

Ana Erceg Kuzmić, Radivoje Vuković, Grozdana Bogdanić, Ivan Šmit¹ i Dragutin Fleš
 INA-Industrija nafte d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Zagreb
¹Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Novi pristup priređivanju molekulski tiskanih polimera

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.7

Autorski pregled / Author's Review

Primljeno / Received: 21. 4. 2005.

Prihvaćeno / Accepted: 3. 10. 2005.

Sažetak

U radu je opisana sinteza i polimerizacija akrilnih monomera koji imaju dicikloheksilureu (DCU) u bočnom lancu. Polimerizacijom akril-DCU s etilen-glikol dimetakrilatom (EDMA) do visoke konverzije, u butanonu s benzoil-peroksidom (Bz₂O₂), pri temperaturi od 70 °C sintetizirani su umreženi kopolimeri različitog sastava. Pri uvjetima kontrolirane termičke razgradnje u TG analizatoru, u temperaturnom području od 100 °C do 500 °C u struji dušika, kopolimeri se razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju, od 180 °C do 250 °C, izdvaja se cikloheksilozocijanat. Ostaci nakon uklanjanja izocijanata termički su stabilni molekulski tiskani (nanoporozni) kopolimeri akril-cikloheksilamida (A-CHA) s EDMA, koji se razgrađuju u jednom stupnju pri temperaturi od 300 °C do 450 °C.

Radi usporedbe svojstava molekulski tiskanih, nanoporoznih kopolimera poli(A-CHA-ko-EDMA) s odgovarajućim neporoznim kopolimerima, sintetizirani su neporozni kopolimeri A-CHA s EDMA pri navedenim uvjetima.

KLJUČNE RIJEČI

molekulski tiskani kopolimer, imprint kopolimeri nanoporozni kopolimeri, neporozni kopolimeri poli(akril-N,N'-dicikloheksilurea-ko-etilen-glikol dimetakrilat) poli(akril-N-cikloheksilamid-ko-etilen-glikol dimetakrilat) strukturne karakteristike termička svojstva

KEYWORDS

molecularly imprinted copolymer, imprinted copolymers nanoporous copolymers, nonporous copolymers poly(acryl-N,N'-dicyclohexylurea-co-ethylene-glycol dimethacrylate) poly(acryl-N-cyclohexylamide-co-ethylene-glycol dimethacrylate) structural characteristics thermal properties

A new approach to the preparation of molecularly imprinted polymers

Summary

This paper describes the synthesis and polymerization of acrylic monomers which contain dicyclohexylurea (DCU) as a pendant group. Crosslinked copolymers of these monomers with ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) were prepared under the standard free radical initiated polymerization with dibenzoyl-peroxide (Bz₂O₂) as initiator, in butanone at 70 °C, up to high conversion. It was found that copolymers, regardless of the ratio of comonomers in the feed,

thermally decompose by the two-step mechanism under the separation of almost quantitative yield of cyclohexylisocyanate, in the temperature range from 180 °C to 250 °C. The residues left by the removal of isocyanate were thermally stable crosslinked molecularly imprinted copolymers of acryl-cyclohexylamide (A-CHA) with EDMA, which decompose by a one-step mechanism between 300 °C and 450 °C.

In order to compare the properties of nanoporous crosslinked copolymers of A-CHA with EDMA with those of nonporous poly(A-CHA-co-EDMA) of the same molar composition, nonporous copolymers were prepared by the polymerization of A-CHA with EDMA under the conditions described above.

Uvod / Introduction

Tehnologija molekulski tiskanih polimera (imprint polimeri, MIP) atraktivan je sintetski pristup oponašanja molekulskog prepoznavanja u prirodi. U sintezi tiskanih polimera funkcionalni monomeri i monomeri za umreživanje kopolimeriziraju u prisutnosti odabranog analita (tiskana molekula) koji funkcionira kao molekulski kalup. Funkcionalni monomeri stvaraju kompleks s molekulama analita. Tijekom polimerizacije funkcionalne skupine zadržavaju mjesta u visokoumreženoj polimernoj matrici. Slijedi uklanjanje tiskane molekule (obično hidrolizom ili ekstrakcijom), pri čemu u polimernoj strukturi zaostaju aktivna mjesta za prepoznavanje koja su oblikom i dimenzijama komplementarna s molekulom analita. Na taj je način u polimer uvedena memorija koja može ponovno vezati analite s vrlo visokom specifičnošću. U sintezi MIP-a postoje u osnovi dva različita pristupa. U jednome predpolimerizacijski kompleks između tiskanih molekula i funkcionalnih monomera nastaje nekovalentnim interakcijama, a u drugom su monomeri kovalentno vezani na tiskanu molekulu. Zbog veće stabilnosti kovalentnih veza, tim se postupkom postiže veća homogenost mjesta prepoznavanja. Osim toga, veće je iskorištenje aktivnih mjesta u odnosu na koncentraciju upotrijebljene tiskane molekule. Kovalentni postupak razradio je Wulff sa suradnicima,¹ dok je razvoj nekovalentnog postupka vezan za Mosbacha i suradnike.² Nevalentni postupak je fleksibilniji što se tiče izbora molekula analita i mogućnosti primjene tiskanih polimera u različitim područjima. Ujedno, sličniji je prirodnim procesima budući da je većina biomolekulskih reakcija u prirodi nekovalentna.

