



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

**NANOPOROZNI POLIMERI IZ PREPLETENIH  
POLIMERNIH MREŽ**

avgust, 2017

Petra Utroša



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Petra Utroša

# **Nanoporozni polimeri iz prepletenih polimernih mrež**

Magistrsko delo

Maribor, 2017



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# **Nanoporozni polimeri iz prepletenih polimernih mrež**

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent: Petra Utroša

Študijski program: magistrski študijski program II. stopnje Kemija

Predvideni strokovni naslov: magistrica kemije

Mentor: doc. dr. Sebastijan Kovačič

Komentor: dr. David Pahovnik

Maribor, 2017





Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Številka: K2001335

Datum: 27.03.2017

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM–UPB 11, Uradni list RS, št. 44/2015) izdajam:

### SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

**Petra Utroša**, študent-u/-ki študijskega programa 2. stopnje KEMIJA, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja Katedre za kemijo.

Mentor-ica: doc. dr. Sebastijan Kovačič

Somentor-ica: dr. David Pahovnik

#### Naslov zaključnega dela:

NANOPOROZNI POLIMERI IZ PREPLETENIH POLIMERNIH MREŽ

#### Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:

NANOPOROUS POLYMERS FROM INTERPENETRATING POLYMERIC NETWORKS

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 27.03.2018. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo zaključnega dela« in ga v treh izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentor-ja/-ice in morebitne/-ga somentor-ja/-ice o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.

#### Obvestiti:

- kandidat-a/-ko,
- mentor-ja/-ico,
- somentor-ja/-ico,
- odložiti v arhiv



DEKAN  
red. prof. dr. Zdravko Kravanja



FAKULTETA ZA KEMIJO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO



## Kazalo

Kazalo.....	I
Izjava.....	III
Zahvala .....	IV
Povzetek.....	V
Abstract.....	VI
Seznam tabel.....	VII
Seznam slik.....	VIII
Seznam shem .....	IX
Uporabljeni simboli in kratice .....	X
1 Uvod.....	1
1.1 Namen, hipoteza in cilji .....	2
2 Teoretični del.....	3
2.1 Prepletene polimerne mreže (IPN).....	3
2.1.1 Vrste IPN .....	4
2.1.2 Nastanek IPN .....	6
2.1.3 Uporaba IPN .....	9
2.2 Karakterizacija .....	20
2.2.1 Jedrska magnetna resonanca (NMR).....	20
2.2.2 Mikroskopija.....	20
2.2.3 Masna spektrometrija.....	21
2.2.4 Termična analiza.....	21
2.2.5 Mehanske lastnosti.....	21
2.2.6 Piknometrija.....	21
2.2.7 Adsorpcijske tehnike .....	22
3 Eksperimentalni del.....	24
3.1 Materiali .....	24
3.2 Analizne tehnike .....	25
3.2.1 Jedrska magnetna resonanca (NMR).....	25
3.2.2 Infrardeča spektroskopija (IR).....	25
3.2.3 MALDI-TOF masna spektrometrija.....	25
3.2.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC).....	25
3.2.5 Velikostna izključitvena kromatografija (SEC).....	25
3.2.6 Sorpcija dušika (BET) .....	25
3.2.7 Helijeva piknometrija .....	25
3.2.8 Vrstični elektronski mikroskop (SEM).....	26
3.3 Sinteze.....	27
3.3.1 Preverjanje ortogonalnosti polimerizacij za pripravo PCL in PS .....	27
3.3.2 Preučevanje kinetike polimerizacij CL in S .....	27
3.3.3 Simultana sinteza <i>semi</i> -IPN (SIN) iz PCL in PS .....	28
3.3.4 Sinteza PCL .....	28
3.3.5 Sekvenčna sinteza <i>semi</i> -IPN iz PCL in PS .....	29
3.3.6 Hidroliza PCL v <i>semi</i> -IPN.....	29
3.3.7 Sinteza 4,4'-bioksepanil-7,7'-diona (BOD) .....	30
3.3.8 Simultana sinteza <i>full</i> -IPN.....	30
3.3.9 Hidroliza zamreženega PCL iz <i>full</i> -IPN .....	31
4 Rezultati in diskusija .....	32

---

4.1	Preverjanje ortogonalnosti polimerizacij za pripravo PCL in PS.....	32
4.2	Preučevanje kinetike polimerizacij CL in S .....	33
4.3	Simultana sinteza <i>semi</i> -IPN (SIN) iz PCL in PS.....	37
4.3.1	PCL v <i>semi</i> -IPN .....	39
4.4	Sinteza PCL.....	41
4.5	Sekvenčna sinteza <i>semi</i> -IPN iz PCL in PS.....	44
4.6	Simultana sinteza <i>full</i> -IPN.....	44
4.7	Priprava poroznih monolitov iz <i>semi</i> - in <i>full</i> -IPN .....	46
5	Zaključki .....	53
6	Literatura.....	54
	Izjava o istovetnosti tiskane in elektronske verzije.....	59



## Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko delo izdelala sama, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledala sem literaturo s področja magistrskega dela po naslednjih geslih:

**Vir:** Scopus (<https://www.scopus.com>)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
ipn AND porosity	121
ipn AND nanopor*	9
Ipn AND micropor*	23
simultaneous AND ipn AND porous	5
simultaneous AND ipn AND *caprolactone	3
ipn AND *caprolactone AND *styrene	6

**Skupno število pregledanih člankov:** 64

**Skupno število pregledanih knjig:** 16

Maribor, avgust 2017

Petra Utroša

## **Zahvala**

Iskreno se zahvaljujem mentorju doc. dr. Sebastijanu Kovačiču in komentorju dr. Davidu Pahovniku za nasvete, pomoč pri delu in vso pridobljeno znanje, ter dr. Emi Žagar za strokovno pomoč. Zahvaljujem se tudi dr. Matjažu Mazaju za analize BET ter ostalim sodelavcem Kemijskega inštituta za pomoč pri analizah DSC, NMR in SEC ter prijetno vzdušje v laboratoriju.

## Nanoporozni polimeri iz prepletenih polimernih mrež

### Povzetek

Prepletene polimerne mreže (ang. »*interpenetrating polymer networks*«, IPN) predstavljajo posebno vrsto vsestransko uporabnih večkomponentnih polimernih sistemov. Gre za preplet dveh polimernih mrež, ki med seboj nista kovalentno povezani. Tak material vsebuje mikro domene obeh polimernih komponent in tako deloma ohrani lastnosti obeh polimerov.

Sinteza IPN običajno poteka v dveh zaporednih reakcijah, z ustreznim izborom monomerov pa je možna tudi sinteza v enem koraku. Pri tem je potrebno zagotoviti, da polimerizaciji posameznih monomerov potekata po ortogonalnih mehanizmih in se med seboj ne motita. Preverili smo, ali to velja za prosto radikalsko polimerizacijo stirena in polimerizacijo z odpiranjem obroča  $\epsilon$ -kaprolaktona. Preučili smo kinetiko izbranih polimerizacij in določili pogoje, pri katerih oba izbrana monomera polimerizirata z enako hitrostjo, saj pričakujemo, da se s sočasno polimerizacijo verige temeljiteje prepletajo in s tem velikosti domen posameznih komponent manjšata.

Nadalje smo IPN uporabili kot prekurzorje za pripravo poroznih polistirenskih ogrodij. Domene poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) (PCL) smo selektivno odstranili s hidrolitsko razgradnjo, kar je vodilo do nastanka por v polistirenskem ogrodju. Preučili smo, kako na poroznost polistirenskega skeleta vplivajo način priprave, zamreženost, sočasnost obeh vrst polimerizacij in molska masa PCL. Porozno morfologijo skeleta smo preučevali z elektronsko vrstično mikroskopijo (SEM), iz adsorpcijskih izoterm pa smo določili specifične površine skeletov po Brunauer-Emmett-Teller metodi (BET). S sočasno sintezo IPN smo po nadaljnji obdelavi dobili mezo- in mikroporozne polimere s specifičnimi površinami do 89 m<sup>2</sup>/g, medtem ko smo po zaporedni pripravi dobili makroporozne polimere z zanemarljivo majhnimi specifičnimi površinami.

**Ključne besede:** prepletene polimerne mreže, poli( $\epsilon$ -kaprolakton), polistiren, poroznost.

**UDK:** 66.095.26(043.2)

## Nanoporous polymers from interpenetrating polymeric networks

### Abstract

Interpenetrating polymer networks (IPN) represent unique and versatile materials in the field of multicomponent polymer systems, composed of non-covalently linked chains. Such materials exhibit micro-sized domains of polymeric components and thus partly preserve characteristics of both polymers.

A common procedure for the synthesis of IPN usually takes place in two sequential steps. Appropriate selection of monomers allows a one-step synthesis where the orthogonality of polymerization mechanisms is of crucial importance. Orthogonality of free radical polymerization of styrene and ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone was investigated and confirmed. Under assumption that simultaneous conversions of monomers lead to smaller domains in IPN, the kinetics of such polymerizing system was also investigated.

