych z żelem polielektrolitowym w porach do kontrolowanego przez pH wydzielania jonów jednowartościowych.
4. Wykazanie termoczułości łańcuchów poli(kwasu akrylowego).
5. Opracowanie *multifunkcyjnych* sorbentów polimerowych łączących w sobie cechy polimerów z odciskami molekularnymi i polimerów wrażliwych na bodźce zewnętrzne.
6. Opracowanie prostego sposobu regeneracji *multifunkcyjnych* sorbentów przez zmiany temperatury i kwasowości roztworów regenerujących.

Literatura

- [1] M. Sheikhpour, L. Barani, A. Kasaeian, "Biomimetics in drug delivery system: A critical review", *Journal of Controlled Release*, 253 (2017) 97.
- [2] A. Mujahid, N. Iqbal, A. Afzal, "Bioimprinting strategies: From soft lithography to biomimetic sensors and beyond", *Biotechnology Advances*, 31 (2013) 1453.
- [3] R.J. Witorsch, "Endocrine Disruptors: Can Biological Effects and Environmental Risks Be Predicted?", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 36 (2002) 118.
- [4] J.L. Coughlin, B. Winnik, B. Buckley, "Measurement of bisphenol A, bisphenol A β -D-glucuronide, genistein and genistein 4'- β -D-glucuronide via SPE and HPLC-MS/MS", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401 (2011) 995.
- [5] B. Sellegren, *Molecularly imprinted polymers: Vol 23. Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry*, Elsevier, 2001, Amsterdam.
- [6] G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates*, *Tetrahedron Letters*, 14 (44) (1973) 4329.
- [7] G. Vlatakis, L.I. Andersson, R. Muller, K. Mosbach, "Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting", *Nature*, 361 (6413) (1993) 645.
- [8] N.B. Samarth et al. "Ahistorical perspective and development of molecular imprinting polymer – A review", *Chemistry International*, 1 (4) (2015) 202.
- [9] C. Alvares-Lorenzo, A. Concheiro (Eds.): "Handbook of Molecularly Imprinted Polymers" Smithers Rapra Publishing, 2013, Shrewsbury.
- [10] P.A.G. Cormack, A.Z. Elorza, "Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization", *Journal of Chromatography B*, 804 (2004) 173.
- [11] H. Yan, K. H. Row, "Characteristic and Synthesis Approach of Molecularly Imprinted Polymer", *International Journal of Molecular Sciences*, 7 (2006) 155.
- [12] Ch. He, Y. Long, J. Pan, K. Li, F. Liu, "Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples", *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70 (2) (2007) 133.
- [13] A. Biffis, G. Dvorakova, A. Falcimaigne-Cordin, "Physical Forms of MIPs, Topics in Current Chemistry", 325 (2012) 29.
- [14] S. Omi, T. Taguchi, M. Nagai, G.-H. Ma, "Synthesis of 100 μ m uniform porous spheres by SPG emulsification with subsequent swelling of the droplets", *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (1997) 931.
- [15] S. Sugiura, M. Nakajima, M. Seki, "Preparation of Monodispersed Polymeric Microspheres over 50 μ m Employing Microchannel Emulsification", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 4043.
- [16] S. M. Joscelyne, G. Trägårdh, "Membrane emulsification – a literature review", *Journal of Membrane Science*, 169 (2000) 107.
- [17] M.T. Stillwell, R.G. Holdich, S. R. Kosvintsev, G. Gasparini, I. W. Cumming, "Stirred Cell Membrane Emulsification and Factors Influencing Dispersion Drop Size and Uniformity", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 965.
- [18] A. B. Koltuniewicz, A. Witek, K. Bezak, "Efficiency of membrane-sorption integrated processes", *Journal of Membrane Science*, 239 (2004) 129.
- [19] N. Kabay, M. Bryjak, M. Schlosser, M. Kitis, S. Avlonitis, Z. Matejka, I. Al-Mutaz, M. Yuksel, "Adsorption-membrane filtration hybrid process for boron removal from seawater: an overview", *Desalination*, 223 (2008) 38.
- [20] N. Kabay, M. Bryjak, "Hybrid processes combining sorption and membrane filtration" in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, Eds. E. Hoek and V.V. Tarabara, New York, 2013, John Wiley.