Od velikog broja literaturnih citata, ovdje se navodi nekoliko preglednih radova koji se odnose na sintezu molekulski tiskanih polimera,¹⁻⁵ odnosno primjenu u raznim područjima:⁴ analitičkoj kemiji, sintetskoj kemiji, industriji hrane, bioanalizi i biotehnologiji te kemiji materijala.^{4,6,7}

U radu A. Erceg Kuzmić, objavljenome u časopisu *Polimeri*, dan je potpun pregled područja imprint polimera.⁸

U objavljenim radovima kao osnovni problem u procesu priređivanja MIP-a istaknuto je uklanjanje molekula analita iz umrežene polimerne matrice.⁹

U ovome radu opisan je nov pristup dobivanju molekulski tiskanih polimera termičkom razgradnjom visokoumreženih kopolimera

akril-dicikloheksiluree (A-DCU) s etilen-glikol dimetakrilatom (EDMA), kod kojih nije potrebna naknadna ekstrakcija molekule analita.^{10,11,15} Postupak se temelji na kontroliranoj termičkoj razgradnji uzorka kopolimera u vakuumu ili struji dušika, pri čemu dolazi do kvantitativnog izdvajanja cikloheksilzocijanata (C₆H₁₁NCO), a nastaje termički stabilan kopolimer akril-cikloheksilamida (A-CHA) s EDMA, koji sadržava kalupne šupljine stabilizirane u umreženoj polimernoj matrici, pogodne za prepoznavanje određenih analita. Radi usporedbe svojstava molekularski tiskanih (nanoporoznih) kopolimera A-CHA s EDMA, dobivenih termičkom razgradnjom, s odgovarajućim neporoznim kopolimerima, sintetizirani su modelni kopolimeri A-CHA s EDMA.¹¹

Sinteza akrilnog monomera koji sadržava DCU u bočnom lancu / Synthesis of the acrylic monomers which contain DCU as a pending group

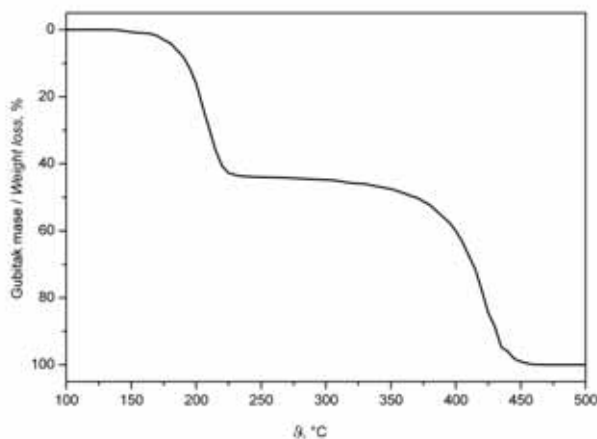
Sinteza monomera A-DCU provedena je adicijom akrilne kiseline na dicikloheksilkarbodiimid (DCC) u tetrahidrofuranu (THF) pri sobnoj temperaturi. Prvi put su je opisali autori ovoga rada.¹²

Polimerizacija i termička stabilnost polimera koji sadržavaju DCU u bočnom lancu / Polymerization and thermal stability of the polymers containing DCU as a pending group

Sinteza homopolimera koji sadržavaju DCU u bočnom lancu¹⁰ te kopolimera sa stirenom (St)¹³ i α -metilstirenom (α MeSt)¹² također je provedena polimerizacijom monomera u butanonu s Bz₂O₂ u inertnoj atmosferi, pri 70 °C. Polimeri su istaloženi u metanolu iz otopine kloroforma, filtrirani te nakon sušenja u vakuumu pri 70 °C do konstantne težine, korišteni u daljnjim ispitivanjima.

Termička stabilnost polimera ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA) u struji dušika, u temperaturnom području od 100 °C do 500 °C, uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min. Termička stabilnost polimera na osnovi A-DCU¹⁴ prikazana je na slici 1. Vidljivo je da se poli(A-DCU) razgrađuje dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju pri temperaturi od 180 °C do 250 °C izdvaja se lako hlapljivi dio molekule. Drugi dio termograma pokazuje razgradnju u jednom stupnju u temperaturnom području od 300 °C do 450 °C.

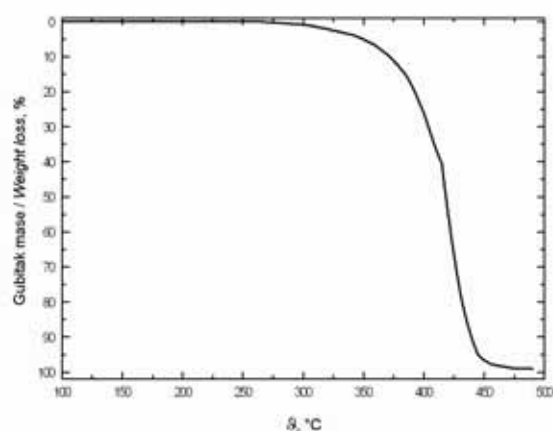
Identifikacija spojeva koji nastaju termičkom razgradnjom u prvom i drugom stupnju provedena je spektrometrijskim metodama i elementarnom analizom. Utvrđeno je da se u prvom stupnju izdvaja cikloheksilzocijanat, C₆H₁₁NCO, a da je termički stabilan umreženi ostatak poli(akril-cikloheksilamid), poli(A-CHA).