Further on, IPNs were used as the precursors for the preparation of porous polystyrene framework. For this purpose the domains of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) were selectively hydrolyzed to produce the pores in the polystyrene framework. The effects of synthetic procedure used, cross-linking, simultaneity of orthogonal reactions and molar mass of PCL on the porosity of polystyrene framework were investigated. The porous morphology of polystyrene framework was studied using scanning electron microscopy (SEM), whereas from the adsorption isotherms the specific surface areas were calculated using the Brunauer-Emmett-Teller method (BET). We have demonstrated that the simultaneously prepared IPNs offer an advantage over the sequentially prepared IPNs since the pore size decreased down to micropores and, subsequently, the surface area increased from negligible values up to 89 m<sup>2</sup>/g.

**Key words:** interpenetrating polymer network, poly( $\epsilon$ -caprolactone), polystyrene, porosity.

**UDK:** 66.095.26(043.2)

## Seznam tabel

Tabela 2-1: Razdelitev por.....	10
Tabela 2-2: Uporaba IPN za porozne polimere. ....	14
Tabela 3-1: Zatehte in volumni reagentov za preverjanje ortogonalnosti polimerizacij CL in S. ....	27
Tabela 3-2: Zatehte in volumni reagentov za preučevanje kinetike. ....	27
Tabela 3-3: Zatehte in volumni reagentov za <i>semi</i> -IPN. ....	28
Tabela 3-4: Zatehte reagentov za <i>full</i> -IPN.....	30
Tabela 4-1: Eksperimenti preverjanja ortogonalnosti polimerizacij CL in S. ....	32
Tabela 4-2: Vzorci za preučevanje kinetike. ....	35
Tabela 4-3: Vzorci <i>semi</i> -IPN, pripravljene na simultani način. ....	38
Tabela 4-4: Rezultati SEC-analiz v topilu pripravljenih PCL in ekstrahiranih PCL.....	39
Tabela 4-5: Vzorci sekvenčno pripravljenih <i>semi</i> -IPN. ....	44
Tabela 4-6: Vzorci <i>full</i> -IPN. ....	45
Tabela 4-7: Lastnosti vzorcev <i>semi</i> -IPN po hidrolizi PCL.....	50

## Seznam slik

Slika 1-1: Shematski prikaz prepletene polimerne mreže (IPN). <sup>2</sup> .....	1
Slika 2-1: Različni večkomponentni polimerni sistemi : a) zmes, b) graft kopolimer, c) blok kopolimer, č) <i>semi</i> -IPN, d) <i>full</i> -IPN. <sup>2</sup> .....	3
Slika 2-2: Vrste IPN.....	4
Slika 2-3: Poenostavljena shema sekvenčne sinteze <i>full</i> -IPN.....	5
Slika 2-4: Poenostavljena shema simultane sinteze <i>full</i> -IPN.....	5
Slika 2-5: Prikaz nastanka faznih domen: a) nukleacija in rast, b) spinodalna dekompozicija. <sup>2</sup> .....	7
Slika 2-6: Različne morfologije IPN: a) enofazni IPN, <sup>24</sup> b) IPN z dispergiranimi fazami, <sup>25</sup> c) dvofazno-kontinuirni IPN. <sup>26</sup> .....	7
Slika 2-7: Relaksacijski vrhovi na DMA: a) nemešljivi komponenti, b-č) delno mešljivi komponenti, d) popolnoma mešljivi komponenti. <sup>2</sup> .....	8
Slika 2-8: Lastnosti in uporaba IPN.....	9
Slika 2-9: Nastanek por pri neposredni sintezi. <sup>8</sup> .....	12
Slika 2-10: Nastanek por z uporabo blok kopolimerov. <sup>8</sup> .....	12
Slika 2-11: Nastanek por z uporabo templata. <sup>8</sup> .....	12
Slika 2-12: IPN a) pred ekstrakcijo ene faze – neporozna struktura, b) po ekstrakciji ene faze – porozna struktura. <sup>13</sup> .....	13
Slika 2-13: Shematski prikaz poroznega polimera. <sup>8</sup> .....	20
Slika 4-1: MALDI-TOF masni spekter – polimerizacija CL v prisotnosti a) 5 % AIBN, b) 1 % AIBN (vzorec O-4). .....	33
Slika 4-2: Spremljanje kinetike polimerizacije S in CL z <sup>1</sup> H NMR. ....	34
Slika 4-3: Vzorec spremljanja kinetike po enem dnevu: vidno ločena s PS bogata faza (zgoraj) in s PCL bogata faza (spodaj). ....	35
Slika 4-4: Hitrost polimerizacije S in CL.....	36
Slika 4-5: Graf konverzije PCL v odvisnosti od konverzije PS.....	37
Slika 4-6: Simultana sinteza <i>semi</i> -IPN.....	37
Slika 4-7: Primerjava reprezentativnega vzorca <i>semi</i> -IPN (s-SIN-3, levo) in vzorca z vidnimi mehurčki (s-SIN-2, desno). ....	38
Slika 4-8: Reprezentativen DSC-termogram <i>semi</i> -IPN (vzorec s-SIN-3). ....	38
Slika 4-9: RI-kromatogrami in molska masa kot funkcija elucijskega volumna mase za PCL, sintetiziran v topilu, in PCL, ekstrahiran iz <i>semi</i> -IPN; a) ciljana molska masa: 2500 g/mol, b) ciljana molska masa: 10000 g/mol.....	39
Slika 4-10: Prekrita <sup>1</sup> H NMR-spektra PCL, ekstrahiranega iz <i>semi</i> -IPN (rdeči graf), in PCL-1, sintetiziranega v topilu (modri graf). ....	40
Slika 4-11: MALDI-TOF masna spektra PCL, ekstrahiranih iz <i>semi</i> -IPN; a) PCL molske mase 2500 g/mol (vzorec s-SIN-3), b) PCL molske mase 10000 g/mol (vzorec s-SIN-5).....	41
Slika 4-12: <sup>1</sup> H NMR-spekter PCL. ....	42
Slika 4-13: MALDI-TOF masni spekter PCL-1. ....	43
Slika 4-14: MALDI-TOF masni spekter PCL-2. ....	43

Slika 4-15: Sekvenčna sinteza <i>semi</i> -IPN. ....	44
Slika 4-16: Simultana sinteza <i>full</i> -IPN. ....	44
Slika 4-17: DSC-termogrami drugega segrevanja <i>full</i> -IPN. ....	45
Slika 4-18: Priprava poroznega polimera iz IPN. ....	46
Slika 4-19: Vzorec <i>semi</i> -IPN po ekstrakciji PCL. ....	46
Slika 4-20: Reprezentativna FTIR-spektra IPN pred hidrolizo PCL in po njej ter primerjava s posameznima homopolimeroma. ....	47
Slika 4-21: SEM-mikrografije <i>semi</i> -IPN pri nižji povečavi. ....	48
Slika 4-22: SEM-mikrografije <i>semi</i> - in <i>full</i> -IPN pri višji povečavi. ....	49
Slika 4-23: Specifične površine IPN po hidrolizi PCL, določene po metodi BET. ....	51
Slika 4-24: Adsorpcijske izoterme IPN po hidrolizi. ....	51

## Seznam shem

Shema 2-1: Razpad iniciatorja. ....	15
Shema 2-2: Inicijacija radikalske polimerizacije. ....	15
Shema 2-3: Propagacija radikalske polimerizacije. ....	16
Shema 2-4: Terminacija z rekombinacijo. ....	16
Shema 2-5: Terminacija z disproporcionacijo. ....	16
Shema 2-6: Polistiren. ....	17
Shema 2-7: Inicijacija kislinsko katalizirane ROP laktone z alkoholom kot iniciatorjem. <sup>68</sup> ..	18
Shema 2-8: Propagacija kislinsko katalizirane ROP laktone z alkoholom kot iniciatorjem. <sup>68</sup> .....	18
Shema 2-9: Intermolekularna transesterifikacija pri ROP. <sup>66</sup> ..	18
Shema 2-10: Intramolekularna transesterifikacija pri ROP (»back-biting«). <sup>66</sup> ..	19
Shema 2-11: Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL). ....	19
Shema 3-1: Simultana sinteza <i>semi</i> -IPN. ....	28
Shema 3-2: Sintaza PCL. ....	28
Shema 3-3: Sekvenčna sinteza <i>semi</i> -IPN. ....	29
Shema 3-4: Hidroliza PCL. ....	29
Shema 3-5: Sintaza BOD. ....	30
Shema 3-6: Simultana sinteza <i>full</i> -IPN. ....	30
Shema 3-7: Hidroliza zamreženega PCL. ....	31
Shema 4-1: Sintaza PCL. ....	41

## Uporabljeni simboli in kratice

### Simboli

$A$	integral signala (-)
$d_p$	premer por (mm ali nm)
$f$	faktor učinkovitosti (-)
$k$	konstanta hitrosti (1/s)
$m$	masa (g)
$M_n$	številčna povprečna molska masa (g/mol)
$M_w$	utežna povprečna molska masa (g/mol)
$m/z$	razmerje mase in naboja
$N_A$	Avogadrovo število (1/mol)
$p$	tlak (Pa)
$Q$	adsorbirana masa (g)
$r$	molsko razmerje CL in S (-)
$R$	splošna plinska konstanta (J/molK)
$S$	specifična površina (m <sup>2</sup> /g)
$T$	temperatura (°C ali K)
$t$	čas (min)
$T_g$	temperatura steklastega prehoda (°C)
$V$	volumen (mL ali $\mu$ L)
$v$	hitrost reakcije (mol/(Ls))
$V_p$	volumen por (cm <sup>3</sup> )
$w$	masni delež (%)
$x$	konverzija (-)
$\Delta G_m$	prosta Gibbsova energija mešanja (J)
$\Delta H_m$	entalpija mešanja (J)
$\Delta S_m$	entropija mešanja (J/K)