- [21] I. Gancarz, M. Bryjak, J. Wolska, A. Siekierka, W. Kujawski, “*Membranes with a plasma deposited titanium isopropoxide layer*”, *Chemical Papers.*, 70 (3) (2016) 350.
- [22] M. Bryjak, I. Gancarz, K. Smolinska, “*Plasma nanostructuring of porous polymer membranes*”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 161 (2010) 2.
- [23] K. Smolinska, M. Bryjak, “*Stimuli response polypropylene membranes as selective separators for alkaline ions*”, *Desalination*, 300 (2012) 64.
- [24] E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C.G. Polivan, W. Meier, “*Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications in Nanomedicine*”, *Biointerphases*, 7 (2012) 9.
- [25] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, “*Stimuli-responsive polymers and their applications*”, *Polymer Chemistry*, 8 (2017) 127.
- [26] A. Kumar, A. Srivastava, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, “*Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications*”, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 1205.
- [27] Z. Wang, J. Wu, P. Zhao, N. Dai, Z. Zhai, T. Ai, “*Improving cracking resistance of cement mortar by thermos-sensitive poly N-isopropyl acrylamide (PNIPAM) gels*”, *Journal of Cleaner Production*, 176 (2018) 1292.
- [28] R. Singh, S.A. Deshmukh, G. Kamath, S.K.R.S. Sankaranarayanan, G. Balasubramanian, “*Controlling the aqueous solubility of PNIPAM with hydrophobic molecular units*”, *Computation Materials Science*, 126 (2017) 191.
- [29] Y.-Ch. Chen, R. Xie, L.-Y. Chu, “*Stimuli-responsive gating membranes responding to temperature, pH, salt concentration and anion species*”, *Journal of Membrane Science*, 442 (2013) 206.
- [30] D. Wandera, S.R. Wickramasingh, S.M. Husson, “*Stimuli-responsive membranes*”, *Journal of Membrane Science*, 357 (2010) 6.
- [31] S. Yu, Z. Lü, Z. Chen, X. Liu, M. Liu, C. Gao, „*Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties*”, *Journal of Membrane Science*, 371 (2011) 293.
- [32] R. Huang, L.K. Kostanski, C.D.M. Filipe, R. Ghosh, “*Environment-responsive hydrogel-based ultrafiltration membranes for protein bioseparation*”, *Journal of Membrane Science*, 336 (2009) 42.
- [33] H.-Y. Yu, W. Li, J. Zhou, J.S. Gu, L. Huang, Z.-Q. Tang, X.-W. Wei, “*Thermo- and pH-responsive polypropylene microporous membrane prepared by the photoinduced RAFT-mediated graft copolymerization*”, *Journal of Membrane Science*, 343 (2009) 82.
- [34] E. E. Makhaeva, H. Tenhu, A.R. Khokhlov, “*Behavior of poly(N-vinylcaprolactam-co-methacrylic acid) macromolecules in aqueous solution: Interplay between coulombic and hydrophobic interaction*”, *Macromolecules*, 35 (5) (2002) 1870.
- [35] C. Ni, X.-X. Zhu, “*Synthesis and swelling behavior of thermosensitive hydrogels based on N-substituted acrylamides and sodium acrylate*”, *European Polymer Journal*, 40 (6) (2004) 1075.
- [36] A. Hamerska-Dudra, J. Bryjak, A.W. Trochimczuk, “*Novel method of enzymes stabilization on crosslinker thermosensitive carriers*”, *Enzyme and Microbial Technology*, 38 (2006) 921.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Osiągnięcia naukowo-badawcze nieobjęte monotematycznym cyklem publikacji są przedstawione poniżej zgodnie z podziałem na:

- badania przeprowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (publikacje II. **A1-A2**, II. **C1-C4** oraz II. **D1-D5** przedstawione w Załączniku 4)
- badania przeprowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (publikacje II. **A3-A18**, II. **C5-C10** oraz II. **D6-D20** przedstawione w Załączniku 4).

