

POLIMERY FUNKCJONALNE JAKO UNIKALNE MATERIAŁY STOSOWANE W SELEKTYWNEJ ADSORPCJI

FUNCTIONAL POLYMERS AS UNIQUE MATERIALS APPLIED IN SELECTIVE ADSORPTION

Tomasz Nazim*, Michał Ceglowski

*Zakład Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań*

**e-mail: tomasz.nazim@amu.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metody funkcjonalizacji polimerów

2. Zastosowania polimerów funkcjonalnych ze względu na ich właściwości adsorpcyjne

2.1. Zastosowanie polimerów funkcjonalnych w kontekście adsorpcji barwników

2.2. Zastosowanie polimerów funkcjonalnych w kontekście adsorpcji jonów metali ciężkich

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Tomasz Nazim ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w 2016 roku na kierunku Technologia Chemiczna – specjalność Polimery i Tworzywa Sztuczne. Pracę magisterską realizował w Polskiej Akademii Nauk w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze. Od roku 2021 uczestnik Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w dyscyplinie nauki chemiczne. Członek zespołu badawczego w zakładzie Chemii Supramolekularnej, realizuje swoje prace badawcze pod opieką dr hab. Michała Cegłowskiego, prof. UAM. Najnowsze aktywności badawcze mgr inż. Tomasza Nazima związane są z polimerami z odciskiem molekularnym na bazie funkcjonalnej polietylenoiminy.



<https://orcid.org/0000-0001-6195-9352>

Dr hab. Michał Cegłowski, prof. UAM jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu uzyskując kolejno tytuł magistra w roku 2011, doktora nauk chemicznych w roku 2015, a doktora habilitowanego w roku 2021. Jego tematyka badawcza skupia się wokół funkcjonalnych materiałów, polimerów z odciskiem molekularnym, selektywnej adsorpcji oraz spektrometrii mas z jonizacją w warunkach otoczenia. Jest współautorem ok. 45 publikacji naukowych, 1 zgłoszenia patentowego oraz wielu prezentacji na konferencjach naukowych. Kierował projektami finansowanymi przez NCN, MNiSW oraz Uniwersytet w Gandawie. Za działalność naukową był wyróżniany nagrodami, m.in. stypendium MNiSW dla wybitnego młodego naukowca, stypendium naukowym Miasta Poznania, stypendium Start FNP, nagrodami Rektora UAM.



<https://orcid.org/0000-0002-8257-642X>

ABSTRACT

Functional polymers are increasingly being used as materials with a range of unique properties. Due to their structure and relatively high flexibility in a synthetic context, they are becoming highly relevant in a variety of applications. One of the numerous examples of the use of functional polymers is water treatment. Using the adsorption phenomenon, it is possible to remove or reduce the amount of harmful organic compounds and heavy metal ions in the water. This review provides information on both the synthesis methods and characterization of functional polymers in terms of their adsorption properties. Among others, this paper presents the results of research on functional polymers carried out by Professor Schroeder's research group. The research was mainly focused on the selective adsorption of dyes and heavy metal ions, which are significant water pollutants.

The overall results show that the adsorption of the synthesized polymer materials is high influenced by parameters such as pH, temperature, contact time of the adsorbent with the adsorbate and the initial adsorbate concentration. In the case of the adsorption phenomenon, the Langmuir or Freundlich isotherm turned out to be the most appropriate model for the tested materials, while in the case of kinetic models, the highest R^2 coefficient was usually obtained using the pseudo-second-order equation.

Keywords: functional polymers, functionalization, adsorption, water treatment

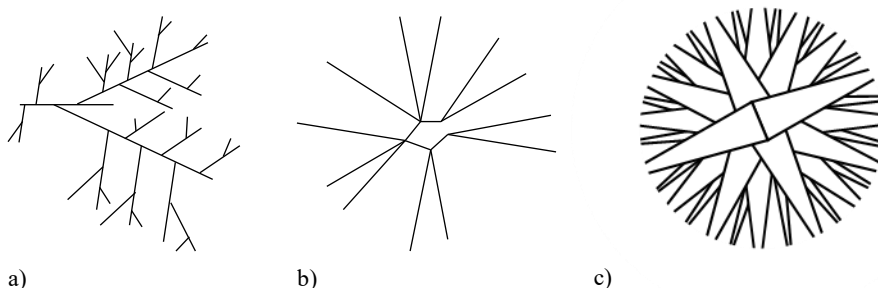
Słowa kluczowe: polimery funkcjonalne, funkcjonalizacja, adsorpcja, oczyszczanie wody

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CRP	- kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (ang. <i>Controlled radical polymerization</i>)
NMRP	- polimeryzacja kontrolowana rodnikami nitroksylowymi (ang. <i>Nitroxide-mediated radical polymerization</i>)
ATRP	- kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ang. <i>Atom transfer radical polymerization</i>)
RAFT	- kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z odwracalną fragmentacją połączoną z przeniesieniem łańcucha (ang. <i>Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization</i>)
PMVEAMA	- poli(eter winylowo-metylowy- <i>alt</i> -bezwodnik maleinowy)
PAMAM	- poliamidoamina
PMHS	- poli(metylowodorosiloksan)
MOF	- szkielety metalo-organiczne (ang. <i>Metal-organic frameworks</i>)
PVA	- poli(alkohol winylowy)
PPI	- poli(propylenoimina)
HEMA	- poli(metakrylan 2-hydroksyetylu)

WPROWADZENIE

Wraz z rozwojem technologicznym następuje coraz większy popyt na wysoko zaawansowane materiały, do których również zaliczają się polimery funkcjonalne. Termin „polimer funkcjonalny” może być rozumiany dwojako. Określenia tego można użyć w kontekście opisu polimeru zawierającego grupy funkcyjne (takie jak grupy karboksylowe, hydroksylowe lub aminowe), które implikują reaktywność polimeru. Polimerem funkcjonalnym można również nazwać polimer spełniający określoną funkcję, dla której został wytworzony. Innymi słowy, polimer funkcjonalny to polimer, który posiada jedną bądź więcej charakterystycznych grup chemicznych lub ma jakies zastosowanie fizyczne, biologiczne, farmakologiczne lub inne. Zastosowanie polimerów funkcjonalnych, rozumianych w kontekście definicji przywołanej jako druga, w odróżnieniu od polimerów konwencjonalnych, wynika przede wszystkim ze specyficznych, często unikalnych właściwości elektrycznych, katalitycznych oraz adsorpcyjnych. Źródłem wyżej wspomnianych wyjątkowych właściwości polimerów funkcjonalnych są przede wszystkim grupy funkcyjne zapewniające chemiczną heterogeniczność makrocząsteczek. Najprostszą grupę polimerów funkcjonalnych stanowią polimery liniowe, w których grupy funkcyjne, odznaczające się innymi właściwościami niż pozostała część łańcucha polimerowego, zostały wprowadzone na końcach liniowych makrocząsteczek (polimery telecheliczne), wewnątrz łańcucha (na przykład w formie blokowej jako część kopolimeru), lub jako łańcuchy boczne (polimery szczepione lub szczotki molekularne). Obecność grup funkcyjnych w polimerze nie tylko zapewnia anizotropię właściwości, ale również umożliwia tworzenie rozbudowanych struktur topologicznych takich jak polimery hiperrozgałęzione, gwiaździste oraz dendrymery (Rysunek 1) [1-3].