### Grški simboli

$\delta$	kemijski premik (ppm)
$\gamma$	površinska napetost kapljevine (N/m)
$\theta$	kontaktni kot (°)
$\lambda$	valovna dolžina (nm)
$\Phi$	poroznost (-)



**Kratice**

AIBN	2,2'-azobis(2-metilpropionitril)
BET	metoda po Brunauer-Emmett-Teller
BJH	metoda po Barrett-Joyner-Halenda
BOD	4,4'-bioksepanil-7,7'-dion
CL	$\epsilon$ -kaprolakton
DMA	dinamična mehanska analiza
DPP	difenil fosfat
DSC	diferenčna dinamična kalorimetrija
DVB	divinilbenzen
IPN	prepletene polimerne mreže (ang. » <i>interpenetrating polymer network</i> «)
IUPAC	Mednarodna zveza za čisto in uporabno kemijo
MALS	sipanje svetlobe pri več kotih (ang. » <i>multiangle light scattering</i> «)
MS	masna spektrometrija
NMR	jedrska magnetna resonanca
PCL	poli( $\epsilon$ -kaprolakton)
PLA	polimlečna kislina
PMMA	polimetilmetakrilat
PP	3-fenil-1-propanol
PS	polistiren
ROP	polimerizacija z odpiranjem obroča (ang. » <i>ring-opening polymerization</i> «)
S	stiren
SEC	velikostna izključitvena kromatografija
SEM	vrstična elektronska mikroskopija
SIN	prepletene polimerne mreže, pripravljene na simultani način (ang. » <i>simultaneous interpenetrating polymer network</i> «)
TEM	transmisijska elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrična analiza
THF	tetrahidrofuran
TMS	tetrametilsilan
VKPS	večkomponentni polimerni sistemi



## 1 Uvod

Prepletene polimerne mreže (ang. »*interpenetrating polymer networks*«, IPN) predstavljajo posebno vrsto vsestransko uporabnih večkomponentnih polimernih sistemov (VKPS). Običajno gre za sistem dveh zamreženih polimernih mrež, ki med seboj nista kovalentno povezani, ampak prepleteni, zaradi česar ju ne moremo več ločiti brez prekinitve kemijskih vezi (Slika 1-1).<sup>1</sup>



Slika 1-1: Shematski prikaz prepletene polimerne mreže (IPN).<sup>2</sup>

IPN običajno pripravimo tako, da enega od polimerov sintetiziramo in/ali zamrežimo v prisotnosti drugega monomera oz. polimera, kar vodi do nastanka majhnih domen ene polimerne faze v matrici drugega polimera. Do nastanka domen pride zaradi fazne separacije, ki je posledica termodinamske nemešljivosti komponent. Ker pa se med nastajanjem IPN tvori mreža, le-ta zmanjša gibljivost verig in s tem zmanjšuje delež fazne separacije – verige ostanejo prepletene, domene pa ne presežejo velikosti nekaj deset do sto nanometrov. Stopnja prepletenosti verig je odvisna od zamreženosti komponent in načina priprave IPN. Ločimo *semi*-IPN, kjer sta prepletena linearni in zamreženi polimer, in *full*-IPN, kjer gre za zamreženost obeh faz. Znana sta dva načina priprave IPN, in sicer sekvenčni in simultani. Pri sekvenčnem načinu priprave IPN najprej polimeriziramo prvi monomer. Nato nastali polimer nabreknemo v drugem monomeru, ki ga potem spolimeriziramo, da dobimo IPN. V primeru simultane sinteze IPN pa oba monomera reagirata istočasno, vendar vsak po svojem mehanizmu, saj mreži ne smeta biti kovalentno povezani. Simultani način sinteze IPN običajno vodi v nastanek boljše prepletenosti oz. manjših domen.

V splošnem se s prepletenostjo ohranijo lastnosti obeh komponent, ki bi bili sicer nemešljivi, kar omogoča prilagajanje lastnosti IPN glede na željeno aplikacijo.<sup>2-5</sup> IPN se najpogosteje uporabljajo za mehansko izboljšanje funkcionalnega polimera, zaradi prisotnosti majhnih domen pa lahko po nadaljnji obdelavi IPN delujejo kot prekursorji za pripravo poroznih materialov, saj odstranitev ene faze vodi v nastanek por. To je možno s selektivno degradacijo ene faze, iz *semi*-IPN pa porozni material lahko pripravimo tudi z ekstrakcijo linearne polimera. S spreminjanjem sestave IPN lahko prilagajamo velikost por in dosežemo tudi makro- in mezoporozne strukture.<sup>2,6</sup> Porozni polimeri so uporabni predvsem v separacijskih, filtracijskih in katalitskih aplikacijah. Pri slednjem je bistvenega pomena visoka specifična površina materiala, ki jo dosežemo z velikim številom zelo majhnih por.<sup>7,8</sup> Če za dosego takega materiala želimo uporabiti IPN kot prekursor, je torej pomembno, da so domene, ki jih odstranjujemo, zadosti majhne. Vpliv zamreženosti razgradljive komponente na velikost por je znan na primeru uporabe linearne oz. zamrežene polimlečne kisline v zamreženi polistirenski matrici – *full*-IPN vodi v manjše pore in večjo specifično površino kot *semi*-IPN.<sup>9</sup> Do sedaj raziskani sistemi IPN za dosego poroznosti izhajajo večinoma iz zaporednega načina

sinteze. V tem magistrskem delu pa bomo raziskali istočasno sintezo IPN za pripravo nanoporoznih polimerov in vpliv načina priprave na prepletenost in s tem na poroznost.

## 1.1 Namen, hipoteza in cilji

Namen tega magistrskega dela je sintetizirati IPN in z odstranitvijo ene komponente pripraviti nanoporozen polimer. Za ogrodje poroznega materiala smo izbrali zamrežen polistiren (PS), ki je mehansko in kemijsko obstojen. Kot primeren odstranljiv polimer smo izbrali poli( $\epsilon$ -kapolakton) (PCL), ki pod kislimi ali bazičnimi pogoji hidrolizira, linearni PCL pa je dobro topen v mnogih topilih. Izbrana polimera sta delno mešljiva in predstavljata primeren par za sintezo IPN. Ker ju je možno pripraviti z različnima vrstama polimerizacije, omogočata tvorbo IPN na simultani način. Za PCL smo izbrali polimerizacijo z odpiranjem obroča (ang. »*ring-opening polymerization*«, ROP) z organskim katalizatorjem, za PS pa prosto radikalsko polimerizacijo. Obe vrsti polimerizacij potekata pri povišani temperaturi, iniciatorja in propagirajoči zvrsti pa so drugačne narave.<sup>10-12</sup> Predpostavljamo, da mehanizma med seboj ne interferirata, kar smo tudi preverili.

PCL in PS omogočata pripravo poroznega materiala iz IPN, vendar literatura navaja le sekvenčno sintezo.<sup>13</sup> Ker imajo IPN, pripravljene na simultani način, običajno manjše fazne domene kot sekvenčni IPN, predpostavljamo, da simultana sinteza omogoča tvorbo manjših por. Nadalje je znano tudi, da se velikost domen manjša s simultanostjo reakcij,<sup>5,14</sup> zato bomo višjo poroznost PS-skeleta poskušali doseči z enako hitrostjo obeh vrst polimerizacij. Za primerjavo bomo izvedli tudi sekvenčno sintezo s predhodno pripravljenim PCL, ki se raztopi v stirenu.

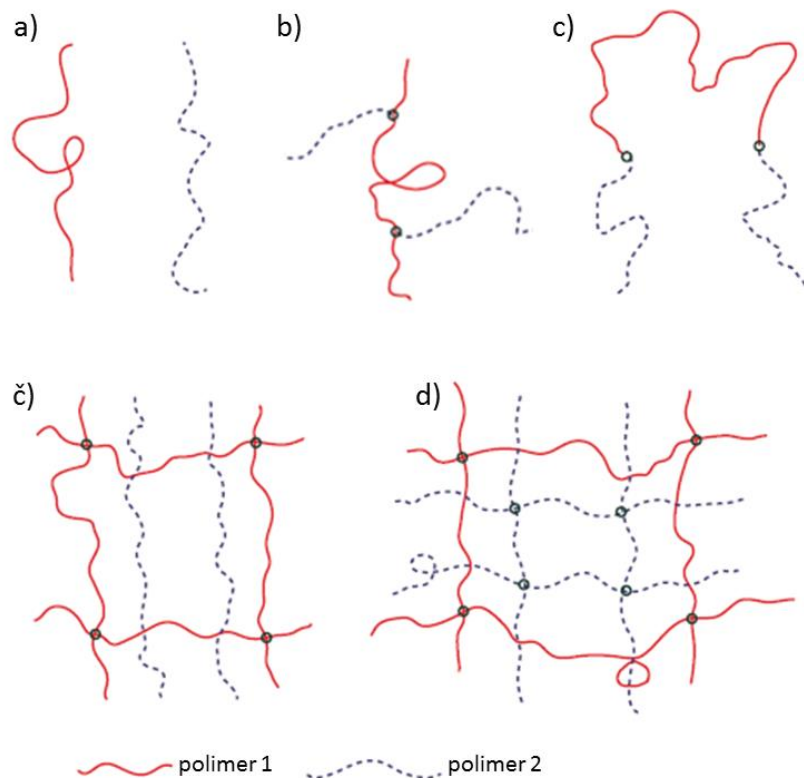
Najprej bomo preizkusili *semi*-IPN, kjer bo polistirenska mreža prepletena z linearnim PCL. PCL bomo odstranili z odtapljanjem s primernim organskim topilom oziroma s selektivno hidrolizo. Za primerjavo bomo pripravili tudi *full*-IPN, kjer bo zamrežen tudi PCL. Pričakujemo, da bomo v tem primeru, po hidrolizi PCL, dosegli višje prozonosti.