3.1. Okres 1998-2008 (przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora)

W latach 1998-2003 studiowałam na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, na kierunku Technologia Chemiczna, specjalności Chemia i Technologia Polimerów. W trakcie studiów podejmowałam prace badawcze z zakresu modyfikacji polimerów, a następnie otrzymywania z nich membran oraz charakterystyki ich właściwości separacyjnych i fizykochemicznych. Pracę magisterską zatytułowaną „*Nitrowanie i aminowanie polisulfonu*” wykonywałam pod kierunkiem dr inż. Gryzeldy Poźniak. Efektem pracy była prezentacja wyników na konferencji naukowej [D1] (Modyfikacja polimerów, XVI Konferencja naukowa, Polanica Zdrój, 23-26 września 2003 r.). Studia z tytułem zawodowym magistra inżyniera ukończyłam w roku 2003.

W październiku 2003 roku rozpoczęłam studia doktoranckie w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, a później, po zmianach strukturalnych Uczelni, w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechniki Wrocławskiej. W trakcie studiów doktoranckich byłam **głównym wykonawcą grantu promotorskiego MNiSW nr 3 T09B 081 29**, zatytułowanego „**Membranowe metody otrzymywania funkcjonalnych mikrosfer do usuwania boru z wody**”. Byłam również wykonawcą:

- **grantu badawczego NATO-CLG 980131 pt. “Development of Innovative Treatment Process for Geothermal Wastewater”,**
- **grantu badawczego NATO-CLG 980023 pt. „Development of a Separation Process for Boron Removal from Wastewater”,**
- **grantu badawczego MEDRC nr 04-AS-004, zatytułowanego “Study of the Adsorption-Membrane Filtration (AMF) Hybrid Process for Removal of Boron from Seawater”.**

Wyniki badań realizowanych w trakcie doktoratu posłużyły także do realizacji **projektu badawczego MNiSW nr 3 T08E 095 26**, zatytułowanego „**Funkcjonalne mikrosfery polimerowe**“.

Podczas studiów doktoranckich odbyłam dwa staże naukowo-badawcze. Pierwszy z nich to **trzymiesięczny staż w 2004 r. na Uniwersytecie Turyńskim we Włoszech, w zespole prof. Francesco Trotty**. Drugi ze staży to **dwumiesięczny staż, który odbyłam w 2005 r. na Uniwersytecie Egejskim w Izmirze w Turcji, w zespole prof. Nalan Kabay**.

W trakcie realizacji studiów doktoranckich brałam również czynny udział w przygotowaniu trzech konferencji. Dwóch krajowych: Modyfikacja Polimerów 2003 i Modyfikacja Polimerów 2007 oraz jednej międzynarodowej: Permea 2005.

3.2. Rozprawa doktorska

Pracę doktorską zatytułowaną „*Membranowe metody otrzymywania mikrosfer polimerowych*” wykonywałam pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marka Bryjaka – praca została obroniona lipcu 2008 r., uzyskałam stopień doktora w zakresie nauk technicznych.

