

Streszczenie pracy doktorskiej, pt.: „Synteza, charakterystyka i zastosowanie materiałów polimerowych wytworzonych na bazie matryc krzemionkowych”

Autor: M.Kujawska

Promotor: Prof. dr hab. inż. A. W. Trochimczuk

W rozprawie zaprezentowano syntezę polimerów z odciskiem molekularnym dwiema technikami polimeryzacji wykorzystującymi materiały krzemionkowe: techniką stałego szablonu z zastosowaniem sfunkcjonalizowanej strukturyzowanej krzemionki jako matrycy oraz polimeryzacją emulsyjną Pickeringa, w której emulsja stabilizowana była przez obecność nanokrzemionki. Szczegółowej analizie poddano proces syntezy polimerów, ich charakterystykę, jak również możliwość zastosowania tak otrzymanych materiałów jako selektywnych adsorbentów.

Synteza ze strukturyzowanym szablonem krzemionkowym, zawierającym zaimmobilizowane grupy funkcyjne na powierzchni, umożliwiła otrzymanie polimeru o uporządkowanej strukturze charakteryzującej się wąskim rozkładem mezoporów z jednoczesnym wykształceniem odcisku molekularnego. Ponadto usunięcie szablonu, powszechnie stwarzające problem podczas syntezy polimerów z odciskiem molekularnym, charakteryzowało się prostotą i efektywnością, co jest istotne z punktu widzenia zastosowań sorpcyjnych. Optymalizacja procesu syntezy wykazała, że otrzymanie polimeru o zhierarchizowanej strukturze porów stanowiącej wzajemnie przenikającą się sieć możliwe było z wykorzystaniem krzemionki typu MSU-F. Ponadto zawartość krzemionki w mieszaninie polimeryzacyjnej wynoszącą 17% masowych uznano za odpowiednią, ponieważ pozwoliła ona na przygotowanie strukturyzowanego materiału wykazującego selektywność względem substancji docelowej. Przedmiotem badań dotyczących syntezy ze stałym szablonem były dwie grupy substancji: β -blokery oraz neonikotynoidy. W celu otrzymania polimerów z centrami aktywnymi selektywnymi względem wskazanych substancji krzemionka MSU-F została odpowiednio zmodyfikowana 3-glicydoksypropylotrimetoksysilanem i izopropylaminą oraz 3-chloropropylotrietoksysilanem i 2-chloro-4-aminopirydyną. Badania sorpcyjne wykazały, że przygotowane polimery zawierają centra aktywne usytuowane na powierzchni materiału, co wynika z zastosowania sfunkcjonalizowanej krzemionki jako matrycy. Skutkuje to dostępnością miejsc adsorpcyjnych, a tym samym szybkim pochłanianiem adsorbentu. Porównanie z polimerami przygotowanymi w nieobecności szablonu krzemionkowego wykazało, że

zastosowanie sfunkcjonalizowanej krzemionki podczas syntezy powoduje około czterokrotną intensyfikację sorpcji, związaną z wykształceniem odcisku molekularnego. Co więcej, miejsca wiążące charakteryzują się homogenicznością, co potwierdzono dobrym dopasowaniem danych eksperymentalnych z wykorzystaniem modelu adsorpcji Langmuira. Analizowane materiały są zdolne do selektywnego pochłaniania cząsteczek substancji docelowych z mieszaniny związków o podobnej budowie, przy czym większą selektywnością charakteryzuje się materiał czuły na obecność β -blokerów niż neonicotynoidów. Wykazano także, że możliwa jest szybka i ilościowa desorpcja analitu z powierzchni badanych polimerów, co umożliwi zastosowanie materiałów jako specyficznych adsorbentów. W pracy zaprezentowano przykładowe wykorzystanie materiałów jako wypełnień kolumn do ekstrakcji do fazy stałej oraz złoża kolumny chromatograficznej.

Druga z wykorzystanych technik, czyli polimeryzacja emulsyjna Pickeringa, pozwoliła na otrzymanie polimeru z odciskiem molekularnym w formie regularnych sfer selektywnych względem S-naproksenu. Przeprowadzono szczegółową optymalizację procesu syntezy poprzez przygotowanie serii produktów zmieniając monomer funkcyjny, sieciujący, ilość oraz rodzaj środka porotwórczego, jak również zawartość szablonu w mieszaninie polimeryzacyjnej i rodzaj surfaktantu wspomagającego stabilizację emulsji. Na podstawie badań sorpcyjnych wykazano, że aby otrzymać polimer o pożądanych właściwościach należy zastosować 4-winylopirydynę jako monomer funkcyjny w dziesięciokrotnym nadmiarze względem S-naproksenu, dimetakrylan glikolu etylenowego jako środek sieciujący, toluen w stosunku objętościowym 0,1 względem mieszaniny monomerów oraz Tween 20 jako surfaktant. Polimer wytworzony z wykorzystaniem zoptymalizowanych warunków charakteryzuje się selektywnością względem S-naproksenu, co potwierdzono badaniami sorpcyjnymi zarówno z roztworów jedno-, jak i wieloskładnikowych. Przygotowany materiał może zostać wykorzystany do selektywnego pochłaniania S-naproksenu bezpośrednio z roztworów wodnych, jednakże zastosowanie 5% etanolu w roztworze sorpcyjnym jest korzystne, ponieważ minimalizuje wpływ oddziaływań niespecyficznych. Ponadto zaburzenie oddziaływań pomiędzy polimerem a analitem w wyniku zastosowania eluentu stanowiącego mieszaninę rozpuszczalnika organicznego oraz roztworu o odczynie zasadowym powoduje ilościową desorpcję S-naproksenu, co sprzyja zastosowaniu materiału jako selektywnego adsorbentu w ekstrakcji do fazy stałej.