Cilj je, da dobimo porozen polistiren visoke specifične površine, katerega pore bodo imele ozko porazdelitev velikosti. Pri tem nas zanima, kako na poroznost vplivajo način priprave IPN, stopnja zamreženosti in velikost PCL. Uspešno sintetiziran material bi lahko bil uporaben za kromatografske kolone ali membrane za separacijo. Nadalje lahko to delo predstavlja osnovo za nadaljnje študije uporabe derivatov stirena, kjer bi z uvedbo ustreznih funkcionalnih skupin pripravili material, ki je lahko uporaben kot nanoreaktor.

## 2 Teoretični del

### 2.1 Prepletene polimerne mreže (IPN)

Polimerni materiali pogosto niso sestavljeni iz enega samega polimera, saj je lastnosti materiala za specifične namene uporabe lažje prilagajati z uporabo večkomponentnih polimernih sistemov (VKPS). VKPS so lahko sestavljeni iz zmesi različnih kovalentno nepovezanih polimernih verig (ang. »blends«) ali pa so različni monomeri kopolimerizirani v razne makromolekularne arhitekture, kot so graft kopolimeri, blok kopolimeri ali polimerne mreže. Razlike med omenjenimi večkomponentnimi sistemi so prikazane na Sliki 2-1.<sup>2</sup>



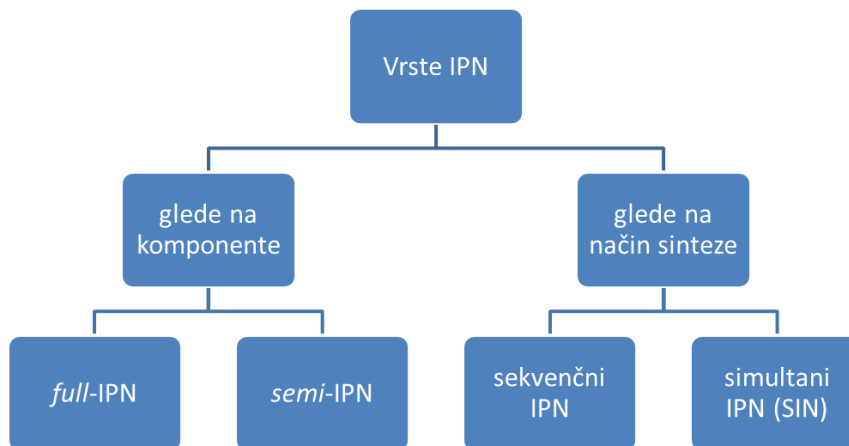
Slika 2-1: Različni večkomponentni polimerni sistemi : a) zmes, b) graft kopolimer, c) blok kopolimer, č) *semi-IPN*, d) *full-IPN*.<sup>2</sup>

Med posebej zanimive VKPS spadajo prepletene polimerne mreže (IPN). V splošnem je to sistem dveh polimernih mrež, ki med seboj nista kovalentno povezani, le fizikalno prepleteni, in se ju med seboj ne da več enostavno ločiti, ampak le s prekinitvijo kemijskih vezi. Značilno za IPN je, da je vsaj eden od polimerov sintetiziran v prisotnosti drugega polimera, kar predstavlja način za tesno prepletenost zamreženih polimerov. S takim načinom priprave materiala le-ta izraža posebne lastnosti, primerne za aplikacije v raznih modernih tehnologijah, kot je npr. dušenje vibracij.<sup>1,2</sup>

Kadar posamezni polimeri ne izkazujejo vseh željenih lastnosti, je možno le-te pridobiti z mešanjem več vrst polimerov. Pri osnovnih VKPS je izbira komponent omejena na termoplaste, saj gre za mešanje polimernih verig. VKPS na osnovi IPN, kjer prihaja do prepletanja med samo polimerizacijo, pa omogočajo uporabo različnih polimerov in ne le termoplastov. Z uporabo IPN-sistema dobimo VKPS z večjo mehansko trdnostjo, kar je posledica večje povezanosti med polimernima mrežama. Prednost prepletenih mrež je tudi v tem, da omogočajo mešanje sicer nekompatibilnih polimerov zaradi t.i. vsiljene mešljivosti. Ker v IPN med komponentama ni kovalentnih vezi, vsak od polimerov v glavnem ohrani svoje značilnosti – pogosto pride do sinergizma in izboljšanja lastnosti ali celo do popolnoma novih karakteristik. V kolikšni meri naj IPN izkazuje določeno lastnost, lahko enostavno prilagajamo s količino posamezne polimerne faze.<sup>2,3</sup>

### 2.1.1 Vrste IPN

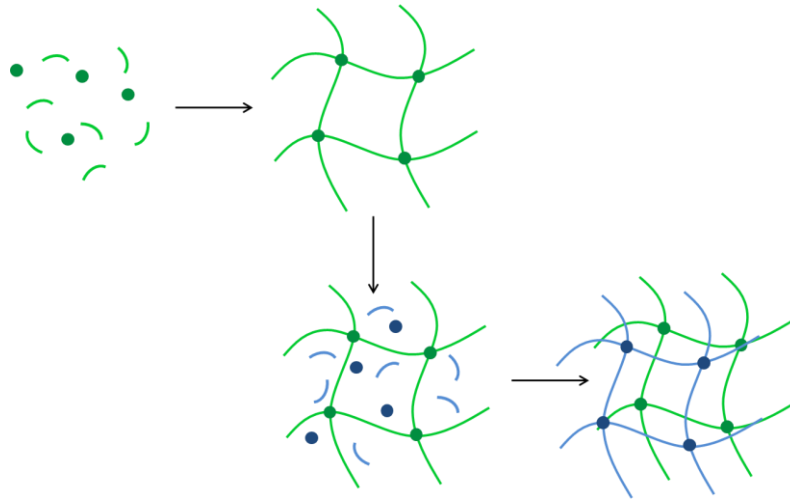
Poznamo več vrst prepletenih polimernih mrež. Ločimo jih lahko glede na tip komponent: *full*-IPN, kjer sta obe prepleteni mreži zamreženi, in *semi*-IPN, kjer se prepletata zamreženi in linearni polimer. V literaturi se pogosto uporablja izraz IPN, kadar je mišljen *full*-IPN. Da bi se izognili morebitni dvoumnosti, se v tem delu držimo uporabe izrazov *semi*- in *full*-IPN, medtem ko IPN predstavlja nadpomenko obeh. Nadalje lahko IPN obravnavamo tudi po načinu sinteze: sekvenčni (zaporedni) IPN ter simultani (hkratni) IPN (Slika 2-2).<sup>2</sup>



Slika 2-2: Vrste IPN.

### 2.1.1.1 Sekvenčna (zaporedna) sinteza IPN

V primeru IPN na osnovi zaporedne ali sekvenčne sinteze v prvem koraku polimeriziramo (in zamrežimo) prvi monomer. Nastali polimer nato nabrekemo v drugem monomeru, ki ga potem spolimeriziramo (in zamrežimo), kot prikazuje Slika 2-3. Pri tem pride do delne fazne separacije in s tem do nastanka posameznih polimernih domen, pri čemer je njihova velikost odvisna od stopnje zamreženosti. Bolj kot je prvi polimer zamrežen, manjše bodo domene drugega polimera; v primeru *semi*-IPN bo velikost domen manj enotna.<sup>2,4</sup>

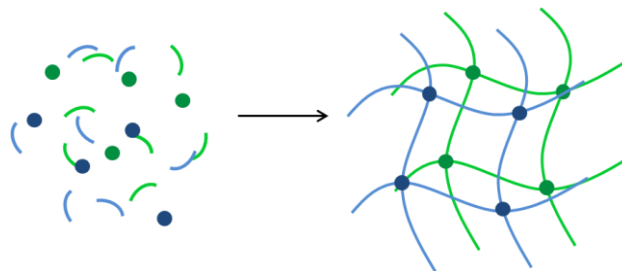


Slika 2-3: Poenostavljena shema sekvenčne sinteze *full*-IPN.