Tematyka mojej pracy doktorskiej dotyczyła otrzymywania żelowych mikrosfer terpolimeru chlorku winylobenzylu, styrenu i diwinylobenzenu w dwustopniowym procesie wykorzystującym w pierwszym etapie proces emulgowania membranowego. Emulgowanie membranowe pozwoliło mi, po dobraniu optymalnych warunków syntezy, na otrzymanie monodispersyjnych mikrosfer polimerowych. W kolejnym etapie prac, otrzymane mikrosfery poddawałam procesom modyfikacji (w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, w temperaturze pokojowej oraz w reaktorze mikrofalowym) w celu wprowadzenia do matrycy polimerowej grup N-metylo-D-glukaminy. Zsyntetyzowane żywice polimerowe o najlepszych właściwościach sorpcyjnych, wykorzystałam nie tylko w konwencjonalnych procesach sorpcyjnych, ale również w zintegrowanym procesie sorpcyjno-membranowym do usuwania boranów z roztworów wodnych. Cel pracy miał nie tylko walor poznawczy, otrzymane mikrosfery były testowane do usuwania boranów z permeatu z odwróconej osmozy stosowanej do odsalania wody morskiej, w której nie jest możliwe usunięcie boru do poziomu zalecanego przez WHO.

Wyniki prowadzonych prac badawczych z okresu 2003-2008 przedstawione zostały na 13 konferencjach, w tym dziesięciu międzynarodowych oraz wydane w formie 10 publikowanych prac (Załącznik 4), w tym 2 artykułów znajdujących się na tzw. „*liście filadelfijskiej*” [A1, A2] (sumaryczny impact factor przed uzyskaniem stopnia doktora wynosił 2,072, ilość punktów MNiSW to 54).

3.3. Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora (2008-2019)

W okresie X. 2008 - IX. 2010 byłam zatrudniona na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych, a od X. 2010 pracuję w tym Zakładzie na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego.

Prowadzone przeze mnie prace naukowe w okresie zatrudnienia w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechniki Wrocławskiej w latach 2008-2019 poza celami wskazanymi w publikacjach będących podstawą wniosku habilitacyjnego, dotyczyły również innych kierunków badań. W swojej pracy kontynuowałam badania związane z otrzymywaniem mikrosfer polimerowych metodą emulgowania membranowego [A3, A17, A18, C8, C9, D11, D16] oraz nad badaniami dotyczącymi syntezy żywic selektywnych dla związków boru [A5, A6, A16]. Ponadto zajmowałam się wykorzystaniem sorbentów polimerowych do odzyskiwania cennych metali z roztworów rzeczywistych [A13].

Kontynuowałam również badania związane z wykorzystaniem procesów zintegrowanych (hybrydowych), jako alternatywnych procesów oczyszczania wód z różnego rodzaju substancji (ksenohormonów, boranów) [A4, A5, A9, C6].

W swoich badaniach zajmowałam się również otrzymywaniem mikrosfer polimerowych na bazie chitozanu [A17, A18, D16]. Do ich syntezy wykorzystywałam metodę emulgowania membranowego. Sorbenty te zastosowałam w procesach oczyszczania wód, usuwając z roztworów wodnych związki chromu (VI). Badałam także ich potencjalne wykorzystanie jako nośniki leków.

Kolejnym obszarem moich badań były prace związane z otrzymywaniem i modyfikacją (metodami konwencjonalnymi i niekonwencjonalnymi) membran polimerowych [A8, A10, A11, A12, A14, D7, D10, D12, D15, D18]. Polegały one na wprowadzaniu do łańcuchów polimerowych różnego rodzaju grup funkcyjnych lub nanoszeniu na powierzchnie membran różnorodnych warstw. Struktury te wykorzystywałam w procesach oczyszczania wód lub wydobywania z nich cennych, śladowo występujących związków.

Wymieniony zakres mojej działalności naukowo-badawczej jest interdyscyplinarny: z pogranicza technologii chemicznej, inżynierii chemicznej, inżynierii materiałowej, czasem biotechnologii. Większość moich badań dotyczy różnorodnych zastosowań materiałów polimerowych w różnych dziedzinach nauki i techniki.

