

MALDI – METODA DO ZASTOSOWAŃ W ANALIZIE STRUKTURALNEJ POLIMERÓW

MALDI – METHOD FOR USE IN STRUCTURAL ANALYSIS OF POLYMERS

Beata Swinarew^{1*}, Andrzej Szymon Swinarew²

*1Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników,
Oddział Farb i Tworzyw, 44-100 Gliwice*

**e-mail: b.swinarew@impib.pl*

2Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 40-007 Katowice

Abstract

Wprowadzenie

1. Preparatyka

2. Sprzęganie MALDI z SEC

3. Sprzęganie MALDI z urządzeniami, które oddzielają makrocząsteczki według grup funkcyjnych lub składu

4. Określanie struktury

5. Identyfikacja grup końcowych

6. Tandemowa spektrometria mas (MS/MS)

7. Charakterystyka kopolimerów

8. Przykłady zastosowania analizy MALDI w polimerach

Piśmiennictwo cytowane

dr Beata Swinarew urodziła się w Rudzie Śląskiej w 1981 roku. Dyplom magistra (2005) i stopień naukowy doktora nauk technicznych (2012) uzyskała w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Od roku 2010 pracuje w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu w Oddziale Farb i Tworzyw w Gliwicach na stanowisku asystenta. Od roku 2012 objęła stanowiska adiunkta. Zawodowo interesuje się modyfikowanymi poliuretanami do specjalnych zastosowań oraz technikami badań materiałów polimerowych.

dr Andrzej Swinarew urodził się w Świętochłowicach w 1980 roku. Dyplom magistra (2005) i stopień naukowy doktora nauk technicznych (2010) uzyskał w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Od roku 2009 zatrudniony jest w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach, najpierw na stanowisku asystenta, a od roku 2011 na stanowisku adiunkta w Zakładzie Polimerów i Technologii Materiałów mieszczącym się w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie. Zawodowo zajmuje się polimerowymi i niskocząsteczkowymi materiałami optycznie aktywnymi oraz modyfikowanymi poliuretanami do specjalnych zastosowań konstrukcyjnych i górniczych.

ABSTRACT

Polymers as one of the fastest growing groups of widespread use of synthetic materials are characterized by a great diversity of structures. Structural characterization of polymers generally includes: an assessment of the average molecular weight (M_n) and the molar mass distribution (PD) to determine the structure of repeating units (mers) sequence analysis of the copolymer, identification of the end groups, the detection and identification of contaminants and substances present in the composition of the polymer as a dopant. Modern mass spectrometry (MS) offers the opportunity to study the smallest structural details of macromolecular materials [1–10].

Because of the variety of potential structures of polymer analysis process is to answer a few questions by a certain pattern. The first step is to determine the chemical structure of the polymer backbone. The second step is to identify whether the chains have branching points and define the degree of branching. The third important step is to correct end groups identification, also for the detection of cyclic oligomers that can be present.

The structural studies can be made by mass spectrometer using reflectron mode. In the essence, the method involves three steps. The first analysis is performed with standard mass spectrum of the sample. Then the precursor ion (parent ion) is selected, which is subjected to further analysis by MS changed voltages and reflectron mode.

This paper aims to present the issues related to the detailed analysis and characterization of polymeric materials produced on a large scale. Before, for materials such as poly(propylene), poly(ethylene), poly(styrene), polycarbonate, etc., increasing demands on the mechanical and technological parameters were placed. Maintaining a high level of products is associated with a very rigorous process control of the manufacturing, processing and transportation at every stage. The optimal tool for the structural characteristics of these polymeric materials is the defense technique MALDI-TOF MS (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometer) due to its versatility, speed and extremely high precision. Below, we present some aspects of MALDI MS analysis of polymeric materials and composites.

Note, that the following literature review focuses on the recent developments in the field of preparation of the samples, to achieve high mass resolution, the identification of polymers and copolymers, the accuracy of the molar mass determination and the identification of functional end groups, sequence analysis of the copolymer.

Keywords: polymers, matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry, copolymers, polymer degradation

Słowa kluczowe: polimery, spektrometria mas z jonizacją laserową wspomaganą matrycą, kopolimery, degradacja polimeru

WPROWADZENIE

Polimery jako jedna z najszybciej rozwijających się grup materiałów syntetycznych szerokiego zastosowania charakteryzują się ogromną różnorodnością struktur. Najogólniej można dokonać podziału na polimery zawierające w swojej budowie łańcuchy: liniowe, cykliczne, rozgałęzione, kopolimery o różnych architekturach, dendrymery i polimery gwiaździste z różną liczbą ramion. Charakterystyka strukturalna polimerów zwykle obejmuje: ocenę średniej masy cząsteczkowej (M_n) oraz molowy rozkład masy (PD); określenie powtarzalnej jednostki struktury (meru); analizę sekwencji kopolimeru; identyfikację grup końcowych; wykrywanie i identyfikację zanieczyszczeń i substancji występujących w składzie polimeru jako domieszki. Nowoczesna spektrometria mas (MS) oferuje możliwość badania najdrobniejszych szczegółów strukturalnych materiałów wielkocząsteczkowych [1–10].

