

Agnieszka Lipowczan

*Nowe polimery zawierające fosfor w swojej strukturze*  
– *synteza, właściwości i zastosowania*

Niniejsza rozprawa doktorska służy opisowi syntez, właściwości oraz określeniu potencjału aplikacyjnego nowych materiałów polimerowych zawierających fosfor w swojej strukturze.

Rozprawa zawiera opis syntezy i charakterystykę czterech grup materiałów polimerowych:

1. Hydrożeli/superabsorbentów polimerowych (SAP), do syntezy których zastosowano kwas akrylowy (AAc), 2-(metakryloiloalksy)etylofosforan (MEP) lub bis-[(2-metakryloiloalksy)etylo] fosforan (BMEP).
2. Wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (full-IPN), gdzie jako sieć pierwotną zastosowano P(MEP), a jako sieć wtórną wyselekcjonowany kopolimer AAc/BMEP (punkt 1).
3. Fosforylowane polirole polieterowe na bazie sacharozy i gliceryny typu Rokopol<sup>®</sup> GS364, Rokopol<sup>®</sup> GS484, które następnie wykorzystane mogą zostać do syntezy hydrożeli typu full-IPN (sieć pierwotna). Jako sieć wtórną ponownie wykorzystano wybrany kopolimer AAc/BMEP (punkt 1).
4. Wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (full-IPN), gdzie jako sieć pierwotną zastosowano N-winyloformamid (NVFAM) usieciowany triakrylanem pentaerytrytolu (PETA), a jako sieć wtórną podobnie jak w przypadkach 2 i 3, kopolimer AAc/MEP (punkt 1).

Polimery te syntetyzowane były metodą polimeryzacji blokowej wg mechanizmu wolnorodnikowego. Wybór monomerów do poszczególnych kompozycji oraz techniki syntezy są kluczowymi elementami uzasadniającymi celowość niniejszej pracy w kontekście późniejszego zastosowania otrzymanych polimerów.

Organiczne fosforany cechują się ograniczoną stabilnością hydrolytyczną. Według danych literaturowych, MEP może ulegać hydrolizie w wodzie wg dwóch mechanizmów, spośród których jeden prowadzi do utworzenia kwasu fosforowego oraz metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA). Cecha ta wykorzystana została w badaniach jako możliwość zastosowania tego monomeru w roli źródła fosforu, uwalnianego z hydrożelu na skutek

hydrolizy. Fosforany, np. sól potasowa kwasu fosforowego, to jedne z najważniejszych nawozów stosowanych w rolnictwie. Fosfor, obok potasu i azotu, jest jednym z podstawowych makroskładników, przy czym rośliny bardzo często zmagają się z jego niedoborem w glebie. Niewystarczająca ilość tego pierwiastka prowadzi do niekorzystnych zmian fizjologicznych i metabolicznych, co często jest powodem znacznego zmniejszenia ilości plonów, pociągając za sobą poważne straty ekonomiczne. Fosfor jest składnikiem, którego zasoby są skończone i nieodnawialne, dlatego też niezmiernie istotne jest zrównoważone jego wykorzystywanie, tym bardziej, że nadmierne stosowanie produktów zawierających fosfor prowadzi do niekorzystnych zjawisk w ekosystemach wodnych, takich jak chociażby eutrofizacja.

W trakcie badań dotyczących pierwszej grupy materiałów potwierdzono i wykorzystano niewielką stabilność hydrolityczną MEP i BMEP, umożliwiającą zastosowanie powyższych polimerów do uwalniania fosforanów. Dzięki temu hydrożel, poza podstawową funkcją retencjonowania wody, jest także narzędziem do kontrolowanego uwalniania składników niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin (ang. *slow release device* – *SRD*, *slow release fertilizer* - *SRF* lub *slow release fertilizer hydrogel* – *SRFH*). Ponadto potwierdzono i wykorzystano obecność czterofunkcyjnego monomeru BMEP w handlowym MEP i po raz pierwszy, według mojej najlepszej wiedzy, zastosowano ten produkt jako środek sieciujący do syntezy hydrożeli. W związku z tym, że obydwa wymienione związki fosforoorganiczne ulegają hydrolizie, a hydroliza BMEP związana jest bezpośrednio ze zmniejszeniem się stopnia usieciowania, hydrożele zmieniają swoje właściwości w czasie – uwalniając fosforany, zwiększają jednocześnie zdolność do absorpcji wody. Właściwość ta jest jednak możliwa do zaobserwowania tylko w pewnym zakresie nominalnego stopnia usieciowania. Warto w tym miejscu zaznaczyć także, że BMEP po raz pierwszy został wykorzystany w syntezie hydrożeli dla rolnictwa dopiero w 2016 r. W tym okresie prowadzone były już badania nad hydrożelami omawianymi w rozprawie.

Wiele handlowych hydrożeli stosowanych w rolnictwie produkowanych jest z użyciem akryloamidu (AAM). Jest to w ostatnich latach kontrowersyjny temat, szczególnie mając na uwadze toksyczne i kancerogenne właściwości AAM i konsekwencje stosowania tego monomeru do produkcji agrożeli. Zastąpienie akryloamidu lub jego pochodnych związkami fosforoorganicznymi, które nie dość, że nie cechują się mniejszą toksycznością, a ponadto mogą spełniać dodatkowe funkcje będąc elementem struktury hydrożelu, wydaje się być zatem w pełni zasadne.

Praca stanowi źródło nowych informacji nt. wymienionych monomerów i polimerów fosforoorganicznych. Przedstawione tu materiały są produktami nowatorskimi i cechują się przede wszystkim bardzo dobrą zdolnością do absorpcji wody. Obecność kwasowych grup funkcyjnych determinuje zdolność do odpowiedzi materiałów na zmianę warunków środowiska, jednocześnie klasyfikując te polimery do grupy materiałów inteligentnych (ang. *smart materials*). Pokazano, że sterowanie tymi właściwościami jest możliwe nie tylko poprzez dobór i stosunek ilościowy składników mieszaniny polimeryzacyjnej, ale także poprzez metodę polimeryzacji.

Docelowo, właściwości tych hydrożeli mają spełniać potrzeby sektora rolniczego, toteż ich charakterystyki dokonano mając na uwadze właśnie to zastosowanie. Charakterystyka obejmuje zdolność do pęcznienia, zachowanie w różnych warunkach pH, siły jonowej oraz w warunkach symulowanych, stabilność hydrolityczną, analizy spektroskopowe. Właściwości uzyskanych materiałów zostały zestawione i porównane z wybranymi handlowymi hydrożelami dla rolnictwa, zawierającymi w swojej strukturze mery akryloamidu lub jego pochodne.