SLIKA 1. Termogravimetrijska analiza poli(A-DCU) u dušiku; brzina zagrijavanja 10 °C/min

FIGURE 1. Thermogravimetric analysis of poly(A-DCU) in nitrogen; heating rate 10 °C/min

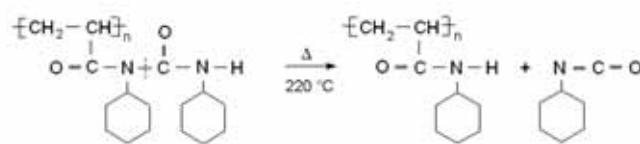
Temperaturni dijagram stabilnoga polimernog ostatka prikazan je na slici 2.



SLIKA 2. Termogram poli(A-CHA), dobivenoga kontroliranom termičkom razgradnjom poli(A-DCU)

FIGURE 2. Thermogram of poly(A-CHA), obtained by thermal degradation of poly(A-DCU)

Ti rezultati upućuju na mehanizam termičke razgradnje poli(A-DCU) prikazan slikom 3.



SLIKA 3. Termička razgradnja poli(A-DCU)

FIGURE 3. Thermal decomposition of poly(A-DCU)

Postupkom opisanim za sintezu poli(A-DCU) u nastavku istraživanja sintetizirani su kopolimeri A-DCU s α MeSt¹² i St.¹³ Pri uvjetima kontrolirane termičke razgradnje svi se kopolimeri, kao i poli(A-DCU), razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju izdvaja se C₆H₁₁NCO, a zaostaju termički stabilni kopolimeri poli[A-CHA-ko- α MeSt(St)]. Identifikacija je također provedena spektrometrijskim metodama i elementarnom analizom.

Na osnovi termičkog ponašanja opisanih polimera došlo se do zaključka da se sintezom umreženih kopolimera A-DCU s bifunkcionalnim monomerima mogu prirediti kopolimeri iz kojih se, spomenutim postupkom kontrolirane termičke razgradnje, mogu dobiti molekularski tiskani polimeri.

Sinteza umreženih kopolimera na osnovi A-DCU polimerizacijom s višefunkcionalnim monomerima / Synthesis of the crosslinked copolymers of A-DCU by the polymerization with bifunctional monomers

U sintezi molekularski tiskanih kopolimera za umreživanje se najčešće koristi EDMA, odnosno DVB.^{1,8} Utvrđeno je da tiskani polimeri na osnovi DVB u kromatografiji pokazuju nižu selektivnost i manju termičku stabilnost.¹ To se pripisuje slabijoj solvataciji u većini standardnih otapala koja se koriste u kromatografiji. Osim toga, ti polimeri slabije bubre nego odgovarajući polimeri na osnovi EDMA. Na početku istraživanja opisanih u ovom radu provedena je sinteza polimera na osnovi A-DCU s oba višefunkcionalna monomera, odno-

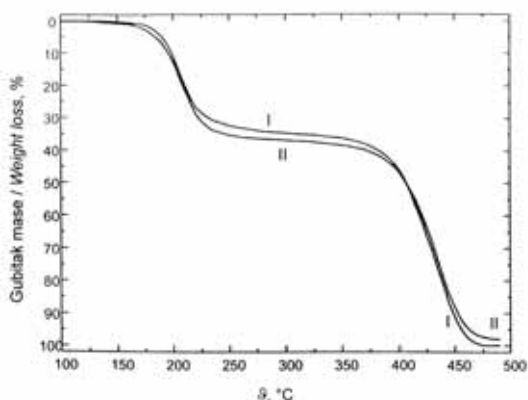
sno poli(A-DCU-ko-EDMA) i poli(A-DCU-ko-DVB).¹⁰ Polimerizacija je provedena s inicijatorom Bz₂O₂ u butanonu u atmosferi dušika, pri 70 °C do visoke konverzije. Nakon ispiranja butanonom i sušenja u vakuumu, navedeni umreženi kopolimeri korišteni su u daljnjim ispitivanjima.

Rezultati pokazuju da pri jednakim uvjetima sinteze nema većih razlika u stupnju polimerizacije i svojstvima kopolimera. U nastavku su prikazani rezultati termičke razgradnje koji to potvrđuju.

Termička analiza umreženih kopolimera A-DCU s EDMA(I) i A-DCU s DVB(II)¹⁰ / Thermal analysis of crosslinked copolymers of A-DCU with EDMA(I) and A-DCU with DVB(II)¹⁰

Termička stabilnost poli(A-DCU-ko-EDMA)(I) i poli(A-DCU-ko-DVB)(II), priređenih polimerizacijom ekvimolarnih udjela komonomera u smjesi, prikazana je na slici 4. Vidljivo je da se oba kopolimera razgrađuju u dva stupnja s ostrim temperaturnim prijelazima. Gubitak mase u području od 180 °C do 220 °C (oslobađa se C₆H₁₁NCO) za kopolimer I je 30 %, a za kopolimer II 32 %. Eksperimentalni podaci odgovaraju teorijskom sadržaju C₆H₁₁NCO, koji je za kopolimer I 31,6 %, a za kopolimer II 32,7 %. Stabilni ostatak kopolimera I je poli(A-CHA-ko-EDMA) i sadržava 5,62 % N (teorijski 5,55 %), dok je odgovarajući ostatak kopolimera II poli(A-CHA-ko-DVB) i sadržava 6,74 % N (teorijski 6,42 %).

Rezultati pokazuju da kopolimeri s EDMA i DVB imaju sličnu termičku stabilnost. U nastavku istraživanja na sintezi umreženih molekularno tiskanih kopolimera korišten je bifunkcionalni monomer EDMA.