Najwszechstronniejszą techniką umożliwiającą badanie tej grupy polimerów jest MALDI-TOF (Spektrometria mas z jonizacją laserową wspomaganą matrycą z detektorem czasu przelotu), której zakres działania umożliwia rejestrowanie widm masowych do 36–500 000 Da, w niektórych przypadkach możliwa jest nawet analiza cząstek o masach przekraczających 1 MDa nawet w złożonych mieszaninach. Zarejestrowane na widmach sygnały pochodzą od nienaruszonych łańcuchów polimerowych, w związku z tym możliwe jest określenie strukturalne oligomerów. W ciągu ostatnich kilku lat byliśmy świadkami wybitnego postępu w dziedzinie zastosowania spektrometrii MALDI, co doprowadziło do powstania nowych problemów dotyczących charakterystyki polimerów. Dlatego oprócz zapewnienia jednoznacznej informacji o strukturze chemicznej polimeru, MALDI umożliwia identyfikację łańcuchów, grup końcowych i funkcyjnych, w tym fragmentów obecnych w mniejszych ilościach. Identyfikacja grup końcowych posiada kluczowe znaczenie w strukturalnej analizie masowej materiałów wielkocząsteczkowych i obecnie jest jedną z najbardziej popularnych aplikacji MALDI stosowaną do polimerów. Ustalenie struktury końcowego nienaruszonego łańcucha polimeru często pozwala poznać interesujące efekty, jak określenie procedur badawczych i przemysłowych stosowanych w syntezie polimerów, oraz pozwala na przechwytywanie informacji na temat stosowanych dodatków.

Uwaga poniższego przeglądu literaturowego skupia się na najnowszych osiągnięciach w dziedzinie: preparowania próbek, osiągnięcia wysokiej rozdzielczości masowej, identyfikacji polimerów i kopolimerów, dokładności molowego wyznaczenia masy, identyfikacji funkcyjnych i końcowych grup, analizie sekwencji kopolimeru, monitorowania reakcji polimeryzacji oraz połączenia MALDI z chromatografią cieczą.

1. PREPARATYKA

Przygotowanie próbek do pomiarów stanowi pierwszy i zarazem kluczowy element analizy i decyduje w dużym stopniu o sukcesie. W większości przypadków stosowana jest tak zwana „metoda wysuszonych kropelek” (ang. *dried droplet*) [1–4]. Matrycę, analit i sól (czynnik jonizujący) miesza się i następnie nanosi na płytkę analityczną. Metody *dried droplet* nie można używać do analizy próbek polimerów nierozpuszczalnych lub słabo rozpuszczających się w rozpuszczalnikach organicznych. Dlatego znaczną część wysiłków poświęcono rozwojowi nowych metod preparacji próbek.

Metoda bezrozpuszczalnikowa *solvent-free* polega na zanurzeniu próbki polimeru w ciekłym azocie, po czym dodaje się sproszkowaną matrycę i mieszaninę dokładnie rozdrabnia się w obrotowym młynie kulowym. Metoda *solvent-free* znalazła zastosowanie do takich polimerów jak: polieteroimidy [11–13], poliamidy aromatyczne [14], wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [15] itp. [16].

Ostatnio uzyskano widma całkowicie aromatycznych, słabo rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych poliamidów (oligomery Nomex i Kevlar), stosując mokre metody mielenia [14], gdzie mieszanina matryca/próbka jest początkowo przetwarzana w znany sposób (np. przy użyciu obrotowo-kulowych młynów planetarnych), a następnie rozdrobnioną mieszaninę zawiesza się w rozpuszczalniku. Pojawiły się także doniesienia [17] o nowej metodzie przygotowania próbek, która może być uważana za wariant powyższej, ponieważ składa się z dwóch etapów. Pierwszym krokiem jest rozpylenie mieszaniny analit/matryca na podłożu i liofilizacja, a drugim krokiem jest rozmieszczenie otrzymanego proszku na drugim podłożu (płytkę analityczną).

Czasami jakość widma MALDI jest tak zła, że polimeru nie można poprawnie zanalizować. W tych przypadkach można zmodyfikować chemicznie polimer i zarejestrować jego widmo. Jednakże znalezienie skutecznej chemicznej modyfikacji może być bardzo czasochłonne.

Na przykład w przypadku nasyconych poliolefin, takich jak polietylen (PE) czy polipropylen (PP), poddaje się je przed analizą MALDI reakcji bromowania [18]. Tak modyfikowany polietylen pozwala na uzyskanie widma. Pamiętać jednak należy, że w tym przypadku średnie masy cząsteczkowe są znacząco niższe niż szacowane przy użyciu konwencjonalnych metod osmometrycznych. W innym badaniu olefiny (próbki poliizobutylenowe) zostały sulfonowane przed analizą MALDI i w tym przypadku zmierzone masy cząsteczkowe pokryły się z wartościami uzyskanymi metodą rozpraszania światła i osmometrii prężności pary, z wyjątkiem prób charakteryzujących się wysoką masą cząsteczkową i dużą dyspersyjnością, co od zawsze stanowiło bolączkę metod bazujących na czasach przelotu TOF [19].

Dla związków o niskich masach cząsteczkowych zwykle nie stosuje się powyższej preparatyki. Nawet jeśli analit pozwala na uzyskanie widma, to matryca rozpada się, tworząc różne związane jony, zatem widmo jest zaburzone związkami jonowymi

matrycy. Trudno jest zatem analizować związki o niskiej masie cząsteczkowej ($m/z < 500$ Da) za pomocą MALDI ze względu na nakładanie się pików analitu i matrycy. Aby przezwyciężyć ten problem, opracowano kilka sposobów alternatywnych.

Jednym z rozwiązań jest nałożenie polimeru bezpośrednio na płytkę analityczną bez dodawania matrycy. To działa np. dla alaniny i niektórych peptydów, ale często konieczne jest w trakcie takiej analizy podniesienie mocy lasera. W celu przezwyciężenia tej przeszkody proponuje się modyfikację. Metoda zwana DIOS (desorpcja/jonizacja na krzemie) polega na nanoszeniu analitu na porowaty krzem, który działa jak matryca (w tym sensie, że nie adsorbuje promieniowania UV i jest w stanie promować jonizację analitu), poprawiając stosunek intensywności sygnałów analitu do sygnałów szumu [20, 21].