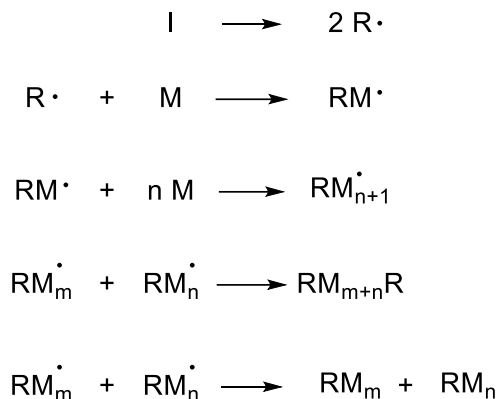


Rysunek 1. a) polimer hiperrozgałęziony b) polimer gwiaździsty c) dendrymer (polimer drzewiasty) [4]
Figure 1. a) hyperbranched polymer b) star-shaped polymer c) dendrimer [4]

Polimery funkcjonalne z powodzeniem zostały zastosowane w takich procesach technologicznych jak wspomagane wydobywanie ropy naftowej (EOR – ang. Enhanced Oil Recovery) z użyciem częściowo zhydrolizowanego poliakrylamidu [5, 6], magazynowanie energii elektrycznej (w przypadku polimerów przewodzących, takich jak poliofen, czy polipirol [7] oraz oczyszczanie i uzdatnianie ścieków przemysłowych dzięki użyciu, między innymi, membran z polisulfonu [8, 9]. Dość duże znaczenie aplikacyjne polimerów funkcjonalnych zaznacza się w dziedzinie inżynierii biomedycznej. W literaturze odnotowano użycie tego typu materiałów w inżynierii tkankowej, systemach nośnikowych dla leków oraz terapii genowej [3].

1. METODY FUNKCJONALIZACJI POLIMERÓW

Kluczowym procesem definiującym oraz odpowiadającym za właściwości polimerów funkcjonalnych jest reakcja polimeryzacji oraz ewentualna, następująca po niej, reakcja funkcjonalizacji. Reakcje te definiują skład chemiczny polimeru, a co za tym idzie - jego właściwości fizykochemiczne. Reakcje polimeryzacji, zgodnie z obecną wiedzą, można podzielić na polimeryzację o charakterze stopniowym oraz łańcuchowym. Polimeryzacja łańcuchowa (do której wliczamy polimeryzację rodnikową, jonową oraz koordynacyjną) polega na wytworzeniu centrum aktywnego, które w tzw. procesie inicjacji łączy się na zasadzie addycji z obecnym w środowisku reakcyjnym monomerem. W przypadku polimeryzacji rodnikowej inicjacja następuje najczęściej wskutek rozpadu inicjatora np. poprzez podwyższenie temperatury czy oddziaływanie z fotonami o odpowiedniej długości fali. Po przyłączeniu inicjatora do cząsteczki monomeru następuje przeniesienie centrum aktywnego na koniec tworzącego się łańcucha polimerowego. Jest to proces iteracyjny (etap propagacji), który dla każdego tworzącego się podczas reakcji łańcucha polimerowego kończy się w momencie dezaktywacji lub przeniesienia centrum aktywnego (etap terminacji). Proces terminacji łańcuchów polimerowych według mechanizmu polimeryzacji rodnikowej związany jest ze zjawiskiem rekombinacji makrorodników, oraz dysproporcjonowania centrów aktywnych. Ponadto, centrum aktywne może zostać przeniesione na cząsteczkę rozpuszczalnika lub inną cząsteczkę obecną w układzie reakcyjnym, co również kończy etap wzrostu indywidualnego łańcucha polimerowego. Na schemacie poniżej (Rysunek 2) przedstawiono kolejno procesy zachodzące podczas polimeryzacji rodnikowej (przytoczono dwa różne mechanizmy odpowiadające za terminację łańcucha) – odpowiednio: inicjacja, przeniesienie centrum aktywnego na cząsteczkę monomeru, wzrost łańcucha – propagacja, terminacja wskutek rekombinacji makrorodników oraz terminacja wskutek reakcji dysproporcjonowania.



Rysunek 2. Uproszczony schemat procesów zachodzących podczas polimeryzacji rodnikowej, gdzie I – inicjator, R' - rodnik inicjujący polimeryzację, M – monomer

Figure 2. Simplified scheme of the processes occurring during radical polymerization, where I - initiator, R' - radical initiating polymerization, M - monomer

Polimeryzacja żyjąca, której założeniem jest brak samorzutnego procesu terminacji oraz przeniesienia centrum aktywnego makrojonów stanowiących centra aktywne wzrostu łańcuchów polimerów, umożliwia bardzo dokładną kontrolę narastania merów wchodzących w skład łańcuchów oraz stopnia polimeryzacji. Dzięki bardzo dobrej kontroli nad wzrostem łańcuchów, polimery otrzymane metodą polimeryzacji żyjącej odznaczają się często bardzo niską dyspersyjnością. Zastosowanie polimeryzacji żyjącej, rozumianej jako proces z całkowitym wyeliminowaniem etapu terminacji, możliwe jest tylko dla polireakcji mającej charakter jonowy (najczęściej anionowy, bardzo rzadko kationowy). Za pomocą polimeryzacji żyjącej, dzięki sekwencyjnemu dodawaniu monomeru, możliwe jest dokładne zaprojektowanie polimeru funkcjonalnego o strukturze blokowej np. A-b-B w przypadku jednofunkcyjnego inicjatora lub B-b-A-b-B w przypadku dwufunkcyjnego inicjatora [10].