SLIKA 4. Termogrami poli(A-DCU-ko-EDMA)(I) i poli(A-DCU-ko-DVB)(II)

FIGURE 4. Thermograms of poly(A-DCU-co-EDMA)(I) and poly(A-DCU-co-DVB)(II)

Sinteza kopolimera različitim A-DCU/EDMA molarnim omjerima¹¹ / Synthesis of the copolymers with different A-DCU/EDMA molar ratios¹¹

Radi dobivanja boljeg uvida u mehanizam sinteze i termičke razgradnje umreženih kopolimera A-DCU s EDMA, sintetizirani su kopolimeri različitog sastava (tablica 1).

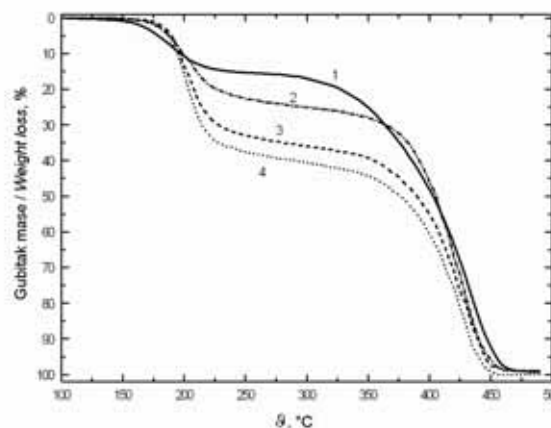
TABLICA 1. Elementarna analiza umreženih kopolimera A-DCU s EDMA, sintetiziranih uz različite omjere monomera u smjesi, teorijske i dobivene vrijednosti C₆H₁₁NCO u kopolimeru

TABLE 1. Elemental analysis of crosslinked copolymers of A-DCU with EDMA obtained at different monomer to monomer ratios in the feed, theoretical and measured values of C₆H₁₁NCO in copolymers

A-DCU/EDMA Molarni omjeri / Molar ratio	Konver. Conver., %	C H N Dobiveno / Obtained, %			C ₆ H ₁₁ NCO, %	
					Teorijske vrijednosti Theoretical values	Iz termo- grama pri From thermo- gramas at 230 °C
0,3/0,7	98,92	62,85	7,91	3,58	15,0	17,0
0,5/0,5	98,72	65,58	8,49	5,74	21,0	26,3
0,7/0,3	98,52	66,67	8,95	7,55	30,5	34,4
0,8/0,2	98,17	66,52	9,07	8,25	35,4	38,1

Temperatura polimerizacije 70 °C; 20 sati; 1 % Bz₂O₂; u butanonu; ukupna konc. monomera 2M/L / Polymerization temperature 70 °C; 20 hrs; 1 % Bz₂O₂; in butanone; total monomer concentration 2M/L

Termogrami kopolimera A-DCU s EDMA različitog sastava prikazani su na slici 5.



SLIKA 5. Termogrami umreženih kopolimera A-DCU s EDMA, molarnog omjera u smjesi: 0,3:0,7 (1); 0,5:0,5 (2); 0,7:0,3 (3); 0,8:0,2 (4)

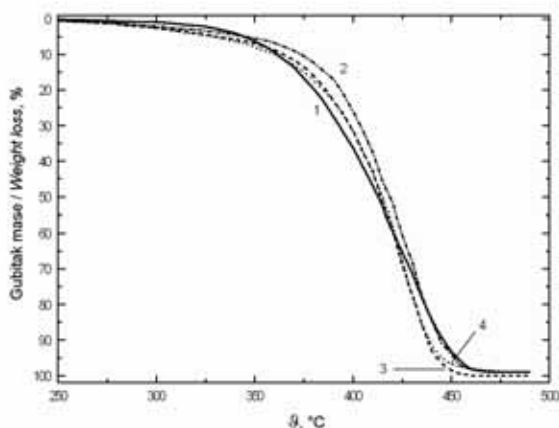
FIGURE 5. Thermograms of the crosslinked poly(A-DCU-ko-EDMA) at molar ratios in the feed: 0.3:0.7 (1); 0.5:0.5 (2); 0.7:0.3 (3); 0.8:0.2 (4)

Rezultati termičke razgradnje kopolimera A-DCU s EDMA pokazuju da se količina C₆H₁₁NCO, koji nastaje razgradnjom DCU u kopolimeru pri 230 °C, povećava s povećanjem sadržaja A-DCU u kopolimeru i da odgovara teorijskoj količini C₆H₁₁NCO u kopolimeru prema tablici 1.

Priredivanje umreženih molekularno tiskanih kopolimera A-CHA s EDMA termičkom razgradnjom^{10,11} / Preparation of the cross-linked molecularly imprinted copolymers of A-CHA with EDMA by thermal degradation^{10,11}

Molekularno tiskani polimeri A-CHA s EDMA različitog sastava priređeni su kontroliranom termičkom razgradnjom kopolimera A-DCU s EDMA uz izdvajanje C₆H₁₁NCO. Postupak se sastoji u za-

grijavanju uzorka u TGA pri 250 °C, 5 min u struji dušika, pri čemu se izdvaja C₆H₁₁NCO. Stabilni ostatak identificiran je kao kopolimer A-CHA s EDMA. Kopolimer je stabilan do 300 °C, a zatim se u jednom stupnju razgrađuje do 450 °C (slika 6).