Po uzyskaniu stopnia doktora, wyniki badań przeprowadzonych w latach 2008-2019 opublikowałam w 20 artykułach w czasopismach z listy Journal Citation Reports (*Desalination, Separation Science and Technology, Separation and Purification Technology, Desalination and Water Treatment, Chemical Papers, Materials Chemistry and Physics, Journal of Applied Polymer Science, Materials Chemistry and Physics, Environmental Geochemistry and Health, Journal of Saudi Chemical Society*).

W październiku 2011 r. otrzymałam **półroczne stypendium naukowe** w V edycji konkursu, w ramach projektu Program Operacyjny Kapitał Ludzki Poddziałanie 4.1.1: Wzmocnienie i rozwój potencjału dydaktycznego uczelni: „*Młoda Kadra. Rozwój potencjału dydaktyczno-naukowego młodej kadry akademickiej Politechniki Wrocławskiej*”. Projekt współfinansowany był Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Tytuł badań naukowych stypendium to: „**Polimery z odciskami molekularnymi – otrzymywanie i charakterystyka**”.

W październiku 2012 roku otrzymałam **roczne stypendium naukowo-badawcze** w II edycji konkursu na prowadzenie badań stanowiących wkład w rozwój określonej dyscypliny naukowej lub artystycznej, których celem jest uzyskanie stopnia doktora habilitowanego w statutowym terminie. Stypendium było finansowane w ramach projektu PO KL „*Młoda Kadra 2015 plus. Wzbogacanie oferty dydaktycznej Politechniki Wrocławskiej w zakresie ogólnouczelnianych przedmiotów wybieralnych oraz wdrożenie nowych Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich*”, realizowanym przez Politechnikę Wrocławską od 01.10.2010 do 30.09.2015 Projekt współfinansowany był przez Unię Europejską w ramach Europejskiego

Funduszu Społecznego. Zajęłam trzecią pozycję na liście rankingowej. Tytuł badań naukowych stypendium brzmiał „**Polimery biomimetyczne**”.

W roku 2015 otrzymałam indywidualną Nagrodę Rektora Politechniki Wrocławskiej, w uznaniu wyróżniającego wkładu w działalność Uczelni. W tym samym roku otrzymałam zespołową Nagrodę Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za osiągnięcia uzyskane w dziedzinie naukowo-badawczej.

W 2016 r. uzyskałam wsparcie finansowe udziału w konferencji naukowej MIP 2016 - The 9th International Conference on Molecular Imprinting, odbywającej się w Lund w Szwecji. Finansowanie udziału w konferencji uzyskałam w ramach projektu współfinansowanego ze środków Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW) na lata 2014-2018 dla Wrocławskiego Centrum Biotechnologii, Obszar 1. **Aktywność naukowo-dydaktyczna, Podzadanie 3. Wsparcie aktywnego uczestnictwa w konferencjach naukowych.**

Zgodnie ze stanem na dzień 14. 01. 2019 r. mój łączny dorobek naukowy:

- Całkowita liczba wszystkich publikacji: **57** (przed doktoratem 11/po doktoracie 47),
- Liczba artykułów w czasopismach z bazy *Journal Citation Reports*: **22** (przed doktoratem 2/po doktoracie 20),
- Sumaryczny *Impact Factor* opublikowanych prac wynosi: **39,662** (przed doktoratem 2,47/po doktoracie 37,590),
- Punkty wg. MNiSzW: **624** (przed doktoratem 54/po doktoracie 570),
- Indeks Hirscha *h-index*: **9** (według bazy *Web of Science*),
- Ogólna liczba cytowań: **353** (według bazy *Web of Science*),
- Liczba cytowań bez autocytowań: **315** (według bazy *Web of Science*).

Zestawienie danych bibliometrycznych (ilość publikacji, liczba cytowań, indeks Hirscha) w różnych bazach naukowych, t. j. Web of Science Core Collection, Scopus, Google Scholar. (stan na 14. 01. 2019 r.)