S sekvenčnim načinom sinteze je možno pripraviti različne kombinacije IPN, dokler mreža prvega polimera nabreka v drugem monomeru. Monomeri oz. polimeri, uporabljeni za sintezo, so večinoma akrilati, poliuretani in akrilamidi.<sup>15,16</sup>

### 2.1.1.2 Simultana (hkratna) sinteza IPN – SIN

V primeru hkratne ali simultane sinteze IPN (ang. »*simultaneous interpenetrating network*«, SIN) zmešamo vsaj dve vrsti monomerov s pripadajočimi iniciatorji in zamreževali ter sprožimo polimerizacijo obeh monomerov (Slika 2-4). Hkratno nastajanje polimernih mrež vodi do njihove boljše mešljivosti oz. manjše fazne separacije – to pomeni, da so makromolekule boljše prepletene. Pri tem polimerizaciji ne smeta bistveno vplivati ena na drugo – pravimo, da morata biti polimerizaciji ortogonalni.<sup>2,17</sup> Zaradi te omejitve je priprava SIN bistveno zahtevnejša in je zato tudi raznolikost SIN-polimernih sistemov v literaturi manj pestra. Večinoma gre za simultano polimerizacijo stirena<sup>18</sup> ali akrilatov,<sup>19</sup> v kombinaciji z epoksi-smolo<sup>20</sup> ali poliuretani. Iniciacijo posameznih polimerizacij običajno sprožita različna mehanizma, možna pa je tudi uporaba enega iniciacijskega sistema za obe izbrani komponenti.<sup>21</sup>



Slika 2-4: Poenostavljena shema simultane sinteze *full*-IPN.

## 2.1.2 Nastanek IPN

V primeru VKPS na osnovi IPN bi glede na poimenovanje pričakovali prepletenost polimernih domen že na molekularni ravni, vendar temu večinoma ni tako – za prepletenost makromolekul gre samo v primeru popolne mešljivosti komponent, medtem ko v večini primerov IPN pride do delne fazne separacije. Fazna separacija poteka sočasno s polimerizacijo in zamreženjem ter je prisotna v vseh IPN, ki so sestavljeni iz dveh nemešljivih komponent. Kot takšna bistveno vpliva na lastnosti končnega materiala, razlikuje pa se v velikosti in kontinuiteti nastalih polimernih domen – govorimo lahko tudi o disperznosti faz. Na to vpliva ravnotežje med termodinamsko kontrolirano nemešljivostjo komponent in kinetično kontrolirano »vsiljeno« mešljivostjo zaradi zamreženosti.<sup>2,4</sup>

### 2.1.2.1 Termodinamski vpliv

Mešljivost komponent je v termodinamskem smislu odvisna od proste Gibbsove energije mešanja:<sup>2</sup>

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

kjer je:

$\Delta G_m$  prosta Gibbsova energija mešanja (J)

$\Delta H_m$  entalpija mešanja (J)

$T$  temperatura (K)

$\Delta S_m$  entropija mešanja (J/K).

Entalpija mešanja je odvisna od strukturnih razlik med makromolekulami in je vedno nenegativna. Ker gre pri mešanju za povečanje nereda, ima pri tem tudi entropija pozitiven predznak. Od velikosti spremembe entalpije in entropije je odvisno, ali bo prosta Gibbsova energija mešanja manjša ali večja od 0. Negativna vrednost pomeni spontano mešanje komponent – govorimo o mešljivem sistemu. Sprememba entropije mešanja makromolekul (polimerov) je manjša od spremembe entropije pri mešanju majhnih molekul, ki se lahko mešajo v večji meri in povzročijo večji nered. Med polimerizacijo se tako z višanjem stopnje konverzije zmanjšuje vpliv entropije in posledično se povečuje  $\Delta G_m$ , kar vodi do fazne separacije in nastanka posameznih domen. Če so domene velikosti nekaj  $\mu\text{m}$ , gre za nekompatibilen sistem in ne moremo govoriti o IPN, saj tudi navadne polimerne zmesi dosežejo domene velikostnega reda do 0,1  $\mu\text{m}$ . Pri IPN gre običajno za semikompatibilnost, ki se odraža v domenah velikosti od 5 nm do 30 nm. Manjše domene pomenijo večjo prepletenost polimernih mrež in v primeru popolne mešljivosti postanejo nerazločljive.<sup>2,4</sup>

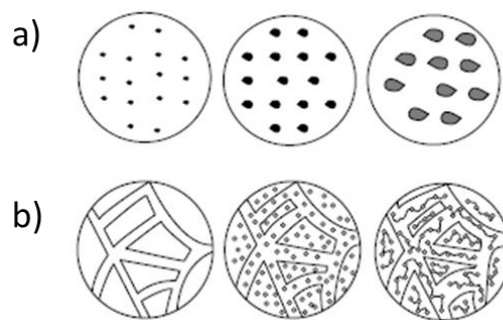
### 2.1.2.2 Kinetični vpliv

Čeprav termodinamska nemešljivost vodi do fazne separacije, njen vpliv uravnoteži kinetično »vsiljena« mešljivost. Ta je posledica zamreženosti polimera, ki zaradi dodatnih kovalentnih vezi onemogoča gibljivost. V kolikor se polimer pri tvorbi IPN pravočasno zamreži, se kljub termodinamskim zahtevam ne more ločiti v domeno – deluje, kot da bi bil bolj mešljiv, kakor v resnici je. Ta pojav je bistvenega pomena pri IPN, saj omogoča boljše prepletenost mrež in ima neposredni vpliv na morfologijo nastalega materiala.<sup>2,17</sup>



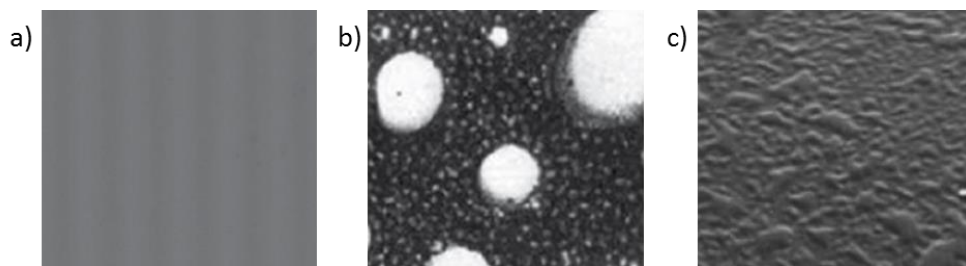
### 2.1.2.3 Morfologija

Morfologija IPN je odvisna od termodinamske (ne)mešljivosti, kinetične mešljivosti in mehanizma fazne separacije. Nastanek polimernih domen je odvisen od sestave in stabilnosti sistema ter lahko poteka po dveh mehanizmih. Prvi mehanizem je nukleacija in rast, tj. kadar je sistem v metastabilnem stanju, kjer je termodinamsko nemešljiv, a vseeno ni fazno ločen. Ločitev povzročijo večja nihanja v sestavi, kar vodi do nastanka jeder nove faze, le-te pa z rastjo tvorijo področja ene faze v matrici druge faze.<sup>22</sup> Ta način je značilen predvsem za IPN, pripravljene z zaporednim načinom polimerizacije. Povsem drugačno morfologijo IPN pa dobimo po spinodalni dekompoziciji, pri kateri zaradi termodinamske nemešljivosti že majhna odstopanja v sestavi povzročijo enakomerno separacijo po celem volumnu, ne da bi pri tem nastala jedra.<sup>23</sup> Posledica so povezani cilindri ene faze v matrici druge faze, kar tvori bolj prepleten sistem (Slika 2-5), značilen za simultane IPN.<sup>2,5</sup>



Slika 2-5: Prikaz nastanka faznih domen: a) nukleacija in rast, b) spinodalna dekompozicija.<sup>2</sup>

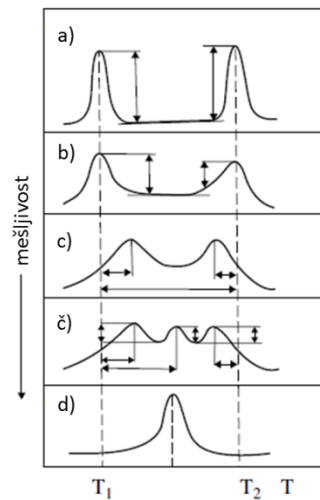
Glede na morfologijo ločimo tri tipe IPN: (i) enofazne IPN, (ii) IPN z dispergiranimi fazami in (iii) dvofazno-kontinuirne IPN (Slika 2-6). Razlikujejo se po kontinuiteti faz, ki je odvisna predvsem od zamreženosti polimera.<sup>2,4</sup>



Slika 2-6: Različne morfologije IPN: a) enofazni IPN,<sup>24</sup> b) IPN z dispergiranimi fazami,<sup>25</sup> c) dvofazno-kontinuirni IPN.<sup>26</sup>

### 2.1.2.3.1 Enofazna morfologija

Enofazno morfologijo izkazujejo prepletene mreže, pri katerih ne pride do fazne separacije (*homo-IPN*) ali je le-ta zanemarljiva (domene manjše od 5 nm). Do tega efekta pride, kadar so komponente termodinamsko dobro mešljive in imajo majhno razliko v temperaturi steklastega prehoda ( $T_g$ ).  $T_g$  odraža mobilnost polimernih verig in omogoča potrditev enofazne morfologije – taki IPN na termični analizi izkazujejo le en  $T_g$ , pri dinamični mehanski analizi (DMA) pa opazimo le en relaksacijski vrh, kot prikazuje Slika 2-7.<sup>2,17</sup>



Slika 2-7: Relaksacijski vrhovi na DMA: a) nemešljivi komponenti, b-č) delno mešljivi komponenti, d) popolnoma mešljivi komponenti.<sup>2</sup>

### 2.1.2.3.2 Morfologija z razpršenimi fazami

Kadar polimera nista termodinamsko kompatibilna, lahko pride do pojava dispergiranosti ene polimerne faze v drugi. Nastanejo sferične domene, ki tekom polimerizacije rastejo na račun manjših domen. Stopnjo fazne separacije tudi v tem primeru kontroliramo s stopnjo zamreženja polimernih verig, in sicer je pri višji stopnji zamreženja dispergiranost faz boljša, kar pomeni nastanek manjših domen oz. boljšo prepletenost verig.<sup>2</sup>

### 2.1.2.3.3 Dvofazno kontinuirna morfologija

Posebno morfologijo imajo prepletene polimerne mreže, kjer se kontinuirno prepletata dve polimerni fazi. Prav taka prepletenost je glavni vzrok za značilne lastnosti IPN, kot so izboljšana mehanska obstojnost in možnost dušenja zvočnih ali mehanskih vibracij. K boljši prepletenosti, poleg stopnje zamreženosti, prispeva tudi hkratna polimerizacija, zato se taka morfologija pogosto pojavlja pri simultanih IPN. Zaznamuje jo premik obeh  $T_g$ .<sup>2,5</sup>

### 2.1.3 Uporaba IPN



Slika 2-8: Lastnosti in uporaba IPN.