SLIKA 6. Termogrami molekularski tiskanih (nanoporoznih) kopolimera nakon izdvajanja C₆H₁₁NCO iz kopolimera A-DCU s EDMA molarnog omjera: 0,3:0,7 (1); 0,5:0,5 (2); 0,7:0,3 (3); 0,8:0,2 (4)

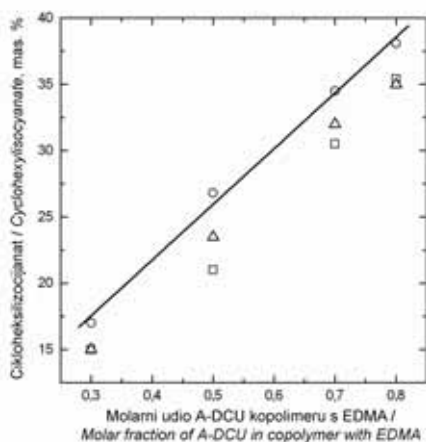
FIGURE 6. Thermograms of molecularly imprinted (nanoporous) copolymers after the removal of C₆H₁₁NCO from the copolymers of A-DCU with EDMA at molar ratios of: 0.3:0.7 (1); 0.5:0.5 (2); 0.7:0.3 (3); 0.8:0.2 (4)

Usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti za C₆H₁₁NCO pokazuje dobro slaganje (slika 7).

Radi usporedbe svojstava molekularski tiskanih (nanoporoznih) kopolimera A-CHA s EDMA i odgovarajućih neporoznih (modelnih) kopolimera, sintetizirani su neporozni kopolimeri A-CHA s EDMA različitog sastava te su ispitana njihova termička svojstva.

Sinteza monomera A-CHA¹¹ / Synthesis of A-CHA monomer¹¹

Monomer A-CHA dobiven je kondenzacijom anhidrida akrilne kiseline i cikloheksilamina u eteru pri sobnoj temperaturi.¹¹



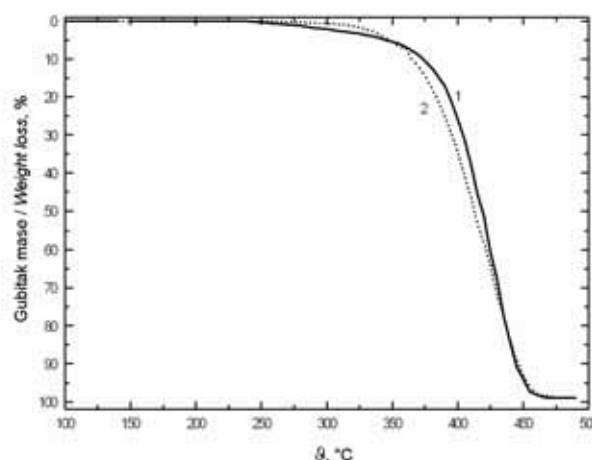
SLIKA 7. Usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti za C₆H₁₁NCO, dobiven termičkom razgradnjom poli(A-DCU-ko-EDMA): (○) teorijske vrijednosti; (□) iz termograma pri 230 °C (slika 5); (△) iz termograma nakon zagrijavanja 5 min pri 250 °C

FIGURE 7. Comparison of theoretical and experimental values of C₆H₁₁NCO obtained by thermal degradation of poly(A-DCU-co-EDMA): (○) theoretical values; (□) from thermograms at 230 °C (Figure 5), (△) from thermograms of sample heated for 5 min at 250 °C

Sinteza neporoznog kopolimera A-CHA s EDMA (modelni kopolimer)¹¹ / Synthesis of nonporous copolymer of A-CHA with EDMA (model copolymer)¹¹

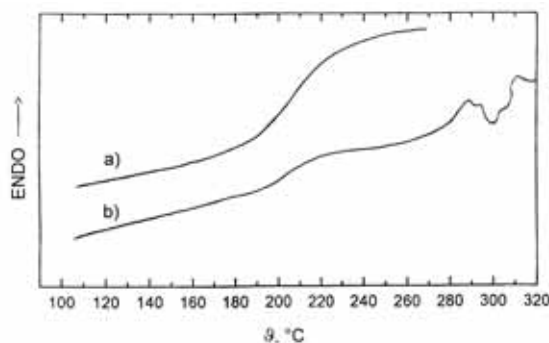
Modelni kopolimer sintetiziran je polymerizacijom ekvimolarnih količina monomera A-CHA i EDMA u butanonu s Bz₂O₂, u atmosferi dušika pri 70 °C. Nastali polymer ekstrahiran je butanonom, osušen i upotrijebljen u daljnjim ispitivanjima.

Usporedba termograma molekularski tiskanog kopolimera A-CHA s EDMA, dobivenoga termičkom razgradnjom poli(A-DCU-ko-EDMA) (N; 4,01 %), s termogramom modelnog kopolimera A-CHA s EDMA (N; 3,79 %), priređenoga opisanim postupkom polymerizacije, prikazana je na slici 8. Termogrami kopolimera vrlo su slični, što pokazuje da nanošupljine ne utječu bitno na termičku stabilnost umreženih tiskanih kopolimera. Međutim, DSC ispitivanja (slika 9) otkrivaju bitne razlike koje upućuju na strukturnu različitost tih kopolimera. Naime, neporozni kopolimer, osim slabo izraženog staklišta pri 215 °C, pokazuje i temperaturni prijelaz pri višim temperaturama ($\vartheta_{\text{trans } 0} \approx 300$ °C), što upućuje na tendenciju mezostrukturnog sređivanja u amorfnoj matrici. Nanoporozni kopolimer pokazuje samo karakteristični staklasti prijelaz amorfne faze, $\vartheta_g = 220$ °C.