	Web of Science	Scopus	Google Scholar
Indeks Hirscha (<i>h-index</i>)	9	9	10
Liczba publikacji	25	25	31
Liczba wszystkich cytowań	353	395	502
Liczba cytowań bez autocytowań	315	264	371

Moja działalność naukowo-badawcza była finansowana z różnych źródeł, m.in. przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, czy Unię Europejską.

W latach 2010-2012, byłam kierownikiem **własnego projektu badawczego nr: N N209 184338, pt. "Molekularne wdrukowane sorbenty polimerowe do usuwania toksycznych substancji organicznych z wody"**.

W latach 2008-2010, byłam wykonawcą:

- grantu NATO-CLG, ESP CLG 983361 zatytułowanego **“Development of an Innovative Membrane Treatment Process for Elimination of Toxic Organic Species from Water”**,
- grantu NATO-CLG, ESP EAP CLG 983277, pt. **“Removal of traces amounts of endocrine disruptors from water by nanostructured polymeric materials”**.

W ramach tych dwóch grantów brałam udział w wizytach naukowych w laboratoriach partnerów, z którymi realizowane były projekty. Pierwsza odbyła się w maju 2009 roku w Izmirze w Turcji (Ege University) w laboratorium prof. Nalan Kabay. Druga w czerwcu 2010 r. w Turynie we Włoszech (University of Turin) w laboratorium prof. Francesco Trotty.

W latach 2010-2014, brałam udział w międzynarodowym projekcie badawczym **“CHILTURPOL 2”** (FP7-PEOPLE-2010-IRSES- Europe and Chile unite for clean water – the Chilean and Europe environmental scientists investigated how best to remove arsenic and chromium from water supplies – Innovative materials and methods for water treatment – CORDIS), w ramach którego odbyłam **dwumiesięczny staż w 2013 r. w University of Concepcion, Center for the Research of Advanced Polymers w Chile, w zespole prof. Bernabe Rivasa.**

Byłam również wykonawcą międzynarodowego projektu w ramach 7FP (Grant FET nr: 256868) zatytułowanego **“Capacitive mixing as a novel principle for generation of clean renewable energy from salinity differences”**- w latach 2011-2014.

Uczestniczyłam także w trzech grantach POIG:

- WND Grant POIG (POIG.01.04.00-24-044/10), pt. **„Opracowanie technologii produkcji ciągłej folii modyfikowanej powierzchniowo oraz opracowanie zestawów fotowoltaicznych”**- okresie od 2011 do 2013 r.,
- grant NanoMat Grant POIG (POIG.01.01.02-02-002/08) pt. **“Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach”** – w latach 2010-2014,
- NanoMat Grant POIG (WCB/46/V/2015) pt. **”Opracowanie nowych układów wskaźnikowych”**, w 2015 r.

W latach 2007-2010, pracowałam w grantie rozwojowym (nr: R 05 022 03) zatytułowanym **„Technologia trwałej hydrofilizacji folii polimerowych przy użyciu plazmy niskotemperaturowej”**.

Obecnie jestem wykonawcą dwóch grantów:

- międzynarodowego grantu (POLTUR2/1/2017) zatytułowanego: **„Integrated management of geothermal water: recover of energy and water “Geotherm”**”,
- grantu NCN (UMO-2016/23/D/ST8/01267) pt. **„Wytwarzanie i badanie właściwości fizykochemicznych i mechanicznych trójwymiarowych struktur kompozytowych zawierających środki przeciwdrobnoustrojowe”**.

Wyniki moich badań były prezentowane w okresie 2008-2019 na 13 krajowych i 26 międzynarodowych konferencjach (współautorstwo 6 referatów, w tym 5 na konferencjach

międzynarodowych oraz 62 posterów, w tym 43 na konferencjach międzynarodowych – Załącznik 4).