Posebno vrsto uporabnih polimerov predstavljajo polimeri s funkcionalnimi skupinami, ki omogočajo prevodnost, tvorbo kompleksov ipd. Kadar izkazujejo slabšo mehansko, termično ali kemijsko obstojnost, ki omejuje njihovo uporabo, lahko to kompenziramo s pripravo VKPS na osnovi IPN. Bistvena prednost IPN so namreč izboljšane mehanske lastnosti v primerjavi s posameznimi homopolimeri.<sup>27</sup> Primer so naravni polimeri, ki zaradi biorazgradljivosti in biokompatibilnosti kažejo potencial za sproščanje farmacevtskih učinkovin, a so zaradi nagnjenosti k deformacijam pogosto neuporabni. S tvorbo IPN tvorimo mehansko stabilnejšo strukturo, ki jo lahko oblikujemo v različne oblike, npr. mikrosfere, tablete, kapsule, membrane in nanodelce, ki se lahko nadalje uporabljajo za sproščanje zdravil ali za tkivno inženirstvo.<sup>28</sup> Aplikacije IPN pa zajemajo tudi membrane za izmenjavo ionov,<sup>29</sup> odstranjevanje kovin<sup>30</sup> in adsorpcijo barvil.<sup>31</sup>

Zamreženost polimerov omogoča, da prosto nabrekajo in se pri tem ne raztapljajo v dobrih topilih. Pri tem se polimerne verige razmaknejo druga od druge in poveča se transport skozi polimerni material. IPN so sestavljeni iz dveh faz z različnimi lastnostmi, zato pri nabrekanju izkazujejo drugačne značilnosti kot posamični zamreženi polimeri. Zaradi sposobnosti adsorpcije plinov jih je možno uporabiti za detekcijo CO<sub>2</sub>,<sup>32</sup> s kontroliranim nabrekanjem pa omogočajo regulirano izhajanje spojin, kar je možno izkoristiti tudi za katalizo reakcij.<sup>33,34</sup> Nadalje IPN izkazujejo široko območje  $T_g$ , taki materiali pa so uporabni za dušenje vibracij (mehanskih ali zvočnih).<sup>35,36</sup>

Zaradi mikrofazne morfologije je IPN možno uporabiti tudi kot prekurzorje za pridobitev materialov s porozno strukturo. Selektivna odstranitev ene komponente namreč vodi v nastanek por, katerih velikost je odvisna od velikosti domen.<sup>37</sup>

### 2.1.3.1 Porozni polimeri

Porozni materiali predstavljajo bikontinuirni sistem trdne in plinaste faze. V zadnjih nekaj desetletjih so postali atraktivno raziskovalno področje. Prisotnost por poveča specifično površino materiala, kar vpliva na samo reaktivnost polimera, ter vodi v izboljšavo pretočnih lastnosti. Trdno polimerno fazo lahko oblikujemo kot kroglične delce, monolite ali membrane, kar daje pomembne prednosti za številne praktične aplikacije. Prednost polimernih poroznih materialov pred anorganskimi je v manjši porabi surovin, manjši masi izdelka in nižjih stroških izdelave. Pripravimo jih z različnimi sintetskimi postopki, ki omogočajo kontrolo nad strukturo in lastnostmi materiala. Porozni polimerni materiali so sintetizirani pretežno iz nekovinskih elementov, kar omogoča njihovo široko uporabnost tudi v panogah, ki zahtevajo lahke materiale (ang. »*lightweight materials*«). Funkcionalizirani porozni polimeri omogočajo reverzibilno spreminjanje strukture por na podlagi dražljajev iz okolice, kot so različno kemijsko okolje, temperatura ali električno polje.<sup>2,7,8,38</sup>

Sama poroznost,  $\Phi$ , je definirana kot:<sup>38</sup>

$$\Phi = \frac{V_p}{V} \quad (2.2)$$

kjer je:

$\Phi$  poroznost (-)

$V_p$  celoten volumen por ( $\text{cm}^3$ ; za določanje so znane različne tehnike, npr. porozimetrija)

$V$  navidezen volumen delca ( $\text{cm}^3$ ; določimo ga glede na geometrijo delca ali volumen izpodrinjene tekočine – zajema zaprte pore).

Pore so lahko različnih vrst in oblik. V primerih, kjer je notranjost polimernega materiala preko por povezana z zunanjo površino materiala, govorimo o odprtih porah. Kadar take povezave ni, govorimo o zaprti poroznosti. Zaprte pore vplivajo na navidezno gostoto, mehanske lastnosti in termično prevodnost, medtem ko imajo odprte pore vlogo predvsem pri adsorpciji in pretoku snovi skozi polimer. Pore lahko delimo tudi glede na obliko, npr. na sferične, cevaste in mrežaste.<sup>8,38,39</sup>

Za specifične aplikacije je zelo pomembna velikost por, ki je določena kot razdalja med dvema nasprotnima stenama pore. Ker so pore lahko različnih oblik, se za njihovo velikost pogosto uporablja tudi izraz širina pore, a ker gre predvsem za sferične oblike, je to po navadi premer.<sup>38</sup>

Glede na velikost ločimo, po priporočilih zveze IUPAC, tri kategorije por in pripadajočih polimerov,<sup>40</sup> v zadnjih letih pa se uporablja tudi klasifikacija, ki jo je uvedel Mays<sup>41</sup> – primerjavo podaja Tabela 2-1. V tem magistrskem delu se izraz »nanopore« nanaša na pore velikosti do 100 nm, za manjše dimenzije pa se držimo poimenovanja po IUPAC.

Tabela 2-1: Razdelitev por.

IUPAC <sup>40</sup>		Mays <sup>41</sup>	
mikropore	< 2 nm	nanopore	0,1–100 nm
mezopore	2–50 nm		
makropore	> 50 nm		
		mikropore	0,1–100 $\mu\text{m}$
		milipore	0,1–100 mm

Ker so pore v vzorcu polimera različnih velikosti, je pomembna tudi porazdelitev velikosti por, ki jo predstavljata od  $d_p$  odvisna odvoda:

$$\frac{dA_p}{dd_p} \text{ ali } \frac{dV_p}{dd_p} \quad (2.3)$$

kjer je:

$A_p$  površina stene ( $\text{mm}^2$ )

$d_p$  premer oz. širina por (mm).

Pore nenazadnje vplivajo na specifično površino materiala,  $S$ , ki je definirana kot dostopna površina materiala na enoto mase.<sup>38</sup>

### 2.1.3.2 Uporaba poroznih polimerov

Različne porozne morfologije polimernih materialov omogočajo uporabo na več področjih.<sup>7,8,42</sup> Porozna struktura omogoča konvekcijski namesto difuzijski prenos snovi skozi material, kar omogoča uporabo poroznih polimerov za namene separacije in filtracije.<sup>43</sup> Zaradi tega najdemo veliko takih materialov na področju kromatografije, kjer predstavljajo stacionarno fazo kolone,<sup>43-46</sup> ali pa delujejo kot lovilci določenih spojin in omogočajo filtracijo.<sup>47,48</sup> Zaradi prisotnosti por imajo lahko polimerni materiali visoko specifično površino, kar je posebej primerno za katalizo reakcij.<sup>49</sup> Po primerni nadaljnji obdelavi so lahko zelo učinkoviti tudi za shranjevanje kapljev.<sup>50,51</sup>

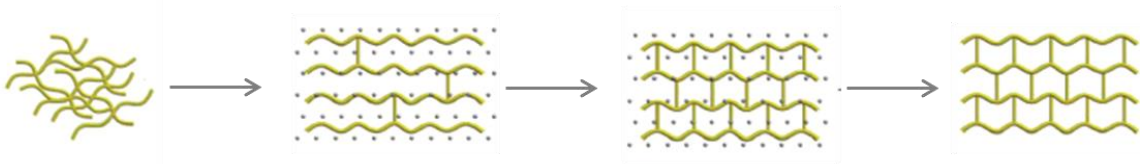
Z zmanjšanjem velikosti por se poveča pot molekul v porah, kar zmanjša pretok snovi in energije skozi material. Posledica tega je manjša toplotna in električna prevodnost, taki polimeri pa so primerni za integrirana vezja in shranjevanje energije v prenosnih elektronskih napravah.<sup>52,53</sup> Kadar je volumen majhnih por velik, se stene ogrodja stanjšajo in mobilnost polimernih verig zmanjša, kar vodi v zvišanje  $T_g$ .<sup>7</sup>