Pomimo że polimeryzacja rodnikowa nie może być przeprowadzona całkowicie według mechanizmu żyjącego (czyli z całkowitym wyeliminowaniem reakcji terminacji), możliwa jest jednak jej znaczna kontrola, podobnie jak w przypadku polimeryzacji żyjącej. Dzięki zastosowaniu mediatorów – czyli związków, które łączą się w sposób odwracalny z centrami aktywnymi na końcach łańcucha polimerowego, możliwe jest znaczne ograniczenie procesu terminacji. Aktywność, czyli zdolność do ponownej propagacji z utworzeniem centrum aktywnego kompleksu mediator-łańcuch, jest często bardzo ograniczona i zarazem sterowalna. W ten sposób możliwe jest kontrolowanie wzrostu oraz składu łańcucha polimerowego (stosując np. sekwencyjne dodawanie monomerów). Kontrolowane reakcje rodnikowe (CRP – ang. *Controlled Radical Polymerization*) umożliwiają syntezę m.in. kopolimerów blokowych, polimerów telechelicznych, polimerów hiperrozgałęzionych, szczotek polimerowych, oraz polime-

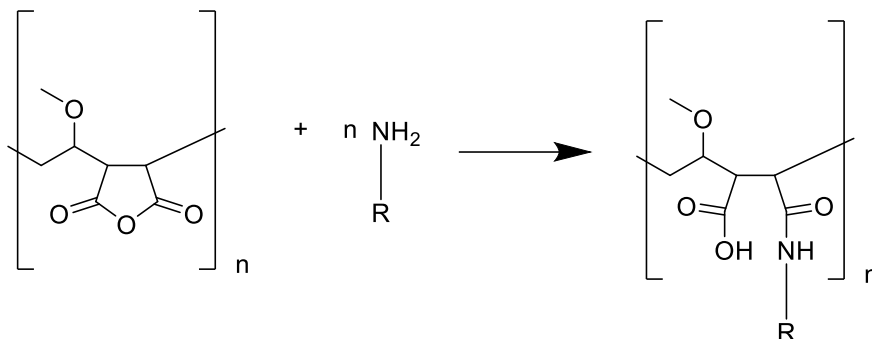
rów gwiazdzistych [11]. Wśród metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej wyróżniamy [10-12]:

- polimeryzację kontrolowaną rodnikami nitroksylowymi (NMRP – ang. *Nitroxide Mediated Radical Polymerization*),
- kontrolowaną polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP - ang. *Atom Transfer Radical Polymerization*),
- kontrolowaną polimeryzację rodnikową z odwracalną fragmentacją połączoną z przeniesieniem łańcucha (RAFT – ang. *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*)

Oprócz wyżej wspomnianych kontrolowanych metod polimeryzacji rodnikowych oraz polimeryzacji żyjącej, funkcjonalizacja łańcuchów polimerowych może odbyć się poprzez modyfikację chemiczną po zakończeniu reakcji polimeryzacji. Jako przykład można podać reakcję epoksydowania polidienów [13], amidowania grup estrowych polioksazolin [14], czy funkcjonalizacji grupami aminowymi poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) [15].

Każda reakcja organiczna, która została zastosowana wobec grup funkcyjnych (niebiorących udziału w reakcji polimeryzacji) monomerów może być zastosowana również do chemicznej modyfikacji polimerów. Istotną różnicą pomiędzy sfunkcjonalizowaniem polimeru a odpowiadającym mu monomerowi może okazać się reaktywność grupy funkcyjnej. Różnice mogą wynikać z: rodzaju sąsiednich grup, rodzaju i konformacji szkieletu polimeru oraz innej rozpuszczalności/mieszalności fazy reagenta i katalizatora [16].

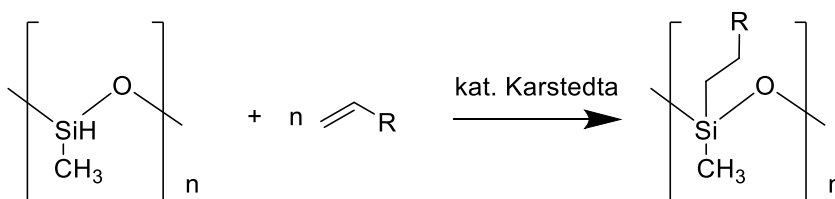
W pracach prowadzonych przez grupę profesora Grzegorza Schroedera uskuteczono strategię funkcjonalizacji, która polegała na modyfikacji chemicznej polimerów (po zakończonej reakcji polimeryzacji), wykorzystując reaktywność grup funkcyjnych znajdujących się w poszczególnych merach. Dzięki tej technice możliwa była implementacja nowych grup funkcyjnych w polimerach, bądź ich sieciowanie [17-21]. W pracach tych kilkakrotnie zastosowano kopolimer – poli[(eter winylowo-metylowy)-*alt*-(bezwodnik maleinowy)] – PMVEAMA. Cechuje go zarówno relatywnie wysoka zdolność do funkcjonalizacji, dzięki obecności łatwo reagujących grup bezwodnikowych, jak i szereg właściwości, umożliwiających jego zastosowania biomedyczne, takich jak: rozpuszczalność w wodzie, biogodność oraz biodegradowalność [21]. Schemat ogólnej reakcji funkcjonalizacji tego kopolimeru, za pomocą związków zawierających pierwszorzędowną grupę aminową, przedstawiono na rysunku 3. Reakcję tę wykorzystano we wszystkich przytoczonych powyżej pracach.



Rysunek 3. Schemat reakcji funkcjonalizacji kopolimeru PMVEAMA za pomocą związków posiadających pierwszorzędowe grupy aminowe, gdzie R = dowolna grupa organiczna

Figure 3. Reaction scheme for the functionalization of PMVEAMA copolymer with primary amino compounds, where R = organic group

W badaniu [19] natomiast wykorzystano reakcję hydrosililowania poli(metylowodorosiloksanu) - PMHS z ligandami pirydyno-pirazolowymi. PMHS odznacza się wysoką stabilnością termiczną oraz oksydacyjną, niską toksycznością i niewielkim kosztem wytworzenia. Sfunkcjonalizowany za pomocą ligandów pirydyno-pirazolowych PMHS cechował się zwiększonymi właściwościami chelatującymi. Ogólny schemat reakcji funkcjonalizacji PMHS z wykorzystaniem reakcji hydrosililowania przedstawiono na rysunku 4).



Rysunek 4. Schemat reakcji funkcjonalizacji poli(metylowodorosiloksanu) za pomocą reakcji hydrosililowania z udziałem katalizatora Karstedta, gdzie R = dowolna grupa organiczna

Figure 4. Reaction scheme for the functionalization of poly(methylhydrosiloxane) by a hydrosilylation reaction using Karstedt catalyst, where R = organic group

Poli(2-oksazolin) należą do klasy polimerów rozpuszczalnych w wodzie, odznaczających się niską toksycznością oraz relatywnie dużą zdolnością do funkcjonalizacji (najczęściej poprzez wymianę podstawnika w pozycji 2). W artykule [20] podano przykład reakcji grupy estrowej obecnej w poli(2-metoksykarbonylopropylo-2-oksazolinie) z dietylonotriaminą. Reakcja ta była katalizowana za pomocą triazabicykloheksanu. W efekcie uzyskano usieciowany polimer o wysokiej porowatości. Zsyntezowane próbki materiału polimerowego zostały następnie poddane badaniom zdolności adsorpcyjnej wobec 2,4-dichlorofenolu, bisfenolu S oraz 2- naftolu.

