

Magdalena Legan

Synteza i właściwości separacyjne i katalityczne hydrofilowych materiałów polimerowych HIPE (High Internal Phase Emulsion)

W niniejszej pracy zaprezentowano syntezę hydrofilowych polimerów typu poli(HIPE) ich charakterystykę, właściwości sorpcyjne oraz katalityczne.

Przeprowadzone badania pozwoliły na otrzymanie materiałów poli(HIPE) o różnej strukturze. Do syntezy pierwszego polimeru zastosowano polimeryzację emulsji O/W (olej/woda), zawierającej monomery VBC/DVB (chlorek winylobenzenu/diwinylobenzen). Otrzymany polimer został zmodyfikowany za pomocą alkiloimidazoli: N-metyloimidazolu dając (poli(HIPE)M) oraz N-butyloimidazolu dając (poli(HIPE)B). Polimery te posiadały grupy imidazoliowe w ilości 1,83 mmol/g oraz 1,63 mmol/g. Drugi polimer - (poli(HIPE)ViM) – przygotowano poprzez polimeryzację soli diimidazoliowej, znajdującej się w układzie emulsji W/O/W (woda/olej/woda). Polimer ten posiadał centra aktywne w ilości 4,20 mmol/g. Struktura materiałów poli(HIPE) charakteryzowała się otwartą postacią komórkową oraz porowatością sięgającą nawet 90%. Analizę właściwości sorpcyjnych dla tych materiałów wykonano wobec wodnych roztworów jonów F^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$, PO_4^{3-} , szczawianów, malonianów, winianów, mlecznów, jabłczanów, cytrynianów, glukonolaktonianów. Sorpcję przeprowadzono w warunkach statycznych, stosując jedno i wieloskładnikowe roztwory. Badania sorpcyjne na obu materiałach poli(HIPE) wykazały ich zdolność do separacji anionów w środowisku wodnym. Pozwoliło to na określenie szeregu selektywności dla polimeru (poli(HIPE)ViM) w kolejności: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Br^- > H_2PO_4^- > Cl^- > F^-$, dla jonów organicznych: szczawiany > winiany > jabłczany > mleczany > cytryniany. Natomiast szereg selektywności dla polimeru (poli(HIPE)M) określono w kierunku: $Br^- > NO_3^- > PO_4^{3-} > F^- > Cl^-$ oraz w przypadku (poli(HIPE)B): $Br^- > PO_4^{3-} > NO_3^- > Cl^- > F^-$. Badania sorpcji anionów nieorganicznych z wieloskładnikowych roztworów wykazały, że aniony dwuwartościowe były lepiej sorbowane w porównaniu do jednowartościowych anionów. Największe wartości współczynników podziału odnotowano dla jonów siarczanowych, bromkowych oraz azotanowych, charakteryzujących się większą polaryzowalnością w porównaniu do pozostałych jonów. Selektywność polimerów wobec anionów organicznych powiązано z ich ciężarami cząsteczkowymi i właściwościami chemicznymi kwasów karboksylowych. Największe współczynniki selektywności wykazały szczawiany oraz jabłczany. Zbadano także wpływ pH roztworu na sorpcję wyżej wymienionych anionów. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wielkość adsorpcji zależy od pH

roztworu, które decyduje o stopniu jonizacji cząsteczek kwasów, co związane jest bezpośrednio z efektywnością wymiany jonowej.

Kolejnym elementem badań było przeprowadzenie reakcji katalitycznych z wykorzystaniem polimerów poli(HIPE). Pozwoliło to na określenie wpływu budowy zastosowanego katalizatora szczególnie jego formy jonowej na aktywność reakcji dialkylowania i cykloalkilowania acetylooctanu etylu. Na podstawie tego eksperymentu ustalono, że najbardziej aktywną formą jonową poli(HIPE), zapewniającą dużą wydajność produktu był katalizator (poli(HIPE)M[Br⁻] oraz (poli(HIPE)ViM[Br⁻]. W reakcji dialkylowania acetylooctanu etylu zastosowanie dwukrotnego nadmiaru czynnika alkilującego (bromku allylowego) zapewniło otrzymanie produktów dipodstawionych z dużą wydajnością sięgającą 98%. Zastosowanie równomolowego stosunku związku metylenowego do halogenu skutkowało otrzymaniem dwóch produktów - monopodstawionego oraz dipodstawionego. Jednakże ta sama reakcja przeprowadzona w eksperymencie kontrolnym bez dodatku imidazoliowego katalizatora, pozwoliła na syntezę produktu alkilowania z wydajnością zaledwie 68%. Ten wynik wykazał, że katalizatory poli(HIPE) zapewniają otrzymanie produktu dialkylowania o większej wydajności. Następnie w pracy zbadano rolę katalizatorów poli(HIPE) w reakcji cykloalkilowania z wykorzystaniem dwóch substratów: 1,4 dibromobutanu oraz 1,2 dibromoetanu. Zastosowanie pierwszego substratu pozwoliło na uzyskanie produktu z wydajnością 97%. Natomiast reakcja otrzymania pierścienia cyklopropanowego dała zaledwie 40% wydajności. W przypadku otrzymywania produktów cyklopropanowych eksperyment był utrudniony ze względu na niekorzystną barierę energetyczną procesu tworzenia trójczłonowego pierścienia.

W następnym etapie badań wykonano syntezę polimeru (poli(HIPE)GMA bazującego na metakrylanie glicylylu. Na jego powierzchni zaimmobilizowano Proteinę A. Przygotowany w ten sposób materiał posłużył, jako adsorbent umożliwiający wiązanie immunoglobuliny IgG. Badania optymalizacji procesu immobilizacji wykonano w temp. 25°C stosując różne stężenia Proteiny A wobec polimeru (poli(HIPE)GMA.

Ostatni etap badań dotyczył syntezy polimeru poli(HIPE) bazującego na szkieletcie VBC/DVB. Polimer ten został zmodyfikowany za pomocą etylenodiaminy. Równolegle wykonano syntezę nanocząstek polimerowych nano(MIP) z odciskiem molekularnym IgG. W wyniku reakcji polimeru poli(HIPE) z aldehydem glutarowym udało się wytworzyć wiązanie umożliwiające immobilizację nanoMIPu na powierzchni szkieletu poli(HIPE). Uzyskany w ten sposób materiał wykazał duże powinowactwo do immunoglobuliny IgG, co potwierdziły jego wstępne badania sorpcyjne.