SLIKA 8. Termogrami nanoporoznog poli(A-CHA-ko-EDMA) (1) i neporoznog poli(A-CHA-ko-EDMA) (2)

FIGURE 8. Thermograms of nanoporous poly(A-CHA-co-EDMA) (1) and nonporous poly(A-CHA-co-EDMA) (2)



SLIKA 9. DSC termogrami: a) nanoporozni poli(A-CHA_{0,5}-ko-EDMA_{0,5}) - dobiven termičkom razgradnjom; b) neporozni poli(A-CHA_{0,5}-ko-EDMA_{0,5}) - modelni kopolimer

FIGURE 9. DSC thermograms of: a) nanoporous poly(A-CHA_{0,5}-co-EDMA_{0,5}) – obtained by thermal degradation; b) nonporous poly(A-CHA_{0,5}-co-EDMA_{0,5}) – model copolymer

Radi boljeg uvida u strukturne razlike nanoporoznoga i neporoznoga kopolimera, provedena su ispitivanja rendgenskom difrakcijom.

Strukturne karakteristike umreženih kopolimera poli(A-DCU-ko-EDMA), poli(A-CHA-ko-EDMA) i modelnog kopolimera poli(A-CHA-ko-EDMA)^{14,16} / Structural characteristic of the crosslinked copolymers poly(A-DCU-co-EDMA), poly(A-CHA-co-EDMA) and model copolymer poly(A-CHA-co-EDMA)^{14,16}

Strukturne razlike na koje upućuju razlike u termogramima nanoporoznog poli(A-CHA-ko-EDMA) i odgovarajućega modelnog poli(A-CHA-ko-EDMA) kopolimera, potvrđene su širokokutnom rendgenskom difrakcijom (WAXD) praškastih kopolimernih uzoraka. Difraktogrami izvornog kopolimera A-DCU s EDMA (krivulja 1), nanoporoznog kopolimera s konstitucijskim jedinicama A-CHA i EDMA, dobivenoga termičkom razgradnjom izvornog kopolimera (krivulja 2) i njemu odgovarajućega modelnoga, ali neporoznog kopolimera A-CHA s EDMA (krivulja 3) prikazani su na slici 9.

Difraktogram uzorka poli(A-DCU-ko-EDMA) [slika 10(1)] pokazuje dva izrazita difuzna maksimuma koja odgovaraju amorfnoj fazi (pri $7,55^\circ$ i $17,5^\circ 2\Theta$) te jedan relativno oštar difrakcijski maksimum pri $2,5^\circ 2\Theta$. Na osnovi kutnog položaja 2Θ vršnih intenziteta difrakcijskih maksimuma, izračunate su s pomoću Braggove jednadžbe vrijednosti međuplošnih udaljenosti d_{hkl} :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$$

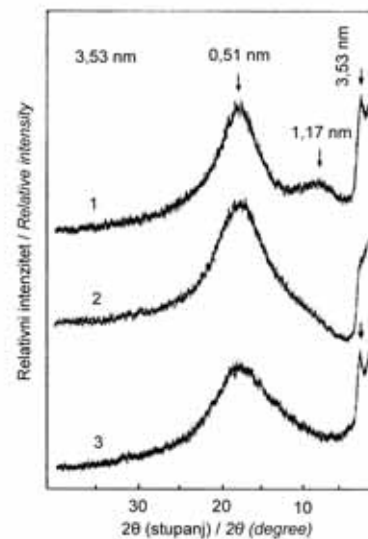
gdje je $\lambda = 0,15417$ nm valna duljina karakterističnog Cu K α zračenja.

Vrhu intenzivnijega difuznog maksimuma pri $17,5^\circ 2\Theta$ odgovara $d = 0,51$ nm. Ta je vrijednost nešto veća od vrijednosti karakteristične za nesređene konformacije kapljevitihih parafina ($d \approx 0,45$ nm)¹⁷ i može se odnositi na intralančane karakteristike glavnog lanca. Prvom difuznom maksimumu pri $7,55^\circ 2\Theta$, koji je obično interlančanog karaktera, odgovara $d = 1,17$ nm. Maksimumu pri malom kutu $2,5^\circ 2\Theta$ odgovara $d_{hkl} = 3,53$ nm, vrijednost jednaka trostrukoj *interlančanoj* vrijednosti ($d = 1,17$ nm). Stupanj nesređenosti za taj maksimum ($\Delta/\bar{a} = \Delta/d$) izračunat je jednadžbom koju je predložio Vainshtain:¹⁸

$$\Delta/d = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\beta_s d}{\lambda}} \quad (1)$$

gdje je Δ srednji kvadrat devijacije udaljenosti među susjednim molekulama, d je međuplošna udaljenost, β_s je poluširina maksimuma u radijanima i $\lambda = 0,15417$ nm.