Dostępny na rynku, absorbujący światło i elektrycznie przewodzący polimer poli(3-*N*-2-octylthiophene-5-diyl), zastosowany został jako matryca [22] do analizy niektórych cząsteczek aromatycznych i alifatycznych posiadających grupę kwasu karboksylowego. W innych badaniach [23] surfaktant pod postacią bromku cetylotrimetyloamoni dodano do matrycy CHCA (kwas α -cyjno-4-hydroksycynamonowy) i uzyskano widma różnych cząsteczek o niskiej masie. Małocząsteczkowe składniki poliestrów, jak poli(neopentylglikol adypinowy), oznaczano natomiast przy użyciu jako matrycy (10,15,20-tetrakis(pentafluorofenyl)) nazwanej F20TPP, która nie daje sygnałów poniżej $m/z = 822$ [24].

Spektrometria mas może być stosowana do określenia masy cząsteczkowej polimerów o różnych rodzajach łańcucha i rozkładu masy cząsteczkowej polimeru. Spektrometry są najczęściej wyposażone w czujnik, który daje odpowiedź zarówno od jonów masie 1 kDa, jak i 100 Da (właściwie o każdej masie), który w niego uderzy. Proces jonizacji musi być tzw. jonizacją miękką. Jeśli nastąpi jonizacja „twarda”, następuje fragmentacja łańcucha, co wpływa na pomiar i zwiększa błąd systematyczny, powodując zaniżenie M_n i M_w . Zaobserwowano również, że stopień fragmentacji cząsteczki zmniejsza się, gdy zmniejsza się moc lasera oraz gdy w trakcie preparatyki próby zastosuje się duży nadmiar matrycy. Według Montaudo niewiele polimerów ulega fragmentacji podczas jonizacji laserem; przytłaczająca większość pozostaje nienaruszona podczas desorpcji, z fragmentacją równą prawie zero. Niewielką ilość polimerów podlegających fragmentacji obejmuje polietylen [18], oraz niektóre hiperrozgałęzione polimery [25, 26]. Stosując opisaną powyżej metodę, wielu autorów porównywało wyniki analizy liczbowo średniej i wagowo średniej masy cząsteczkowej otrzymanych przy wykorzystaniu metody MALDI-TOF w stosunku do mas cząsteczkowych otrzymanych tradycyjnymi metodami (SEC, wiskozymetria, rozpraszanie światła itp.). Wykonane porównania wskazują na bardzo wysoką zgodność w przypadku polimerów o niskiej polidispersyjności syntezowanchna drodze polimeryzacji anionowej lub kationowej [3, 4, 27–30].

Warto wspomnieć o próbie, jaką przeprowadzili naukowcy z NIST (dawniej National Bureau of Standards), którzy zauważyli, że autorzy znali z wyprzedzeniem średnie masy cząsteczkowe próbek, a zatem wyniki mogą być wypaczone. Z tej przyczyny wykonano międzylaboratoryjne porównanie wyników otrzymana-

nych w 23 laboratoriach, porównanie zostało przeprowadzone na podstawie próbki polistyrenu, której średniej masy cząsteczkowej nie znali uczestnicy eksperymentu. Po otrzymaniu wyników analizy MALDI naukowcy NIST upublicznili, że próbkę o niskiej polidispersyjności otrzymano przez anionową polimeryzację i masa cząsteczkowa skupiała się na 7 kDa. Wyniki były zadowalające i faktycznie uzyskano widma, w których najsilniejsze sygnały skupiały się w okolicy 7 kDa.

Ostatnio pojawiły się doniesienia o nowej metodzie przygotowania próbek [17] polegającej na wymrażaniu mieszaniny analitu z matrycą. Sposób ten z powodzeniem zastosowano do uzyskania niskiej polidispersyjności poliwinylolopirolidonu (PVP), politlenku etylenu (PEO), dekstranu, lichenanu i nigeranu.

2. SPRZĘGANIE MALDI Z SEC

Chromatografia żelowa (SEC) jest bardzo popularną metodą separacji oraz charakteryzowania materiałów wielkocząsteczkowych i polimerów, jednak należy pamiętać, że kalibracja SEC jest podatna na błędy. Jedną z metod pomiaru stałej kalibracji polega na przygotowaniu mieszaniny pięciu lub więcej próbek polimerowych, każda z nich powinna charakteryzować się bardzo wąskim rozrzutem mas cząsteczkowych. Pomiar objętości elucji i wykreślenie ich w zależności od logarytmu masy daje parametr kalibracji niezbędny do wyznaczania mas bezwzględnych. Niezawodność techniki SEC silnie zależy od dostępności zestawu standardów o znanej masie i dyspersyjności możliwie zbliżonej do 1 oraz o takiej samej strukturze i objętości hydrodynamicznej, jak badany polimer. Często do sporządzania krzywej kalibracyjnej wykorzystuje się mieszaniny polistyrenu i zakłada, że nadają się do oznaczania mas cząsteczkowych każdego typu polimeru. Jednak jest to dużym przybliżeniem obarczonym nawet kilkudziesięcioprocentowym błędem przy oznaczaniu masy bezwzględnej.

Może zaistnieć sytuacja, że parametry, które pojawiają się w SEC w równaniu krzywej kalibracji, są niezależne od struktury polimeru. Niestety sytuacja taka nie występuje zbyt często. Przykładowo, gdy używa się tetrahydrofuranu (THF) jako rozpuszczalnika, podczas analizy SEC poliwęglanu uzyskuje się w wyniku tylko połowę masy ze względu na ogromną różnicę pomiędzy objętością hydrodynamiczną PC i PS w tym rozpuszczalniku [31]. Aby pokonać tę trudność, zaczęto stosować połączenie SEC-MALDI. Rozdzielanie składników polimerów odbywa się z zastosowaniem chromatografii żelowej SEC. Następnie wybrane frakcje analizowane są metodą MALDI. Stałe kalibracji w metodzie SEC są otrzymywane poprzez korelację danych masowych z techniki MALDI z objętościami elucji konkretnych frakcji z metody SEC. Głównym celem połączenia SEC-MALDI [3, 4] jest uzyskanie dokładnych wartości M_n i M_w , gdy próbka posiada szeroki rozrzut mas lub gdy jest to kopolimer. Pojawiły się liczne doniesienia opisujące ten sposób analizy [32–36]. Metodę tą można także zautomatyzować [33, 37–39].