Charakterystykę adsorpcji wymienionych związków na powierzchni wytworzonych polimerach porowatych najlepiej opisywał model adsorpcji z izotermą Freundlicha. Okazało się, że zmiany porowatości nie miały wpływu na maksymalną pojemność adsorpcyjną wobec 2,4-dichlorofenolu i bisfenolu S, natomiast miały one znaczenie w przypadku 2-naftolu. Fakt ten wskazuje, że fizysorpcja odgrywa znacznie większą rolę w całkowitym procesie adsorpcji 2-naftolu. W pracy zastosowano model kinetyczny pseudo-drugiego w przypadku 2,4-dichlorofenolu i bisfenolu S. Kinetykę adsorpcji 2-naftolu najlepiej opisywał model kinetyczny pseudo-pierwszego rzędu. Najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskano, gdy pomiary wykonywano w zakresie pH pomiędzy 6 a 8. Badane polimery cechowały się również niewielkim spadkiem początkowej pojemności adsorpcyjnej po pięciu cyklach adsorpcji/desorpcji, co wskazuje na możliwość ich ponownego wykorzystania.

2. ZASTOSOWANIE POLIMERÓW FUNKCJONALNYCH ZE WZGLĘDU NA ICH WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE

Właściwości adsorpcyjne polimerów funkcjonalnych są eksploatowane przede wszystkim w kontekście ich wykorzystania w procesach detekcji lub wychwytu określonych związków organicznych lub jonów metali ciężkich stanowiących zanieczyszczenia w wodzie. Skażenie wód jest problemem globalnym, którego aspekty i zakres zależą jednakże od poziomu rozwoju poszczególnych krajów. Pogarszająca się jakość wód niewątpliwie wpływa nie tylko na stan fauny i flory, ale również zdrowie ludzi wskutek wchłaniania tychże szkodliwych, zakumulowanych związków organicznych lub jonów metali ciężkich z pożywienia.

Adsorpcja jest dobrze poznanym procesem separacji równowagowej i skuteczną metodą dekontaminacji wody. Stwierdzono, że adsorpcja ma pewną przewagę w odniesieniu do innych technik usuwania zanieczyszczeń z wody, biorąc pod uwagę całkowity koszt, elastyczność i prostotę implementacji oraz odporność na toksyczne zanieczyszczenia. Zastosowanie adsorbentów nie powoduje również uwalniania szkodliwych substancji [22, 23].

Wśród opisanych w literaturze materiałów użytych w celach adsorpcji szkodliwych związków lub jonów metali ciężkich wymienić można [22-26]:

- materiały węglowe, w tym węgiel aktywny, nanorurki węglowe, funkcjonalizowany tlenek grafenu, aerożele węglowe,
- szkielety metalo-organiczne (MOF – ang. Metal Organic Frameworks),
- minerały pochodzenia naturalnego, w tym montmorylonit, bentonit, mika, zeolity,
- polimery naturalne i syntetyczne, w tym również struktury rozbudowane takie jak dendrymery, polimery przewodzące lub polimery szczotkowe szczepione na różnego rodzaju podłożach.

2.1. ZASTOSOWANIE POLIMERÓW FUNKCJONALNYCH W KONTEKŚCIE ADSORPCJI BARWNIKÓW

Do szkodliwych zanieczyszczeń organicznych należą barwniki. Niestety z powodu ich powszechnego wykorzystania w przemyśle, są one również jednymi z najczęściej wykrywanych związków organicznych w ściekach przemysłowych [22]. Te organiczne i nieorganiczne związki chemiczne stanowią poważne zagrożenie dla całego ekosystemu. Są one szeroko wykorzystywane w takich gałęziach przemysłu, jak włókienniczy, tworzyw sztucznych, skórzany, farbiarski, kosmetyczny, drukarski i papierniczy. Barwniki zanieczyszczają wodę pitną i przenikają do organizmów żywych poprzez układ pokarmowy, skórę i płuca, co w konsekwencji prowadzi do poważnych chorób z powodu ich rakotwórczego i mutagennego charakteru. Na przykład, barwniki azowe obecne w ściekach z przemysłu włókienniczego mogą łatwo być przekształcane w genotoksyczne i rakotwórcze aminy aromatyczne. Ponadto, powszechnie stosowane barwniki przemysłowe, takie jak indygo, pochodne ftalocyjaniny i antrachinon są chemicznie stabilne i rozpuszczalne w wodzie, co sprawia, że ich eliminacja nierzadko stanowi duże wyzwanie [27].

Do konwencjonalnych adsorbentów wykorzystywanych w procesie adsorpcji barwników należy komercyjnie dostępny węgiel aktywny. Jego sporą wadą jest hydrofobowość, nieselektywność, wysoki koszt produkcji oraz ograniczona ekonomicznie możliwość ponownego wykorzystania z powodu dużego wydatku energetycznego koniecznego do jego regeneracji [28].

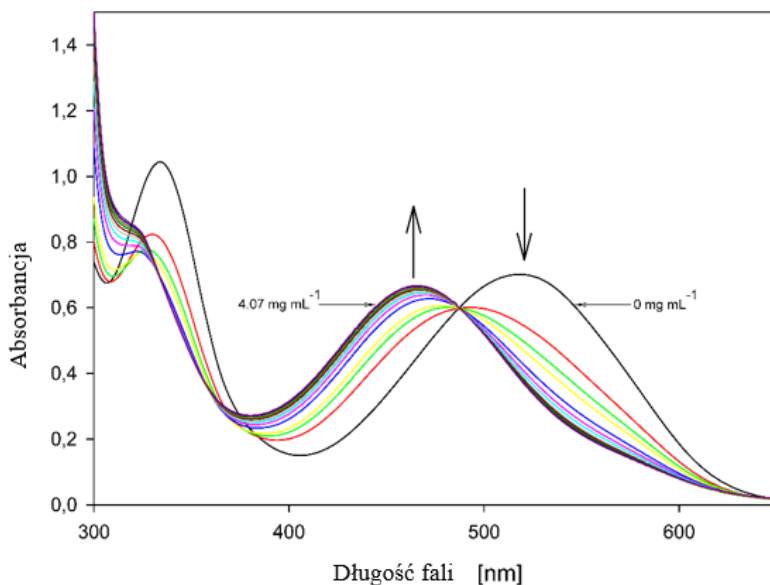
Z tego powodu zastosowanie adsorbentów na bazie materiałów polimerowych stanowi atrakcyjną alternatywę dla klasycznych układów (takich jak węgiel aktywny), ze względu na ich sterowalne właściwości fizykochemiczne, różnorodność strukturalną i możliwość ponownego wykorzystania. Adsorpcja barwników z wykorzystaniem materiałów polimerowych okazała się techniką skuteczną, prostą pod względem operacyjnym oraz uzasadnioną ekonomicznie [22, 28].