Realizacja moich badań odbywa się we współpracy z następującymi ośrodkami naukowymi:

- Ege University w Izmirze, Turcja, prof. Nalan Kabay,
- Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska, prof. Wojciech Kujawski,
- University of Concepcion w Concepcion, Chile, prof. Bernabe Rivas,
- University of Turin w Turynie, Włochy, prof. Francesco Trotta,
- Akademia Górniczo Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Polska, prof. Barbara Tomaszewska,
- Department of Chemistry, University of the Western Cape w Cape Town, RPA, prof. Leslie Petrik,
- Department of Chemical Engineering, Cape Peninsula University of Technology w Cape Town, RPA, prof. Bruce Hendry,
- University of Santiago, Faculty of Chemistry and Biology, w Santiago, Chile, dr Julio Sanchez.

Od października 2011 roku do czerwca 2012 roku odbyłam dwusemestralne studia podyplomowe zatytułowane „**Zarządzanie projektem badawczym i komercjalizacja wyników badań. Studia podyplomowe dla pracowników jednostek naukowych i podmiotów działających na rzecz nauki**” współfinansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki Priorytet IV: **Szkolnictwo wyższe i nauka, Działanie 4.2: Rozwój kwalifikacji kadr systemu B+R i wzrost świadomości roli nauki w rozwoju gospodarczym**. Po ukończeniu tych studiów w czerwcu 2012 roku przystąpiłam i uzyskałam certyfikat **IPMA-Level D: Certified Project Management Associate**, wg metodologii International Project Management Association.

W latach 2008-2019 wykonałam recenzje prac w następujących renomowanych czasopismach: *Separation Science and Technology, Desalination, Desalination and Water Treatment, Journal of Applied Polymer Science, Toxicological & Environmental Chemistry, Recent Innovations in Chemical Engineering, Chemosphere, International Journal of Current Advanced Research, Journal of Separation Science, Current Organic Synthesis, Acta Biomaterialia, Journal of Hazardous Materials, Separation and Purification Technology, Chemical Papers, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, Journal of Environmental Science and Technology, Journal of Environmental Science and Health, Part A, Journal of the Chemical Society of Pakistan, Environmental Science and Pollution Research, Journal of Advanced Dielectrics, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Advances in Polymer Science, African Journal of Pure and Applied Chemistry, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Journal of Progress in Nanotechnology and Nanomaterials, Toxicological & Environmental Chemistry, Journal of Membrane Science, Water Research, Science of the Total Environment, Environmental Geochemistry and Health, Drying Technology, Carbohydrate Research.*

Szczegółowy wykaz wszystkich opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki przedstawiono w załączniku nr 4 wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

3.4. Perspektywy badawcze na przyszłość

Do zadań, które w perspektywie zamierzam realizować, należą m.in. rozszerzenie dotychczasowych badań dotyczących połączenia wrażliwych na bodźce struktur i molekularnie wdrukowanych polimerów, aby uzyskać **sensory samoregulujące**, mogące mieć zastosowanie w różnego rodzaju dziedzinach nauki (inżynieria chemiczna, technologia chemiczna, ochrona środowiska).

Kolejna dziedzina badań to wykorzystanie naturalnych polimerów, często będących odpadami, do wytwarzania zarówno sorbentów, jak i molekularnie wdrukowanych struktur.

Zamierzam również kontynuować badania nad modyfikacją membran polimerowych, zarówno metodą modyfikacji plazmowej, jak i metodami konwencjonalnymi.

Następnym obszarem będzie wykorzystanie otrzymanych struktur, zarówno w formie cząstek polimerowych, jak i membran, w procesach oczyszczania wód oraz w procesach odzyskiwania z roztworów wodnych różnorodnego pochodzenia (ścieki, wody morskie, wody geotermalne, itd.) cennych, śladowo występujących związków (np. litu).

Wrocław, 14. 01. 2019 r.



Podpis