Jeżeli próbka rozdzielana z zastosowaniem chromatografii żelowej SEC jest mieszaniną makrocząsteczek liniowych i cyklicznych z takim samym łańcuchem głównym, należy pamiętać, że liniowe łańcuchy i cykle mają znacząco różną objętość hydrodynamiczną. Liniowe łańcuchy zajmują większe objętości niż odpowiednie łańcuchy cykliczne, a tym samym są wymywane przy różnych czasach retencji [40–43]. Podaje się, że istnieje korelacja pomiędzy masami i opisuje się ją jako stosunek mas $DCL = M_{cyc} / M_{lin}$ w danej objętości elucji, gdzie M_{cyc} jest masą cykli i M_{lin} masą liniowych łańcuchów. Teoria ta [40] przewiduje, że DCL jest równa 1,25 dla mas do 100 kDa, a następnie zaczyna wzrastać w kierunku wyższych wartości (1,30, a nawet wyższych).

3. SPRZĘGANIE MALDI Z URZĄDZENIAMI, KTÓRE ODDZIELAJĄ MAKROZĄSTECZKI WEDŁUG GRUP FUNKCYJNYCH LUB SKŁADU

Wykazano, że niektóre cieczowe urządzenia chromatograficzne mogą rozdzielić makrocząsteczki ze względu na grupy funkcyjne. W szczególności makrocząsteczki zawierające taki sam łańcuch główny, ale różne grupy końcowe ifunkcyjne, mogą być wymywane z kolumny w innym czasie.

W odpowiednich warunkach HPLC oddziela makrocząsteczki o różnych grupach końcowych. Na początku badań Pascha i Rode [44] wykazali możliwość zbierania frakcji HPLC poli(dekametylenu adypinianu) oraz określenia występujących frakcji w oligomerach przez rejestrowanie ich widm metodą MALDI. HPLC/MALDI jest czasochłonne i dlatego jego zastosowanie jest ograniczone głównie do przypadków, gdy widmo MALDI niefrakcjonowanej próbki jest zbyt skomplikowane, aby dać pełny właściwy obraz próbek i uniemożliwia właściwą interpretację. Peetz [45] otrzymał poli(2,5-diheptyloxy-1,4-diwinilo-benzen) poprzez metatezę acyklicznego dienu. W celu wyizolowania oligomerów o różnych rozmiarach (trimer, tetramer i pentamer) przepuścił próbkę przez kolumnę chromatograficzną, a zebrane frakcje następnie wykorzystane były do analizy metodą MALDI. Każda frakcja dawała pojedyncze sygnały. Zaobserwowano także dobre dopasowanie pomiędzy wyliczonymi danymi a intensywnością sygnału.

Chromatografia cieczowa w stanie krytycznym jest prowadzona w warunkach przejścia elucja-adsorbacja. Może być stosowana do różnego rodzaju separacji, m.in. do oddzielania makrocząsteczek o różnych grupach funkcyjnych (głównie zakończenia łańcuchów) i kopolimerów blokowych [46–48].

W chromatografii cienkowarstwowej (TLC) łańcuchy polimeru zakończone na różne sposoby dają również różnie położone plamki względem czoła rozpuszczalnika. Poprawnie analizując techniką MALDI substancje rozdzielone na płytkach TLC, można określić grupy terminalne polimeru [49].

4. OKREŚLANIE STRUKTURY

Z powodu różnorodnych potencjalnych struktur proces analizy polimeru ma odpowiedzieć na kilka pytań według pewnego schematu. Pierwszy krok polega na określeniu struktury chemicznej łańcucha głównego polimeru. Drugi etap – na ustaleniu, czy łańcuchy posiadają punkty rozgałęzień i określenie stopnia rozgałęzienia. Trzeci etap polega na ustaleniu grup końcowych, a zatem także na wykrywaniu cyklicznych oligomerów, które mogą występować. Pierwszy krok jest dość prosty. Widma masowe dwóch polimerów posiadających różne powtarzające się jednostki dadzą szerokie spektra, gdzie różnić się będą odstęp między pikami: np. w poli(glikolu etylenowym) jest odstęp 44,05 g/mol, w poli(kwasie mlekowym) 72,1 g/mol, w poli(dimetylosiloksanie) 74,1 g/mol, w poli(tereftalanie butylenu) 220,2 g/mol. Funkcja ta zapewnia identyfikację polimeru.

W przypadku oligomerów interesująca jest liczba i pozycja rozgałęzień. Korzystając z MS, ich identyfikacja jest czasami niemożliwa, bo rozgałęzione i liniowe makrocząsteczki często mają taką samą masę (poliolefiny są typowym przypadkiem takiego utrudnienia). Jednakże gdy mają grupy końcowe różne od atomów wodoru, a rozdzielność widma masowego jest wysoka, to masa polimerów rozgałęzionych i odpowiedników liniowych jest inna. Trój- lub więcej funkcyjne jednostki mogą mieć inne masy niż odpowiadający im polimer liniowy (taki przypadek często występuje w szczepionych kopolimerach). Czasami dotyczy to także mieszaniny złożonej z makrocząsteczek, gdzie powtarza się taka sama jednostka, ale o różnej architekturze. Dla przykładu podczas syntezy polimerów gwiazdzistych z czterema ramionami może zdarzyć się, że gwiazdy z trzema lub dwoma ramionami również powstaną.

Często także zdarza się, że makrocząsteczki należące do złożonej mieszaniny mają różne masy, w tych przypadkach MALDI rozróżni je i pojawią się sygnały odpowiadające poszczególnym makrocząsteczkom.