Vrijednost stupnja nesređenosti $\Delta/d = 0,135$ za poli(A-DCU-ko-EDMA) (krivulja 1) niža je od granične vrijednosti $\Delta/d \approx 0,2$, ispod koje se može smatrati da nastaju strogi maksimumi,¹⁸ tj. refleksi. Vrijednost $d = 3,53$ nm tog refleksa upućuje na postojanje daleke sredenosti u ovom uzorku (long distance ordering). Difrakcijska krivulja s jednim ili više difuznih (amorfnihi) maksimuma u širokokutnom i s jednim ili više oštirihi maksimuma (refleksa, pikova) u niskokutnom difrakcijskom području upućuje na relativno pravilnu slagalinu domena (lamela, valjaka ili kugli), koje se sastoje od nesređenih konformacija makromolekula. Takve su strukturne slagaline nesređenih nanodomena karakteristične za mezostrukture kapljevitihih kristala polimera (lamelni smektici), nanoslagaline kod blok-kopolimera, gelova i površinski aktivnih tvari.



SLIKA 10. Difraktogrami: 1) poli(A-DCU_{0,5}-ko-EDMA_{0,5}); 2) poli(A-CHA-ko-EDMA) - dobiven kontroliranom termičkom razgradnjom kopolimera 1); 3) poli(A-CHA_{0,5}-ko-EDMA_{0,5}) - modelni kopolimer

FIGURE 10. X-ray: 1) poly(A-DCU_{0.5}-co-EDMA_{0.5}); 2) poly(A-CHA-co-EDMA) - obtained by the controlled thermal degradation of the copolymer 1); 3) poly(A-CHA_{0.5}-co-EDMA_{0.5}) - model copolymer

Difraktogram nanoporoznog poli(A-CHA-ko-EDMA), dobivenoga termičkom razgradnjom izvornog kopolimera A-DCU s EDMA pri 230°C [slika 10 (2)], bitno se razlikuje od difraktograma izvornog uzorka [slika 9(1)]. Nestanak oštrog difrakcijskog maksimuma pri $2,5^\circ 2\Theta$ ($d_{hkl} = 3,53$ nm) upućuje na nestanak mezofazne sredenosti. Nadalje, difuzni (amorfni) maksimum pri $7,55^\circ 2\Theta$ toliko je oslabio da se opaža tek kao rame intenzivnoga amorfnihi maksimuma pri istom kutu od $17,5^\circ 2\Theta$ ($d = 0,51$ nm). Očito je grijanjem izvornog uzorka došlo do restrukturiranja u smislu gubitka daleke sredenosti kao posljedice kemijske degradacije.

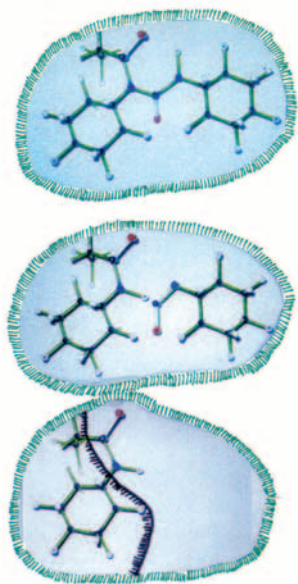
Difraktogram modelnog kopolimera poli(A-CHA-ko-EDMA) [slika 10 (3)] bitno se razlikuje od difraktograma nanoporoznog kopolimera, ali i od difraktograma izvornog kopolimera. Za razliku od izvornog uzorka, difraktogram modelnog kopolimera pokazuje samo jedan amorfni halo, i to intenzivni difuzni maksimum istog oblika i s vršnim intenzitetom pri istom kutu ($17,5^\circ 2\Theta$, $d = 0,51$ nm). Za razliku od nanoporoznog kopolimera koji ne pokazuje daleku sredenost, difraktogram modelnog kopolimera [slika 10 (3)] pokazuje oštar difrakcijski maksimum pri istom kutu ($2,5^\circ 2\Theta$, $d = 3,53$ nm) kao i kod izvornog uzorka. Stupanj nesređenosti izračunat za ovaj pik $\Delta/d \sim 0,12$ niži je od granične vrijednosti $\Delta/d \approx 0,2$, što upućuje na postojanje daleke sredenosti (long distance ordering) i u ovom uzorku. Postojanje daleke sredenosti kao i u slučaju izvornog kopolimera upućuje na zaključak da se modelni kopolimer također sastoji od slagaline nesređenih domena relativno pravilnih oblika (lamelnu mezostrukturnu slagalinu ili slagalinu druge vrste).

Usporedba difraktograma ovih triju uzoraka upućuje na njihovu strukturnu različitost te na razliku u strukturnoj sredenosti. Dodatne informacije o vrsti domena (lamela, valjci, kugle) i njihovu nadmolekulnom slaganju u kopolimernim uzorcima mogle bi se dobiti daljnjim istraživanjem malokutnom rendgenskom difrakcijom (SAXS).

Na osnovi rezultata termičkog ponašanja kopolimera A-DCU s EDMA, shematski se mehanizam nastajanja molekulske tiskanihi, nanoporoznih poli(akril-cikloheksilamida), stabiliziranihi u umreženoj polimernoj matrici, može prikazati modelom (Orbit Molecular Building Set) (slika 11).

Vjerojatni mehanizam termičke razgradnje sastoji se u tome da cikloheksilamid, koji je najgibljiviji zbog blizine vodika na cikloheksilaminu, lako reagira s -CONH- skupinom susjednog cikloheksilamina, uz nastajanje cikloheksilizocijanata.¹⁴

Ono što je bitno, tiskane šupljine koje zaostaju nakon izdvajanja $C_6H_{11}NCO$, sadržavaju reaktivne -CO i -NH skupine, vezane na umreženu matricu. Na taj je način formiran sustav koji može prepoznati analite koji sadržavaju -NH i -CO skupine: npr. aminokiseline, aminošećere ili cikloheksilamine. Može se pretpostaviti da dobiveni kopolimeri mogu imati različite primjene, posebno u separacijskim procesima.