### 2.1.3.3 Nastanek por

Lastnosti materiala so odvisne od velikosti por in se večinoma izboljšujejo z manjšanjem le-teh, zato si raziskovalci prizadevajo k čim večji kontroli sinteze. Sama velikost por neposredno vpliva na zmožnost npr. separacije spojin, ožja porazdelitev velikosti por pa omogoča boljšo selektivnost. V zadnjih desetih letih je moč zaslediti številne objave najrazličnejših postopkov za sintezo poroznih polimernih materialov, v grobem jih lahko razdelimo v tri osnovne sintezne pristope: (i) neposredna sinteza, (ii) uporaba blok kopolimerov in (iii) uporaba templatov.<sup>7,8</sup>

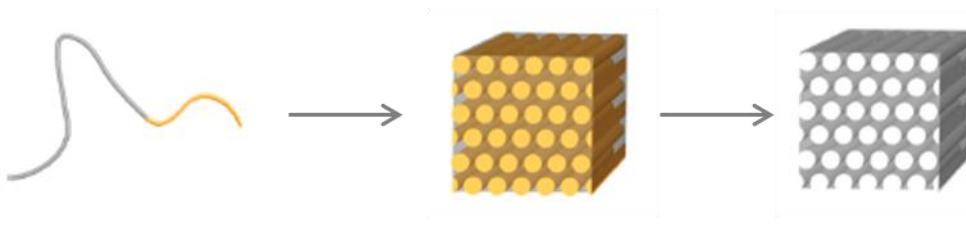
#### 2.1.3.3.1 Neposredna sinteza

Neposredna sinteza porozne polimerne strukture je pristop, kjer pore nastajajo neposredno med polimerizacijo v raztopini, kot je shematsko prikazano na Sliki 2-9. Po koncu polimerizacije se reakcijske komponente (kot so topilo in nezreagirani reagenti) odstranijo in tako se nastale pore spraznijo. Na ta način pripravimo mikroporozne polimere z izjemno visokimi specifičnimi površinami ter hierarhično porozne polimere. Za doseg manjših por je primernejša uporaba tehnike hiperzamreženja, pri kateri je bistvenega pomena funkcionalnost monomera, da lahko nastanejo nove vezi med obstoječimi verigami, katerih posledica je bistveno povečanje specifične površine polimera.<sup>8</sup>

Slika 2-9: Nastanek por pri neposredni sintezi.<sup>8</sup>

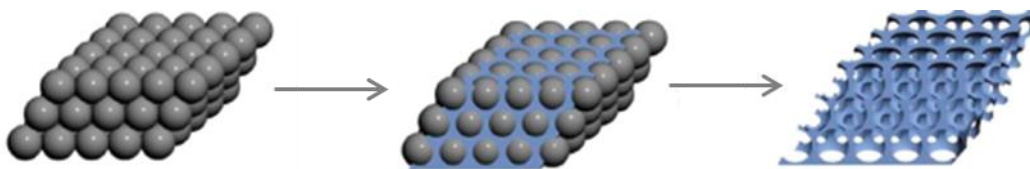
### 2.1.3.3.2 Blok kopolimeri

Za nastanek poroznega materiala je znana tudi sinteza s pomočjo blok kopolimerov. Tehnika blok kopolimerov se uporablja za pripravo mezoporoznih polimerov z urejeno porozno strukturo na daljših razdaljah. Strukture nastanejo zaradi mikrofazne separacije med nekompatibilnimi polimernimi bloki v kopolimeru in se odražajo v mezoporoznih strukturah (Slika 2-10). Tak polimer se lahko uporabi v prisotnosti polimernega prekursorja, kjer deluje kot porogen, nakar ga odstranimo, možna pa je tudi uporaba blok kopolimera kot samega ogrodja. Za doseg por v velikosti od 2 nm do 50 nm le-te običajno nadalje obdelamo, in sicer z uporabo topila, z odstranitvijo ene vrste bloka ali drugih komponent, ali pa s postopkom hiperzamreženja.<sup>2,8</sup>

Slika 2-10: Nastanek por z uporabo blok kopolimerov.<sup>8</sup>

### 2.1.3.3.3 Uporaba templatov

Najpogosteje uporabljena metoda za pridobitev porozne strukture je uporaba templatov, ki jo odlikuje njena enostavnost. Gre za preprost in vsestranski pristop za pripravo poroznih polimernih matrik. Proces temelji na vlivanju ali oblikovanju polimerov, ki je enak principu oblikovanja materialov s pomočjo predlog (templatov). Templat uporabimo med polimerizacijo ali dokončno strditvijo polimera ter ga po končani polimerizaciji odstranimo, tako da na njegovem mestu nastane sistem por (Slika 2-11). Kot izhodni material je možno uporabiti tekoč monomer, pa tudi raztopino ali talino polimera.<sup>2,7,8</sup>

Slika 2-11: Nastanek por z uporabo templata.<sup>8</sup>

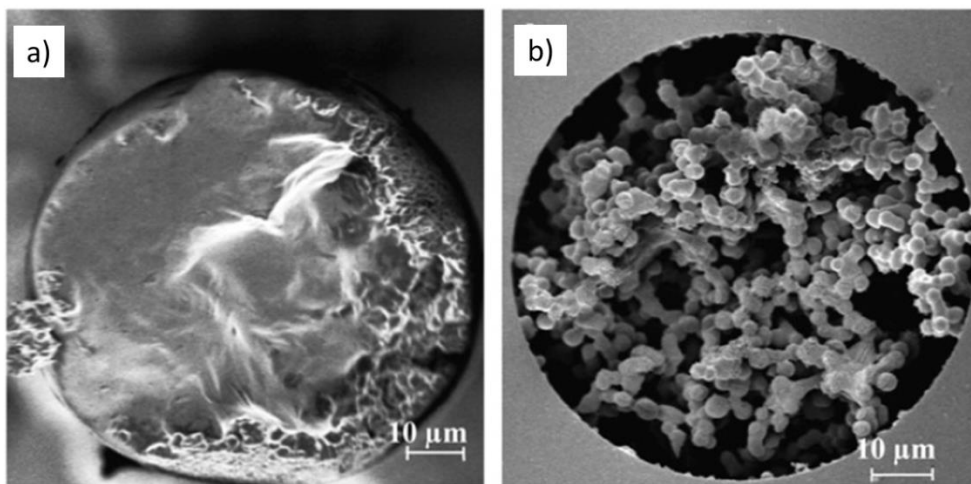
V splošnem so reakcije z uporabo templatov sestavljene iz treh korakov:<sup>8</sup>

- infiltracija ali adsorpcija materiala za pripravo polimernega ogrodja na površino oz. v intersticijske praznine templata,
- *in-situ* polimerizacija ali strjevanje porazdeljenega materiala za pripravo polimernega ogrodja v templatu,
- odstranitev templata.

Sprva so se uporabljali plini in topila, vendar se je njihova uporaba opustila zaradi široke porazdelitve velikosti nastalih por. Za uporabo v detekciji, separaciji, ekstrakciji na trdni fazi in biomedicinskih sistemih, kjer je potrebna dobra specifičnost, se je razvila uporaba določenih majhnih molekul kot predlog, kar imenujemo molekularno vtisnjenje (ang. »*molecular imprinting*«). Med novejših raziskav spada sinteza prepletenih polimernih mrež, iz katerih je, s selektivno odstranitvijo ene mreže, možno pripraviti porozen material z dobrimi mehanskimi lastnostmi.<sup>2,7,8,37</sup>

#### 2.1.3.4 Uporaba IPN za pripravo poroznih materialov

Primer uporabe makromolekul kot templatov predstavljajo tudi IPN. Med fazno separacijo nastanka prepletenih mrež pride do pojavnosti mikro domen, katerih velikost lahko prilagajamo s spreminjanjem sestave sistema. Če polimerne domene selektivno odstranimo, ne da bi pri tem porušili strukturo druge polimerne faze v IPN, ostane porozno ogrodje s kontrolirano velikostjo por – primer je prikazan na Sliki 2-12.<sup>2</sup>



Slika 2-12: IPN a) pred ekstrakcijo ene faze – neporozna struktura, b) po ekstrakciji ene faze – porozna struktura.<sup>13</sup>

Odstranitev ene polimerne komponente sistema je v začetnih fazah raziskovanja IPN predstavljala zgolj lažji način preučevanja morfologije, šele v zadnjih letih pa so pričeli raziskovati in uporabljati tudi nastalo porozno strukturo.<sup>37,54,55</sup> V primeru *semi*-IPN, kjer se prepletata linearni in zamreženi polimer, je odstranitev možna že s samo ekstrakcijo. Pri tem je potrebna izbira primerne topila, v katerem bo linearna komponenta dobro topna. Poleg uspešne ekstrakcije je pomembna tudi stabilnost zamreženega ogrodja, zato mora le-to v izbranem topilu nabrekati, temperatura pa mora biti pod njegovim  $T_g$ .<sup>2</sup> Primer poroznega polimera, pripravljenega na tak način, je polimetilmetakrilat (PMMA), sintetiziran na sekvenčni način v prisotnosti polimlečne kisline (PLA), ki so jo odstranili z ekstrakcijo v

diklorometan.<sup>37</sup> Uspešno so ekstrahirali tudi PCL iz poliakrilatnega<sup>56</sup> ali polistirenskega<sup>13</sup> ogrodja.