5. IDENTYFIKACJA GRUP KOŃCOWYCH

Ogólna struktura jonów wykrywany przez MALDI jest typu



gdzie G1 i G2 oznaczają grupy końcowe, C+ oznacza proton lub kation, A oznacza jednostkę powtarzalną (mer).

Określenie grupy końcowej przez MS jest wykonywane w następujący sposób: przeprowadza się kalkulacje masowe dla jednego z pików i odejmuje masę C, a następnie kilkakrotnie odejmuje się masę powtarzającej się jednostki, aż uzyska się sumę masy G1+G2.

6. TANDEMOWA SPEKTROMETRIA MAS (MS/MS)

Do badań strukturalnych można wykorzystać także spektrometr masowy z wykorzystaniem analizatora czasu przelotu (TOF) wyposażonego w zwierciadło jonów, czyli reflektrom. W skrócie metoda polega na trzech etapach. Przy pierwszej analizie wykonywane jest standardowo widmo masowe analizowanej próbki. Następnie wybierany jest jon-prekursor (nadrzędny jon), który poddawany jest kolejnej analizie MS przy zmienionych napięciach i trybie pomiaru reflektrom. W takiej sytuacji do analizy przez bramki przepuszczany jest tylko ten konkretny dominujący jon i otrzymujemy widmo masowe. Analiza wykonywana jest przy użyciu kolizyjnej celi wysokoenergetycznej (CID) i odpowiednich napięć zmieniających tor lotu cząstek. Efektem zderzenia w komorze jest zwiększenie liczby jonów, które oddzielają się od siebie. W ten sposób uzyskuje się widmo zwane MALDI-CID [50]. W ostatnich latach pojawił się tandem time-of-flight (TOF/TOF) – narzędzia, które są szczególnie ważne w przypadku analizy wysokiej masy pojedynczego jonu [50–52].

7. CHARAKTERYSTYKA KOPOLIMERÓW

Widma masowe kopolimerów są znacznie bardziej złożone od prostych homopolimerów, a tym samym proces analizy jest bardziej wymagający. Jednak procedura jest taka sama: najpierw stawiana jest hipoteza odnośnie struktur chemicznych, które mogą być obecne w próbce, następnie obliczana jest masa wszystkich możliwych łańcuchów i następuje sprawdzanie, czy oczekiwane sygnały są faktycznie obecne na widmie. Na przykład z widma MALDI styren-metakrylan metylu pojawia się wiele pików i różnice w masie między pikami wynoszą 108 i 100, co odpowiada dokładnie masom monomerów. Intensywności pików MS mogą być wykorzystane do określenia kompozycji kopolimeru [3, 9, 53], pod warunkiem że metoda używana do jonizacji desorpcji i jonizacji oligomerów nie wywołuje znacznego podziału jonów.

8. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA ANALIZY MALDI W POLIMERACH

Polistyren o wąskim i szerokim rozrzucie mas, syntetyzowany różnymi metodami z różnymi grupami końcowymi był często badany techniką MALDI-TOF [47, 54]. Bartsch i inni [55] stwierdzili, że PS może być analizowany przy wykorzystaniu łagodnych warunków protonowania (jonizowania) z użyciem matrycy DHB. Zelt [56] razem ze współpracownikami otrzymał polistyren (PS) znakowany rodaminą-b (PS-RhB) poprzez reakcje ze znacznym nadmiarem kwaśnego chlorku rodamin-y z polistyrenem posiadającym końcowe grupy hydroksylowe (PS-OH). Widmo MALDI PS-RhB pokazuje piki w przedziale 9000–13 000 Da, co daje dobry

wynik, a dodanie soli srebra jako środka kationowego do PS-RhB nie dało pików od kationu srebra.

Cauvin i współpracownicy [57] badali kationową polimeryzację *p*-metoksystyrenu w miniemulsji. Otrzymali widma MALDI dwóch próbek polimeru MP2 i MP5, odpowiednio po 2 dniach i po upływie 5 dni. Próbka PM2 była prawie w 100% wagowych przereagowana i na widmie widać było sygnały od łańcuchów mających jedną grupę metylową i jedną grupę hydroksylową. Nie zauważono występowania reakcji ubocznej. Próbka PM5 zanalizowana 3 dni po zakończeniu reakcji była częściowo zdegradowana. Na widmie MALDI pojawiła się seria nowych sygnałów. Na podstawie pozycji i intensywności nowych sygnałów autor był w stanie określić, że łańcuchy uległy dehydratacji.

W literaturze można znaleźć wiele artykułów opisujących analizę poli(metakrylanu metylu) (PMMA) i polimerów akrylowych [58, 59]. Norman [60] zsyntezował PMMA, gdzie łańcuchy były zakończone głównie nienasyconymi grupami końcowymi. Widmo MALDI pokazało tylko dwie grupy jonów, serie sygnałów T1 i T2. T1 należą do nienasyconych grup końcowych, natomiast T2 do grup końcowych zawierających pięć cykli. Sygnały T1 są trzy razy liczniejsze od sygnałów T2, co zgadza się z pomiarami z TGA i NMR. Favier [61] analizował syntezę pochodnej acylamidu. Teoria przewiduje, że średnia molowa masa zwiększa się liniowo z konwersją, a stała proporcjonalności jest związana w prosty sposób ze stosunkiem monomer/inicjator ($[m]/[i]$). Aby porównać teoretyczne przewidywania z eksperymentem, autorzy wykreślali masę molową w miarę konwersji. Zgodność wyników oszacowania i MALDI była wysoka. Najbardziej intensywne sygnały MALDI należą do łańcuchów zakończonych grupą tiobenzoesową. Autorzy wykazali, że w przypadku odpowiednio prowadzonej reakcji, mogą również odpowiednio reagować, tworząc tym samym np. dłuższe łańcuchy.

Nonaka [62] zademonstrował, że podczas użycia jako matrycy ditranolu i AgTFA jako czynnika kationizującego w trakcie wzrostu mocy lasera, podczas analizy MALDI-TOF następuje w PMMA częściowe odfluorowanie.