SLIKA 11. Shematski prikaz mehanizma nastajanja nanoporoznih poli(akril-cikloheksilamida), stabiliziranih u umreženoj polimernoj matrici (model Orbit Molecular Building Set)

FIGURE 11. Schematic representation of the mechanism of molecularly imprinted nanoporous poly(A-CHA) (model, Molecular Building Set)

Zaključak / Conclusion

Umreženi kopolimeri na osnovi akrilata, koji u bočnom lancu sadržavaju DCU, sintetizirani su kopolimerizacijom s EDMA, u butanonu s Bz_2O_2 do visoke konverzije. Ispitivanja termičke stabilnosti priređenih kopolimera pokazala su da se, bez obzira na sastav, razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom uz kvantitativno izdvajanje cikloheksilizocijanata pri temperaturi od 180 °C do 250 °C u TGA, u dušiku. Termički stabilan ostatak, koji se u jednom stupnju razgrađuje pri temperaturi od 300 °C do 450 °C, identificiran je kao kopolimer A-CHA s EDMA.

Ovim istraživanjima priređeni su umreženi molekularni tiskani kopolimeri koji sadržavaju reaktivne -CONH- skupine pogodne za prepoznavanje komplementarnih analita. Prednost opisanog postupka dobivanja molekularni tiskanih kopolimera u odnosu na poznate postupke jest mogućnost dobivanja molekularni tiskanih polimera bez potrebe za naknadnim uklanjanjem molekula analita.

LITERATURA/REFERENCES

1. Wulff, G.: *Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates-A Way toward Artificial Antibodies*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34(1995), 1812-1832.
2. Mosbach, K., Ramström, O.: *The Emerging Technique of Molecular Imprinting and its Future Impact on Biotechnology*, *Bio/Technology*, 14(1996), 163-170.
3. Ramström, O., Ansell, R. J.: *Molecular Imprinting Technology: Challenges and Prospects the Future*, *Chirality*, 10(1998), 195-209.
4. Whitcombe, M. J., Vulfson, E. N.: *Imprinted Polymers*, *Adv. Mater.*, 13(2001)7, 467-478.
5. Haupt, K.: *Imprinted Polymers: The Next Generation*, *Anal. Chem.*, 75(2003), 377A-383A.
6. Andersson, L. I.: *Molecular Imprinting: Developments and Applications in the Analytical Chemistry Field*, *J. Chromatogr. B*, 745(2000), 3-13.
7. Andersson, L. I.: *Selective Solid-Phase Extraction of the Bio- and Environmental Samples Using Molecularly Imprinted Polymers*, *Bioseparation*, 10(2002), 353-364.
8. Erceg Kuzmić, A.: *Sinteza i primjena molekularni tiskanih polimera*, *Polimeri*, 25(2004)4, 122-131.
9. Ellwanger A., Berggren, C., Bayouh, S., Crencenzi, C., Karlsson, L., Owen, P. K., Ensing, K., Cormack, P., Sherrington, D., Sellergren, B.: *Evaluation of Methods Aimed at Complete Removal of Template from Molecularly Imprinted Polymers*, *Analyst*, 126(2001), 784-792.
10. Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Separation of Cyclohexylisocyanate from the Crosslinked Copolymers of N-Acryl-Dicyclohexylurea with Ethylene Glycol Dimethacrylate or Divinyl Benzene*, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A40(2003)1, 81-85.
11. Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Synthesis of Nanoporous Crosslinked Poly(acryl-N-cyclohexyl amide-co-ethylene glycol dimethacrylate) by Thermal Degradation of Poly(acryl-N,N-dicyclohexylurea-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, A40(2003)8, 747-754.
12. Erceg, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Piližota, V., Fleš, D.: *Synthesis and Polymerization of N-Acryl-Dicyclohexylurea and N-Methacryl-Dicyclohexylurea and Copolymerization with Alpha-Methylstyrene*, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A37 (2000)11, 1363-1375.
13. Erceg, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Srića, V., Fleš, D.: *Copolymerization of N-Acryl-N,N-dicyclohexylurea and N-Methacryl-N,N-dicyclohexylurea with Styrene*, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A38(2001), 839-850.
14. Erceg Kuzmić, A., Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, travanj 2004.
15. Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Molekularno tiskani umreženi kopolimeri N-akril-dicikloheksil uree i N-metakril-dicikloheksil uree s višefunkcionalnim monomerima*, Sažeci, XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2003, 186-188.
16. Šmit, I., Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Structural Differences between Copolymers of Acryl- and Methacryl-cyclohexylurea with Ethylene Glycol Dimethacrylate and their Thermal Degradation Products*, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, u tisku.
17. Luzzati, V.: *X-ray diffraction studies of lipid-water systems*. In: *Biological Membranes, Physical Fact and Function*, D. Chapman (ed.), Academic Press, London and New York, 1968, 71-123.
18. Vainshtein, B. K.: *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York, 1966; Chapter 5, 203-254.

DOPIŠIVANJE / CORRESPONDENCE

Dr. sc. Ana Erceg Kuzmić
 INA-Industrija nafte d.d.
 Sektor istraživanja i razvoja
 Lovinčićeva bb
 HR-10002 Zagreb
 Hrvatska / Croatia
 Tel.: +385 1 238 15 73
 Faks: +385 1 245 27 94
 E-mail: ana.erceg-kuzmic@ina.hr