Wśród syntetycznych polimerów badanych jako adsorbenty barwników organicznych, można wymienić poli(alkohol winylowy) - PVA oraz różne materiały kompozytowe oparte na PVA. Jak wskazuje praca wykonana pod kierownictwem S. Agarwala [29], parametry kinetyczne i równowagowe adsorpcji błękitu bromotymolowego i błękitu metylenowego przez niemodyfikowany PVA zależą od początkowego stężenia barwnika, czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem, pH i temperatury. Zbadano kinetykę procesu, a uzyskane dane analizowano za pomocą różnych modeli, z których to najbardziej odpowiednim okazał się model równania pseudo-drugiego rzędu. Na podstawie modelu izotermy Langmuira stwierdzono, że PVA wykazuje wysokie wartości współczynnika pojemności adsorpcji (276,2 i 123,3 mg/g) oraz wydajność desorpcji na poziomie 98,65% i 61,32%, odpowiednio dla błękitu bromotymolowego oraz błękitu metylenowego.

Kopolimerem, który został dość szeroko opisany nie tylko w kontekście zastosowań adsorpcyjnych, ale również biomedycznych (przede wszystkim jako materiał do kontro-

lowanego uwalniania leków) jest PMVEAMA. Kopolimer ten cechuje się przede wszystkim biokompatybilnością, biodegradowalnością oraz zdolnością do funkcjonalizacji z powodu obecnych w strukturze grup bezwodnikowych [30]. Przykładem jego zastosowania w celu adsorpcji barwników rozpuszczonych w wodzie jest praca [31], w której autorzy zbadali wpływ funkcjonalizacji nanowłókien PVA za pomocą PMVEAMA na właściwości adsorpcyjne wobec takich barwników jak błękit metylenowy oraz czerwień 2G. Usieciowana struktura PVA-PMVEAMA odznaczała się wysoką selektywnością wobec błękitu metylenowego (który jest barwnikiem kationowym), co spowodowane było anionowym charakterem grup funkcyjnych obecnych w PMVEAMA. Istotny wpływ na zdolność adsorpcji barwnika miała wartość pH, czas kontaktu i początkowe stężenie adsorbentu. Maksymalna osiągnięta wartość pojemności adsorpcyjnej dla błękitu metylenowego wyniosła 101,01 mg/g. Najlepszym modelem izotermy w prowadzonych badaniach okazał się model Langmuira ($R^2 = 0,9988$). Jeżeli chodzi o model kinetyczny to najbardziej adekwatne okazało się równanie pseudo drugiego rzędu ($R^2 = 0,9993$).

W artykule opublikowanym przez grupę profesora Schroedera [17] opisano badania, w których wykorzystano reakcję pomiędzy grupami bezwodnikowymi obecnymi w kopolimerze PMVEAMA a grupą aminową w kwasie 3-aminofenyloborowym, w celu wprowadzenia grup $-B(OH)_2$ do struktury polimeru. Autorzy wskazali na możliwość wytwarzania funkcjonalnych polimerów zdolnych do tworzenia kompleksów z diolami pochodzenia biologicznego. Kopolimer PMVEAMA sfunkcjonalizowano za pomocą kwasu 3-aminofenyloborowego. Użyta ilość kwasu umożliwiła funkcjonalizację około 25% merów obecnych w polimerze. Okazało się, że obecne w zmodyfikowanym polimerze grupy $-B(OH)_2$ łącząc się z czerwienią alizarynową S (tworząc kompleks) spowodowały przesunięcie jej pasma absorpcji w zakresie światła widzialnego (do maksimum około 450 nm z początkowego 520 nm) (Rysunek 5). W ten sposób otrzymano materiał, który działał jako wskaźnik/sensor optyczny wobec czerwieni alizarynowej S. Następnie wykorzystano go do pomiaru stałych równowagi asocjacji z różnymi diolami (ketozami w tym fruktozą, heksozami np. galaktozą, glukozą i mannozą, cukrolami np. sorbitolem oraz nukleozydami takimi jak urydyna oraz cytyzyna), zakładając że tworzenie kompleksu pomiędzy polimerem a diolem jest zjawiskiem konkurencyjnym w odniesieniu do tworzenia analogicznego kompleksu z czerwienią alizarynową S. Sfunkcjonalizowany polimer wykazywał wyższe powinowactwo do rybonukleozydów, szczególnie do cytydyny i urydyny, niż do jakiegokolwiek innego badanego związku. Omawiana praca wskazała, że dzięki użyciu czerwieni alizarynowej S i zastosowaniu spektroskopii UV-VIS możliwy jest pomiar stałej równowagi asocjacji między grupą $-B(OH)_2$ obecną w strukturze polimeru a danym diolem.



Rysunek 5. Przesunięcie pasma absorbancji czerwieni alizarynowej S w wyniku wytworzenia kompleksu z kwasem boronowym [17]

Figure 5. Shift in the absorbance band of alizarin red S as a result of the formation of a complex with boric acid [17]

Obiecującymi polimerowymi materiałami adsorpcyjnymi są również dendrymery. Te rozbudowane struktury topologiczne wzbudziły duże zainteresowanie badaczy, w związku z ich zastosowaniem do oczyszczania wody, ze względu na szereg kontrolowalnych parametrów strukturalnych, co w efekcie przekłada się na właściwości fizykochemiczne oraz możliwość zaprojektowania materiału adsorpcyjnie selektywnego dla danego związku chemicznego. Dendrymery są doskonałymi kandydatami do eliminacji barwników z wody, ponieważ ich trójwymiarowa budowa ułatwia funkcjonalizację (obecność wielu modyfikowalnych ramion zakończonych grupami funkcyjnymi). Ponadto dendrymery w dużej mierze składają się z pustych przestrzeni, w które mogą wnikać cząsteczki adsorbentu. Dendrymery, podobnie jak polimery o budowie liniowej mogą być połączone z adsorbentami innego typu (np. węglowymi) w celu zwiększenia ich zdolności selektywnej adsorpcji wobec wybranych związków organicznych [4, 27].

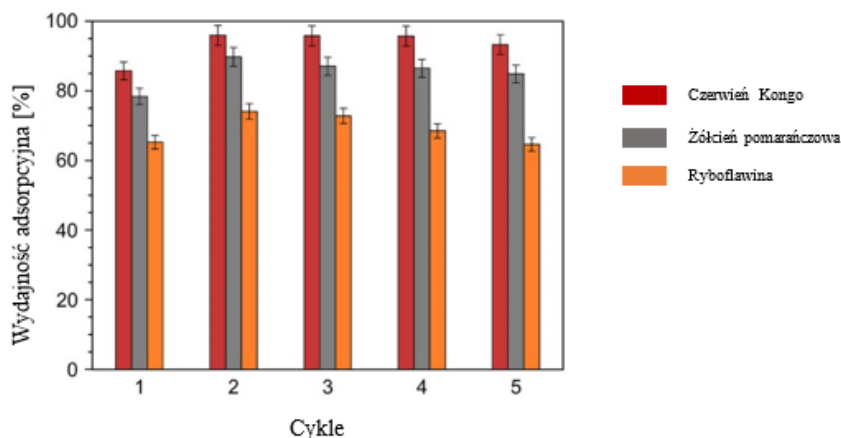
Hayati i wsp. [32] opisali zastosowanie dendrymeru poli(propylenoiminy) - PPI do usuwania czerwieni DR23 oraz DR80 (odpowiednio Direct Red 23 i Direct Red 80), błękitu AB7 (Acid Blue 7), zieleni AG7 (Acid Green 7). Pomiary adsorpcji przeprowadzono przy zmiennym pH (2-10), stosując zmienne stężenie barwnika (25-100 mg/L) i stężenie dendrymeru wynoszące 1,8 mg/L. Stwierdzono, że pH i stężenie barwni-