Analiza SEC/MALDI materiału polimerowego uzyskanego w polimeryzacji akrylanu butylu w obecności tiobenzoesanu kumylu stanowi pierwszy przykład syntezy gwiazdy czteroramiennej poprzez pośredni proces polimeryzacji rodnikowej [63], wykazując tworzenie trzy- i czteroramienistych gwiazd.

Analiza widm MALDI dla poli(octanu winylu) [64], poli(etylenu) [18, 65], poli(butadienu) [66, 67] i poliizoprenu [68] zostały szeroko opisane przez wielu autorów [18, 19, 49, 64–68]. Z reguły analiza MALDI dla polietylenu wymaga bardziej starannego przygotowania próbki, jednakże autorzy [18, 69, 70] dowiedli, że wyjątkiem są widma dla próbek o niskich masach cząsteczkowych. Świtek [71] otrzymał poliizopren przy użyciu butylolitu 1-*tert*-butyldimetylsiloksypropylolitu jako inicjatora. Widmo MALDI w tym przypadku posiadało trzy serie mas. Pierwsza seria pojawia się tylko w wysokich masach i sygnały przyporządkowano jako trójramienny gwiazdzisty polimer.

Druga i trzecia z serii są obecne odpowiednio jedynie w środkowym zakresie mas i w niskiej masie cząsteczkowej. Sygnały te odpowiadają strukturze dwułańcuchowego ketonu i łańcuchom poli(izoprenu) zakończonych protonem. Wszystkie sygnały na widmie MALDI potwierdzają proponowany mechanizm reakcji.

Gobom i współautorzy [72] wykazali, że możliwe jest, aby skalibrować widma MALDI-TOF z dokładnością do 10 ppm. Aby osiągnąć swój cel, musieli przedstawić alternatywną funkcję czasu do masowej konwersji i wybrać analit, który produkuje wiele intensywnych równomiernie rozmieszczonych sygnałów w zakresie masowym 1000–7000 Da. Ich wybór padł na PPG lub precyzyjniej – na mieszanekę czterech PPG, każdy o wąskiej dystrybucji obejmując cały zakres.

W pracach z 2004 roku [73, 74] metodą MALDI-TOF scharakteryzowano różne grupy końcowe w oligo(izobutylo winylo eterze). Widma MALDI-TOF MS poli(tlenku propylenu) otrzymanego w polimeryzacji anionowej w obecności inicjatorów metalicznych dodatkowo, poza oczekiwanymi intensywnymi sygnałami oligomerów zakończonych alkoholowymi grupami inicjatora i grupami OH, posiadały słabe sygnały oligomerów zawierających nienasycone grupy allilowe i zakończone grupami OH, które nie były zarejestrowane na widmie $^1\text{H NMR}$.

MALDI-TOF MS stosowane jest również do charakteryzowania kopolimerów tlenku etylenu (EO) i tlenku propylenu (PO) [75, 76]. Przy zastosowaniu własnego oprogramowania do analizy widm Terrier [75] określił skład trójblokowego kopolimeru. Zauważył on, że widmo MALDI kopolimerów trójblokowych zależy od parametrów eksperymentalnych, takich jak liczba uderzeń lasera do stosunku polimer/sól, i od rodzaju matrycy. Podczas analizy MALDI wykryto produkty reakcji ubocznej z nienasyconymi grupami końcowymi, analizując kopolimer zarówno przed rozfrakcjonowaniem metodą SEC, jak i po nim. Wyniki te zostały potwierdzone przez widma $^1\text{H NMR}$ [75].

Metodą MALDI-TOF MS przeprowadzono także wiele analiz poliestrów [24, 26, 44, 77], gdzie np. widma cyklicznych łańcuchów hiperrozgałęzionych posiadały poza oczekiwanymi sygnałami także sygnały o niskiej intensywności pochodzące od formacji pojedynczych cyklicznych łańcuchów powstających w wyniku wewnątrzcząsteczkowej ubocznej reakcji eteryfikacji oraz utraty wody. Reakcja eteryfikacji potwierdzona została metodą NMR.

Do analizy poliwęglanów najczęściej łączy się MALDI-TOF z metodami chromatograficznymi [31, 78, 79], znaleźć można jednak także kilka opisów klasycznej analizy MALDI-TOF MS [80–82].

Gibson [83] rejestrował widma MALDI dla tworzyw aramidowych syntezowanych przy użyciu eterów koronowych i 4,4-oksydianiliną (ODA). Mieszanka matrycy i analitu była наносzona na sól srebra i oczekiwano w wyniku jonów srebra, jednak uzyskano kationy sodu i potasu. Bardzo dokładnie opisał zarejestrowane do $m/z = 9100$ Da sygnały z przerwami równymi 700,27 Da, co odpowiada masie cząsteczkowej jednostki powtarzającej się. Zaobserwował również sygnały od liniowych aminokwasów $m/z = 700n + 18$, dikwasów $m/z = 700n + 536$ oraz

diamin $m/z = 700n + 200$. Słaby klaster przy $m/z = 2858$ Da odpowiada adduktowi potasowemu tetrametrycznego aminokwasu $m/z = 700n + 18 + 39$. Klaster przy $m/z = 2866$ natomiast odpowiada adduktowi srebra makrocyklicznego tetramery, który utracił cząsteczkę CO_2 $m/z = 700n - 44 + 106,95$.

Często badane są również polimery zawierające w łańcuchu głównym fenyl i inne pierścienie z uwagi na ich właściwości przewodzące i świecące [12, 15, 16, 84].

Willemse i współpracownicy [85] monitorowali syntezę kopolimeru blokowego styrenu (ST) i izoprenu (IPR) z pomocą MALDI. Syntetyczna procedura polegała na dodawaniu kolejno inicjatora, monomeru ST i wówczas monomeru IPR. Widma MALDI zostały wykorzystane do obliczenia stosunku molowego ST / IPR (tj. średni skład kopolimeru), który zgadza się z $^1\text{H NMR}$.