ka wpływają w znacznym stopniu na proces adsorpcji. Model izotermy Langmuira okazał się najlepiej opisywać proces adsorpcji badanych barwników przez dendrymery PPI. Dowiedziono, że zdolność do usuwania barwników maleje wraz ze wzrostem pH, a maksimum adsorpcji barwników wystąpiło przy pH wynoszącym 2. Wynika to z silnego przyciągania elektrostatycznego pomiędzy anionowym barwnikiem a dodatnio naładowaną powierzchnią dendrymeru w środowisku silnie kwaśnym. Wraz ze wzrostem pH zdolność adsorpcyjna anionowych barwników maleje z powodu zmniejszenia się liczby grup z ładunkiem dodatnim. Badania desorpcji wykazały, że najwyższa wydajność desorpcji barwnika wyniosła 93% dla DR23, 87% dla AB7, 84,5% dla AG25 i 76,5% dla DR80. Wartości te uzyskano dla pH wynoszącego 12. Wynika to z faktu, że ilość ładunków dodatnich w strukturze dendrymeru zmniejsza się wraz ze wzrostem pH układu, co przesunęła stałą równowagi w kierunku desorpcji.

Podobne wyniki uzyskano w pracy [33], gdzie ten sam dendrymer zastosowano do adsorpcji błękitu DB78 (Direct Blue 78) oraz czerni AB26 (Acid Black 26) w układzie jedno- i dwuskładnikowym. W przypadku układu jednoskładnikowego zbadano wpływ pH (badania wykonano przy pH wynoszącym 2, 4, 6, 8 oraz 10) i stężenia początkowego barwnika na właściwości adsorpcyjne badanego materiału. Wyznaczono optymalną wartość pH wynoszącą 2. W przypadku układu dwuskładnikowego doświadczenia przeprowadzono w stałym pH wynoszącym 2 i temperaturze 25 °C przez 30 min, stosując stężenie dendrymeru 1,8 mg/L oraz zmienne stężenia barwników AB26 i DB7. Zakres pH przy wykonywanych badaniach desorpcyjnych rozszerzono do wartości 12. Ponownie, maksymalna zdolność do adsorpcji barwników została zanotowana przy pH 2, a ich desorpcja przy pH 12. Warto również wspomnieć, że adsorpcja barwników na badanych dendrymerach okazała się procesem niezwykle szybkim. Już po 2,5 minutach 90% analitu zostało zaadsorbowane, a równowaga została osiągnięta po 5 minutach.

Nad dendrymerami również pracował zespół pod przewodnictwem profesora Schroedera. Wspomniany już kopolimer PMVEAMA był wykorzystany do syntezy sieci polimerowej z udziałem dendrymeru na bazie poliamidoaminy (PAMAM) [21]. Wytworzony materiał został przetestowany w kierunku adsorpcji takich barwników jak czerwień Kongo, żółcień pomarańczowa FCF i ryboflawina. Ponadto zsyntezowana sieć polimerowa została również zbadana pod kątem kontrolowanego uwalniania leków. Okazało się, że procesy adsorpcji najlepiej opisuje model Freundlicha. Wykazano, że maksymalna wartość pojemności adsorpcyjnej wynosi 367,65 mg/g dla czerwieni Kongo. W przypadku żółcień i ryboflawiny wartość ta wyniosła odpowiednio 310,6 mg/g i 26,5 mg/g. W pracy sprawdzono również wydajność adsorpcyjną materiału pod kątem wielokrotnego użytku (Rysunek 6). Dowiedziono, że spadek wydajności wobec barwników organicznych po 5 cyklach sorpcyjnych wyniósł dla czerwieni Kongo, żółcień pomarańczowej oraz ryboflawiny odpowiednio 2,64%, 4,91% i 9,49%, co wskazuje na duży potencjał, jeśli chodzi o zdolność materiału do ponownego użytku. Scharakteryzowana sieć polimerowa wyróżniła się również pozytywnie w kontekście kontrolowanego uwalniania leków *in-vitro*. W opisywanej pracy zbadano profil uwalniania kwasu foliowego, kwasu salicylowego, kwasu nikotynowego oraz ryboflawi-

ny. Okazało się, że na desorpcję wymienionych leków duży wpływ ma pH środowiska. Najwyższe stężenia uwalnianych analitów uzyskano przy pH równym 2,4. Dla kwasu foliowego, kwasu salicylowego, kwasu nikotynowego i ryboflawiny otrzymano odpowiednio 43,19%, 94,90%, 75,74% oraz 72,02% desorpcji. Uzyskane, znaczne różnice pomiędzy badanymi analitami wytłumaczono różną kwasowością środowiska (im bardziej zasadowy, analit tym mniejszy stopień desorpcji).



Rysunek 6. Spadek wydajności adsorpcji wobec badanych barwników w kolejnych cyklach adsorpcji/desorpcji [21]

Figure 6. Decrease in adsorption capacity towards the studied dyes in subsequent adsorption/desorption cycles [21]

2.2. ZASTOSOWANIE POLIMERÓW FUNKCJONALNYCH W KONTEKŚCIE ADSORPCJI JONÓW METALI CIĘŻKICH

W ostatnich latach zanieczyszczenie wód toksycznymi jonami metali ciężkich staje się kwestią bardzo niepokojącą. Źródła tychże zanieczyszczeń można szukać przede wszystkim w przemyśle galwanicznym, górniczym, nawozowym oraz papierniczym. Informacje pojawiające się w literaturze wskazują, że najczęściej podejmowane są próby oczyszczania wody z takich jonów jak Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} [26, 34]. W przeciwieństwie do zanieczyszczeń organicznych, które mogą być rozkładane do nieszkodliwych związków chemicznych, metale ciężkie ulegają akumulacji. Wśród wielu znanych metod usuwania jonów metali ciężkich, takich jak filtracja jonowymienna, wymuszone wytrącanie, ekstrakcja ciecz-ciecz i odwrócona osmoza, adsorpcja wyróżnia się dużą elastycznością w kontekście projektowania i dobierania materiałów (zwłaszcza polimerowych), niskim kosztem wytwarzania oraz neutralnością środowiskową [18, 26]. Materiały polimerowe zawierające grupy chelatujące, które są zdolne do sorpcji jonów metali ciężkich i mogą być zastosowane w rozwiązywaniu wielu problemów natury środowiskowej [35]. Z tego powodu powstało wiele prac, w których opisano włączenie

do struktury polimeru heterocyklicznych pierścieni zawierających atom azotu lub zasad Schiffa jako centrów chelatujących metale ciężkie [35-38].

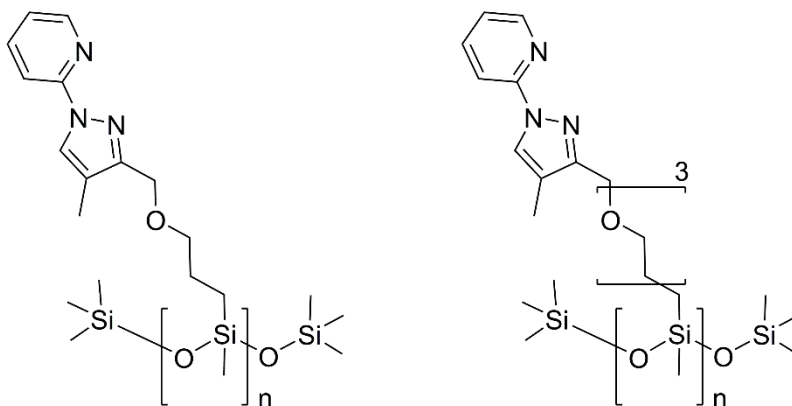
Autorzy pracy [37] zbadali wpływ funkcjonalizacji nanosfer PHEMy związkami zawierającymi grupę imidazolową na zdolność adsorpcji jonów Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Cu^{2+} w tak zmodyfikowanym materiale polimerowym. Okazało się, że zmodyfikowany adsorbent wykazywał wysoką selektywność wobec kationów Cu^{2+} oraz Hg^{2+} . Maksymalna pojemność adsorpcyjna wyniosła dla nich odpowiednio 966,9 oraz 899,8 $\mu\text{mol/g}$. Dla jonów Cd^{2+} oraz Pb^{2+} wartość ta wyniosła odpowiednio 310,5 i 69 $\mu\text{mol/g}$. Proces adsorpcji zależał, podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych badań, od: czasu kontaktu, początkowego stężenia jonów oraz pH. Dowiedziono, że optymalna wartość pH dla procesu adsorpcji jonów Cu^{2+} przez sfunkcjonalizowany polimer wynosi 7. Zbadano również spadek pojemności adsorpcyjnej materiału w funkcji ilości przeprowadzonych cykli adsorpcji/desorpcji. Badany adsorbent okazał się być zdalny do wielokrotnego użytku, gdyż pojemność adsorpcyjna po 25 cyklach sorpcyjnych wyniosła 95% wartości początkowej.

P. Nutthanara i wsp. [38] zmodyfikowali sfunkcjonalizowany grupą aldehydową polistyren. Dzięki reakcji ligandu zawierającego grupy aminowe z grupami aldehydowymi w polimerze, autorzy skutecznie wprowadzili do struktury polimeru wiązanie iminowe. Zsyntetyzowane materiały (autorzy wykorzystali różne ligandy) poddano badaniom pod kątem adsorpcji jonów metali takich jak Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} i Co^{2+} . Zbadano wpływ zmiennego pH (w zakresie 1 - 7) na zdolność chelatacji wymienionych jonów przez wytworzone adsorbenty. Podobnie jak w poprzedniej pracy, nie stosowano pH wyższego niż 7 z powodu tworzenia się nierozpuszczalnych wodorotlenków. Zsyntezowane adsorbenty wykazywały najwyższe powinowactwo do jonów Pb^{2+} oraz Zn^{2+} . Optymalne wartości pH dla procesu adsorpcji tych jonów wyniosło 5 - 7 (w zależności od wariantu zastosowanego adsorbentu). Jednakże, wszystkie badane adsorbenty wykazały się bardzo niską pojemnością adsorpcyjną wobec badanych jonów. Najwyższe wartości, które zanotowano wahały się w okolicach 1 $\mu\text{mol/g}$.

Dużo lepsze wyniki osiągnięto w badaniach prowadzonych przez grupę profesora Schroedera, w których wykorzystano kopolimer PMVEAMA [18] – tym razem w celu adsorpcji jonów metali ciężkich. W pracy tej zmodyfikowano wspomniany kopolimer PMVEAMA za pomocą ligandu acylohydrazonowego otrzymanego w wyniku kondensacji 2-acetylopirydyny i hydrazynu 4-aminobenzoesowego. Zbadano zdolność adsorpcyjną materiału wobec jonów Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} i Co^{2+} . Najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskano wagowo (w kolejności malejącej) dla jonów Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{3+} (odpowiednio 157,25; 81,72; 71,29; 67,45; 29,97 mg/g). Jeśli chodzi o wartości molowe to prezentują się one następująco (pierwiastki w tej samej kolejności: 1,40; 1,29; 1,21; 1,15; 0,58 mmol/g). Najbardziej odpowiednim modelem adsorpcyjnym okazał się być model izotermi Langmuira. Kinetyka adsorpcji była zgodna z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu. Zbadano również wpływ różnego pH na pojemność adsorpcyjną zsyntezowanego polimeru. Optymalna wartość pH wyznaczona dla badanych jonów wyniosła 5 (z wyjątkiem Cu^{2+}). Zbadano również wpływ ilości wy-

konanych cyklów adsorpcji/desorpcji na pojemność adsorpcyjną materiału. Po 5 cyklach sorpcyjnych badany materiał osiągnął 87% początkowej wartości pojemności adsorpcyjnej. Oznacza to, że zsyntezowany polimer można stosować wielokrotnie jako wydajny adsorbent. Uzyskano relatywnie wysokie wartości pojemności adsorpcyjnej wobec badanych jonów. Należy również wspomnieć, że w omawianej pracy, badania przeprowadzono na rzeczywistych próbkach ścieków przemysłowych.

Kolejną pracą napisaną przez zespół profesora Schroedera, zgodną z omawianą tematyką, jest publikacja [19]. Opisuje ona funkcjonalizację polimeru PMHS – poli(metylohydrosiloksanu) za pomocą ligandu pirydynowo-pirazolowego. W pracy scharakteryzowano 2 rodzaje polimerów uzyskanych tą metodą (Rysunek 7). Zbadano ich zdolność adsorpcyjną wobec jonów Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} i Co^{2+} . Okazało się, że polimer z dłuższym łańcuchem bocznym odznaczył się wyższym powinowactwem do jonów Cd^{2+} (1,24 mmol/g), Cr^{3+} (0,9 mmol/g) i Co^{2+} (0,57 mmol/g), ale gorszym wobec Cu^{2+} oraz Ni^{2+} . Maksymalną wartość pojemności adsorpcji dla jonów miedzi oraz niklu osiągnięto dla polimeru z krótszym łańcuchem bocznym (odpowiednio 1,48 oraz 0,79 mmol/g). Wszystkie uzyskane wartości wpisywały się najlepiej w model izotermy Langmuira. Kinetyka przebiegała zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu. Okazało się, że dla badanych polimerów, w kontekście pojemności adsorpcyjnej, optymalna dla wszystkich badanych jonów wartość pH wyniosła 5. Otrzymane polimery charakteryzowały się zadowalającą stabilnością termiczną i stabilnością chemiczną oraz odpornością na następujące po sobie cykle adsorpcji/desorpcji (zachowują 90% początkowej wartości pojemności adsorpcji po 5 cyklach).