Opisywane są także w literaturze analizy metodą MALDI-MS struktury kopolimerów uzyskanych na drodze reaktywnego mieszania w stanie stopionym ich odpowiednich homopolimerów [86–89]. Eksperymenty skierowane są głównie w trzech kierunkach: (1) struktura grup końcowych reagujących polimerów, (2) stopień kopolimeryzacji w funkcji czasu mieszania, (3) kompozycja i sekwencja składu utworzonego kopolimeru. Przegląd literatury [90–93] wskazuje także na bardzo dużą przydatność analizy MALDI w badaniach nad chemiczną modyfikacją, włączając w to także degradację polimerów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann., *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2866.
- [2] D.C. Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2721.
- [3] G. Montaudo, M.S. Montaudo, F. Samperi, [w:] *Mass spectrometry of polymers*, G. Montaudo, R.P. Lattimer (Red.), Boca Raton, CRC Press, 2002.
- [4] H. Pasch, W. Schrepp, *MALDI-TOF mass spectrometry of synthetic polymers*, Springer, Berlin, 2003. str. 298.
- [5] C.N. McEwen, [w:] *Advances in mass spectrometry*, A.E Ashroft, G. Brenton, J.J. Monaghan (Red.), London, vol. 16, 2004.
- [6] P.M. Peacock, C.N. McEwen, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 3417.
- [7] R.J. Cotter, B.D. Gardner, S. Litchenko, R.D. English, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1976.
- [8] M.W.F. Nielen, *Mass. Spectrom. Rev.*, 1999, **18**, 309.
- [9] M.S. Montaudo, *Mass. Spectrom. Rev.*, 2002, **21**, 108.
- [10] S.D. Hanton, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 527.
- [11] A.P. Gies, W.K. Nonidez, M. Anthamatten, R.C. Cook, J.W. Mays, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2002, **16**, 1903.
- [12] G.C. Eastmond, J. Paprotny, *Polymer*, 2004, **45**, 1073.
- [13] K. Yoshimura, L. Przybilla, S. Ito, J. D. Brand, M. Wehmeir, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 215.
- [14] A.P. Gies, W.K. Nonidez, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1991.
- [15] L. Przybilla, J.-D. Brand, K. Yoshimura, J. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 4591.
- [16] A.R. Dolan, T.D. Wood, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2004, **15**, 893.
- [17] P. Malvagna, G. Impallomeni, R. Cozzolino, E. Spina, D. Garozzo, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2002, **16**, 1599.

- [18] S. Lin-Gibson, L. Brunner, D.L. Vanderhart, B.J. Bauer, B.M. Fanconi, C.M. Guttman, W.E. Wallace, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7149.
- [19] M. Nagy, L. Orosz, S. Keki, G. Deak, P. Herczegh, M. Zsuga, *Macromol. Rapid. Comm.*, 2004, **25**, 1073.
- [20] W.G. Lewis, Z.X. Shen, M.G. Finn, G. Siuzdak, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2003, **226**, 107.
- [21] Z.X. Shen, J.J. Thomas, C. Averbuj, K.M. Broo, M. Engelhard, J.E. Crowell, M.G. Finn, G. Siuzdak, *Anal. Chem.* 2001, **73**, 612.
- [22] R.M. Whittal, L. Li, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1950.
- [23] P. Juhasz, M.T. Roskey, I.P. Smirnov, L.A. Haff, M.L. Vestal, S.A. Martin, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 941.
- [24] R. Arakawa, Y. Shimomae, H. Morikawa, K. Ohara, S. Okuno, *J. Mass. Spectrom.*, 2004, **39**, 961.
- [25] H.R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, R.P. Kruger, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5551.
- [26] L. Chikh, X. Arnaud, C. Guillermain, M. Tessier, A. Fradet., *Macromol. Symp.*, 2003, **199**, 209.
- [27] R.M. Whittal, L. Li, S. Lee, M.A. Winnik, *Macromol. Rapid. Comm.*, 1996, **17**, 59.
- [28] S. Lee, M.A. Winnik, R.M. Whittal, L. Li, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3060.
- [29] A.T. Jackson, H.T. Yates, C.I. Lindsay, Y. Didier, J.A. Segal, J.H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 1997, **11**, 520.
- [30] A.T. Jackson, H.T. Yates, W.A. MacDonald, J.H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown, M.J. Deery, K.R. Jennings, C. Brookes, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 1997, **8**, 132.
- [31] C. Puglisi, F. Samperi, S. Carroccio, G. Montaudo., *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 1999, **13**, 2260.
- [32] R. Erra-Balsells, H. Nonami, *Arkivoc*, 2003, **x**, 517.
- [33] J. Zhang, R. Zenobi, *J. Mass. Spectrom.*, 2004, **39**, 808.
- [34] B.J. Bauer, C.M. Guttman, D.W. Liu, W.R. Blair, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2002, **16**, 1192.
- [35] L.J. Soltzberg, P. Patel, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2004, **18**, 1455.
- [36] Z. Guo, Q. Zhang, H. Zou, J. Ni, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 1637.
- [37] E.P. Maziarz, X.M. Liu., *Eur. J. Mass. Spectrom.*, 2002, **8**, 397.
- [38] E.P. Maziarz, X.M. Liu, G.A. Baker, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2003, **17**, 2450.
- [39] X.M. Liu, E.P. Maziarz, D.J. Heiler, G.L. Grobe, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2003, **14**, 195.
- [40] M.S. deVries, H.E. Hunziker, *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **106**, 466.
- [41] D. Vitalini, P. Mineo, E. Scamporrino, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 1999, **13**, 2511.
- [42] R.S. Brown, D.A. Weil, C.L. Wilkins, *Macromolecules.*, 1986, **19**, 1255.
- [43] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 1995, **9**, 453.
- [44] H. Pasch, K. Rode, *J. Chromatogr. A*, 1995, **699**, 21.
- [45] R. Peetz, A. Strachota, E. Thorn-Csányi, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1439.
- [46] C. Keil, E. Esser, H. Pasch, *Macromol. Mater. Eng.*, 2001, **286**, 161.
- [47] S. Park, D. Cho, J. Ryu, K. Kwon, W. Lee, T. Chang, *Macromolecules*, 2002, **35**, 5974.
- [48] H. Lee, T. Chang, D. Lee, M.S. Shim, H. Ji, W.K. Nonidez, J.W. Mays, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 126.
- [49] H. Ji, N. Sato, Y. Nakamura, Y. Wan, A. Howell, Q.A. Thomas, R.F. Storey, W.K. Nonidez, J.W. Mays, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1196.
- [50] A.V. Loboda, A.N. Krutchinsky, M. Bromirski, W. Ens, K.G. Standing, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2000, **14**, 1047.
- [51] J.R. Chapman, *Practical organic mass spectrometry, a guide for chemical and biochemical analysis*, 2nd edn, NY, Wiley, 1993.
- [52] L. Sleno, D.A. Volmer, *J. Mass. Spectrom.*, 2004, **39**, 1091.
- [53] G. Montaudo, M.S. Montaudob, C. Puglisi, F. Samperi, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8666.
- [54] R.P. Quirk, R.T. Mathers, C. Wesdemiotis, M.A. Arnould, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2912.