Rysunek 7. Zsyntezowane polimery zawierające grupę funkcyjną ligandu pirydynowo-pirazolowego [19]
Figure 7. Synthesized polymers containing a pyridine-pyrazole ligand functional group [19]

UWAGI KOŃCOWE

Przeprowadzony przegląd prac badawczych na temat zastosowań adsorpcyjnych polimerów funkcjonalnych wskazał, że istnieje duży potencjał w wykorzystaniu tychże materiałów w celu oczyszczania wody ze szkodliwych związków organicznych oraz jonów metali ciężkich. Odmrzną zaletą polimerów funkcjonalnych jest możliwość zaprojektowania praktycznie każdej struktury, którą można uzyskać na drodze odpowiednich reakcji chemicznych modyfikujących architekturę oraz właściwości wyjściowego polimeru. W ten sposób, wprowadzając odpowiednie grupy funkcyjne oraz stosując makrocząstki o konkretnej topologii, możliwe jest nie tylko zwiększenie pojemności adsorpcyjnej wobec badanego analitu, ale również selektywności. W ciągu ostatnich kilku dekad, polimery funkcjonalne stały się niezwykle atrakcyjnymi materiałami, które znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, dzięki czemu coraz częściej spotykamy je w życiu codziennym. Rozwój tych materiałów został spowodowany zarówno udoskonaleniem metod ich syntezy, jak i dokładnym przebadaniem oddziaływań jakie tworzą z innymi substancjami w swoim otoczeniu.

PODZIĘKOWANIA

Niniejszy artykuł jest przeglądem oraz podsumowaniem badań naukowych prowadzonych przez zespół profesora Grzegorza Schroedera w dziedzinie polimerów funkcjonalnych stosowanych jako materiały adsorpcyjne. Autorzy chcieliby złożyć serdeczne podziękowania oraz wyrazy uznania profesorowi Grzegorzowi Schroederowi za ogromny wkład w rozwój chemii polimerów oraz chemii supramolekularnej.

Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu nr 2020/37/B/ST5/01938.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Horie, M. Barón, R.B. Fox, J. He, M. Hess i wsp., *Pure and Applied Chemistry*, 2004, **76**(4), 889.
- [2] K. Wang, K. Amin, Z. An, Z. Cai, H. Chen i wsp., *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, **4**(7), 1803.
- [3] M.-S. Hosseini, I. Amjadi, M. Mohajeri, M. Zubair Iqbal, A. Wu i wsp., *Advanced Functional Polymers for Biomedical Applications*. 2019, 1.
- [4] M. Sajid, M.K. Nazal, Ihsanullah, N. Baig, A.M. Osman, *Separation and Purification Technology*, 2018, **191**, 400.
- [5] H. Saberi, E. Esmaeilnezhad, H.J. Choi, *Polymers*, 2021, **13**(16), 2606.
- [6] T. Ahsani, Y. Tamsilian, A. Rezaei, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196.
- [7] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka i wsp., *Chemical Reviews*, 2016, **116**(16), 9438.
- [8] Y. Tang, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, P. Yin i wsp., *Desalination*, 2008, **228**(1-3), 55.

- [9] A. Rabajczyk, M. Zielecka, K. Cygańczuk, Ł. Pastuszka, L. Jurecki, *Materials*, 2021, **14**(3), 513.
- [10] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**(1), 93.
- [11] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chemical Reviews*, 2001, **101**(12), 3689.
- [12] A.B. Lowe, C.L. McCormick, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**(3), 283.
- [13] J.R. Gregório, A.E. Gerbase, A.N.F. Mendes, P.D. Marcico, A. Rigo, *Reactive and Functional Polymers*, 2005, **64**(2), 83.
- [14] J.F.R. Van Guyse, D. Bera, R. Hoogenboom, *Polymers*, 2021, **13**(3), 374.
- [15] M. Kazemi Ashtiani, M. Zandi, P. Shokrollahi, M. Ehsani, H. Baharvand, *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, **29**(4), 1227.
- [16] G.E. E. Marechal, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, *Comprehensive Polymer Science*. Vol. 6. Oxford, U.K.: Eds. Pergamon Press. 1.
- [17] M. Cegłowski, B. Gierczyk, G. Schroeder, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(18).
- [18] M. Cegłowski, G. Schroeder, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**, 402.
- [19] M. Cegłowski, G. Schroeder, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**, 885.
- [20] M. Cegłowski, G. Schroeder, R. Hoogenboom, *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(15), 6425.
- [21] M. Pawlaczyk, G. Schroeder, *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, **3**(2), 956.
- [22] Y. EL-Ghoul, F.M. Alminderej, F.M. Alsubaie, R. Alrasheed, N.H. Almousa, *Polymers*, 2021, **13**(24), 4327.
- [23] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, *J Hazard Mater*, 2010, **177**(1-3), 70.
- [24] M.M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V.A.L. Roy, *Materials Advances*, 2021, **2**(2), 598.
- [25] G. Sriram, A. Bendre, E. Mariappan, T. Altalhi, M. Kigga i wsp., *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, 31.
- [26] C. Hu, Q. Gao, J. Cai, H. Li, Z. Ren, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, **17**(9), 5966.
- [27] M.B. Wazir, M. Daud, F. Ali, M.A. Al-Harthi, *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315.
- [28] C.F. Mok, Y.C. Ching, F. Muhamad, N.A. Abu Osman, N.D. Hai i wsp., *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, **28**(3), 775.
- [29] S. Agarwal, H. Sadegh, M. Monajjemi, A.S. Hamdy, G.A.M. Ali i wsp., *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **218**, 191.
- [30] E. Elizondo, A. Córdoba, S. Sala, N. Ventosa, J. Veciana, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, **53**(1-3), 108.
- [31] M. Xiao, J. Chery, M.W. Frey, *ACS Applied Nano Materials*, 2018, **1**(2), 722.
- [32] B. Hayati, N.M. Mahmoodi, M. Arami, F. Mazaheri, *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2011, **39**(7), 673.
- [33] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, F. Mazaheri, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, **55**(11), 4660.
- [34] A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Jouyandeh, M.K. Yazdi, P. Zarrintaj i wsp., *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **312**, 113447.
- [35] G.G. Talanova, L. Zhong, R.A. Bartsch, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **74**(4), 849.
- [36] R. Sankar, S. Vijayalakshmi, S. Rajagopan, T. Kaliyappan, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **117**(4), 2146.
- [37] D. Türkmen, E. Yılmaz, N. Öztürk, S. Akgöl, A. Denizli, *Materials Science and Engineering: C*, 2009, **29**(6), 2072.
- [38] P. Nutthanara, W. Ngeontae, A. Imyim, T. Kreethadumrongdat, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116**(2), 801.