- [55] A. Bartsch, W. Dempwolf, M. Bothe, S. Flakus, G. Schmidt- Naake, *Macromol. Rapid. Commun.* 2003, **24**, 614.
- [56] H. Zettl, W. Hafner, A. Boker, H. Schmalz, M. Lanzendorfer, A.H.E. Muller, G. Krausch, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1917.
- [57] S. Cauvin, A. Sadoun, R. Dos Santos, J. Belleney, F. Ganachaud, P. Hemery, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7919.
- [58] A. Hirao, A. Matsuo, *Macromolecules*, 2003, **36**, 9742.
- [59] R.X.E. Willemse, B.B.P. Staal, A.M. van Herk, S.C.J. Pierik, B. Klumperman, *Macromolecules*, 2003, **36**, 9797.
- [60] J. Norman, S.C. Moratti, A.T. Slark, D.J. Irvine, A.T. Jackson, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8954.
- [61] A. Favier, C. Ladavière, T. Charreyre, C. Pichot, *Macromolecules*, 2004, **37**, 20264.
- [62] H. Nonaka, M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 2001, **34**, 2083.
- [63] R. Venkatesh, B.B.P. Staal, B. Klumperman, M.J. Monteiro, *Macromolecules*, 2004, **37**, 7906.
- [64] M. Wakioka K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 2002, **35**, 330.
- [65] T. Yalcin, W.E. Wallace, C.M. Guttman, L. Li, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 4750.
- [66] R.P. Quirk, Y. Guo, C. Wesdemiotis, M.A. Arnould, *Polymer*, 2004, **45**, 3423.
- [67] Z. Li, M.A. Hillmyer, T.P. Lodge, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8933.
- [68] C. Janiak, K.C.H. Lange, P. Marquardt, R.-P. Kruger, R. Hanselmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 129.
- [69] R.G. Lopez, C. Boisson, F. D'agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin, P. Tordo, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3540.
- [70] B.J. Bauer, W.E. Wallace, B.M. Fanconi, C.M. Guttman, *Polymer*, 2001, **42**, 9949.
- [71] K.A. Switek, F.S. Bates, M.A. Hillmyer, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6355.
- [72] J. Gobom, M. Mueller, V. Egelhofer, D. Theiss, H. Lehrach, E. Nordhoff, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 3915.
- [73] W. Lang, P.K. Sarker, S. Rimmer, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 1001.
- [74] Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2004, **42**, 1198.
- [75] P. Terrier, W. Buchmann, G. Cheguillaume, B. Desmazières, J. Tortajada, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 3292.
- [76] R. Chen, A.M. Tseng, M. Uhing, L. Li, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, **12**, 55.
- [77] D.H. Zhang, M.A. Hillmyer, W. Tolman, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8198.
- [78] C. Puglisi, F. Samperi, S. Carroccio, G. Montaudo, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 1999, **13**, 2268.
- [79] L. Coulier, E.R. Kaal, Th. Hankmeier, *J. Chromatogr A*, 2005, **1070**, 79
- [80] M.H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, Z.P. Zhou, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6494.
- [81] H.R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, C.L. Schultz, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2002, **23**, 803.
- [82] H.R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, C.L. Schultz, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1742.
- [83] H.W. Gibson, D.S. Nagvekar, N. Yamaguchi, S. Bhattacharjee, H. Wang, M.J. Vergne, D.M. Hercules, *Macromolecules*, 2004, **37**, 7514.
- [85] R.X.E. Willemse, B.B.P. Staal, E.H.D. Donkers, A.M. van Herk, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5717.
- [86] F. Samperi, M.S. Montaudo, C. Puglisi, S. Di Giorgi, G. Montaudo, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6449.
- [87] C. Puglisi, F. Samperi, S. Di Giorgi, G. Montaudo, *Macromolecules*, 2003, **36**, 1098.
- [88] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montaudo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2003, **41**, 2778.
- [89] F. Samperi, M.S. Montaudo, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montaudo, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7143.
- [90] C. Puglisi, F. Samperi, S. Di Giorgi, G. Montaudo, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **78**, 369.
- [91] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montaudo, *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, **83**, 3.

- [92] F. Audouin, R. Nuffer, C. Mathis, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2004, **42**, 4820.
[93] S. Carroccio, C. Puglisi, G. Montaudo, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6863.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 listopada 2013