V *semi*-IPN so domene večje kot v primeru *full*-IPN, zato so za pridobitev manjših por raziskali tudi odstranitev zamreženega polimera. Ker ekstrakcija zaradi netopnosti zamreženih polimernih komponent ni primerna metoda, se moramo poslužiti selektivne degradacije ene polimerne komponente. V primeru polimetakrilatov je to lahko obstreljevanje z elektroni, ki vodi v razpad akrilatne faze, temu pa sledi ekstrakcija razpadnih produktov.<sup>57,58</sup> Drugi način je selektivna hidroliza razgradljive faze – običajno zamrežen PLA, ki se razgradi v prisotnosti baze. Če so izbrani polimeri hidrofobni, je namesto vodne, bazične raztopine primerneje uporabiti dodatek alkohola ali drugega topila, ki bolje omoči hidrofobno površino.<sup>9,37</sup>

Do sedaj raziskani sistemi IPN kot prekurzorji za porozne polimere zajemajo tako *semi*- kot *full*-IPN (povzeti v Tabeli 2-2), a gre v vseh primerih za sintezo na sekvenčni način. Simultana sinteza vodi v nastanek fino prepletene IPN-strukture in s tem manjših polimernih domen, zato bi za doseg manjših por bilo smotno preizkusiti tudi SIN kot prekurzorje za nanoporozne polimere. Omejitev pri tem je zagotovitev ortogonalnosti sistema, zato je potreben premišljen izbor monomerov in reakcijskih pogojev, da lahko obe polimerni mreži nemoteno rasteta in se istočasno prepletata. Da lahko to omogočimo, je potrebno poznavanje mehanizmov različnih vrst polimerizacij.

Tabela 2-2: Uporaba IPN za porozne polimere.

razgradljiva komponenta	zamreženo ogrodje	velikost por <sup>a</sup> (nm)	površina po BET (m <sup>2</sup> /g)	vir
PLA	akrilatno	25–400	ni podana	59
zamr. PLA	akrilatno	15–100	ni podana	37
PCL	akrilatno	25–75	ni podana	56
PCL	stirensko	15–500	20	13
PLA	stirensko	10–300	5–50	9
zamr. PLA	stirensko	10–200	80	9

<sup>a</sup>Vrednosti za polimere z različno stopnjo zamreženja.

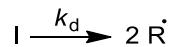


### 2.1.3.4.1 Prosta radikalska polimerizacija

Pri prosti radikalski polimerizaciji gre za rast verig preko aktivnih centrov (nesparjenih elektronov – radikalov), ki nastanejo kot posledica razpada  $\pi$ -vezi po aktivaciji z iniciatorjem. Aktivni center predstavlja nosilec verige z nesparjenim elektronom, ki lahko reagira z dvojno vezjo v monomeru in tvori novo  $\sigma$ -vez. Pri tem se nesparjen elektron premesti na konec verige in omogoča napad na naslednji monomer, kar vodi v rast verige. Rast verige se ustavi, ko pride do srečanja dveh radikalov oziroma do prenosa aktivne zvrsti na novo molekulo. Mehanizem reakcije lahko delimo v tri stopnje: (i) iniciacija, (ii) propagacija, (iii) terminacija. V t.i. »steady-state« delu reakcije je vse tri stopnje možno dobro kinetsko opisati s spodnjimi enačbami. Z večanjem stopnje konverzije se povečuje viskoznost sistema in pride do točke geliranja ali Trommsdorff-Norrish efekta, kjer se reakcije terminacije upočasnijo in pride do samopospešitve; enačbe hitrosti polimerizacij takrat ne veljajo več.<sup>60</sup>

#### Iniciacija

Prvi korak proste radikalske polimerizacije predstavlja iniciacija, tj. nastanek aktivnega centra, ki deluje kot iniciator rasti verige. Nastanek aktivnega centra povzroči radikal, nastal iz molekule iniciatorja, zato je za začetek pomembna izbira samega iniciatorja ter razumevanje njegovega razpada. Radikali lahko nastanejo pri termičnem razpadu (npr. azo-spojine, peroksidi), fotolitsko (azo-spojine) ter kot posledica redoks reakcije ali ionizacijskega obsevanja. Nastali radikal mora biti dovolj dolgo stabilen, da napade molekulo monomera in tvori aktivni center. V kolikšni meri do tega pride, določa faktor učinkovitosti,  $f$  – običajno se giba med 0,3 in 0,8. Iz ene molekule iniciatorja običajno nastaneta dva aktivna radikala (Shema 2-1), kar lahko zapišemo:<sup>60</sup>



Shema 2-1: Razpad iniciatorja.

$$v_d = \frac{\frac{1}{2}d[R\cdot]}{dt} = 2k_d f [I] \quad (2.4)$$

kjer je:

$v_d$  hitrost reakcije razpada iniciatorja (mol/(Ls))

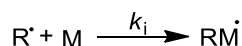
$[R\cdot]$  koncentracija radikalov (mol/L)

$k_d$  konstanta hitrosti razpada iniciatorja (1/s)

$f$  faktor učinkovitosti (-)

$[I]$  koncentracija iniciatorja (mol/L).

Nastali radikali reagirajo z monomeri:<sup>60</sup>



Shema 2-2: Inicijacija radikalske polimerizacije.

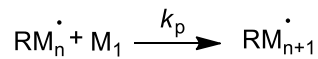
$$v_i = \frac{d[RM\cdot]}{dt} = v_d \quad (2.5)$$

kjer je:

$v_i$  hitrost reakcije iniciacije (mol/(Ls)), ki je enaka hitrosti razpada iniciatorja  
 $[RM\cdot]$  koncentracija nosilcev verig (mol/L).

### Propagacija

Po iniciaciji sledi glavni del polimerizacije – propagacija ali rast polimernih verig. Ko nastanejo nosilci verig, le-ti povzročijo dodajanje novih monomernih enot in tako rast verig oziroma porast molske mase (Shema 2-3). Predpostavimo, da je reaktivnost nosilcev neodvisna od dolžine njihove verige.<sup>60</sup>



Shema 2-3: Propagacija radikalske polimerizacije.

$$v_p = \frac{d[RM_{n+1}]}{dt} = k_p[M][M\cdot] \quad (2.6)$$

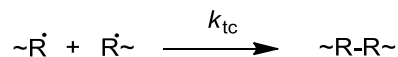
kjer je:

$v_p$  hitrost reakcije propagacije (mol/(Ls))  
 $[RM_{n+1}\cdot]$  koncentracija novonastalih verig (mol/L)  
 $k_p$  konstanta hitrosti propagacije (1/s)  
 $[M]$  koncentracija monomera (mol/L)  
 $[M\cdot]$  koncentracija rastočih molekul (mol/L).

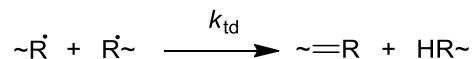
Propagacija poteka, dokler se radikali ne izničijo.

### Terminacija

Polimerizacija se ustavi, kadar začnejo prevladovati reakcije terminacije. Gre za izničenje ali sparjene radikalov, kar je posledica različnih mehanizmov. Najpogostejši način je interakcija dveh aktivnih koncev, kar lahko poteče na dva načina: z rekombinacijo (Shema 2-4) ali z disproporcionacijo (Shema 2-5).<sup>60</sup>



Shema 2-4: Terminacija z rekombinacijo.



Shema 2-5: Terminacija z disproporcionacijo.

Radikalov lahko zmanjka tudi zaradi reakcije rastoče verige z radikalom iniciatorja, prenosa aktivnega centra na iniciator, monomer ali topilo ali zaradi interakcij z nečistočami ali inhibitorji (npr. kisik). Hitrost reakcije terminacije,  $v_t$ , je enaka.<sup>60</sup>

$$v_t = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (2.7)$$

kjer je:

$v_t$  hitrost reakcije terminacije (mol/(Ls))

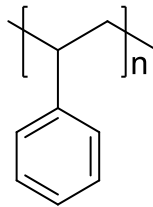
$k_t$  konstanta hitrosti terminacije (1/s), v kateri so združene konstante različnih mehanizmov terminacije.

#### Vplivi na potek radikalske polimerizacije

Med radikalsko polimerizacijo makromolekularne verige hitro rastejo. Dlje ko reakcija poteka, več monomerov reagira, vendar ni bistvenega povečanja molske mase. Če predpostavimo, da radikali nastajajo enako hitro, kot se izničujejo, lahko hitrost iniciacije enačimo s hitrostjo terminacije. Hitrost polimerizacije (propagacije) je odvisna od koncentracije monomera in koncentracije iniciatorja. V sami konstanti reakcije polimerizacije pa nastopa tudi temperatura. Hitrost radikalske polimerizacije torej lahko pospešimo z višjo koncentracijo monomera, višjo koncentracijo iniciatorja ali višjo temperaturo.<sup>60</sup>

#### Polistiren (PS)

Polistiren (Shema 2-6) je eden od najbolj pogosto uporabljenih polimerov, pridobiva pa se večinoma s prosto radikalsko polimerizacijo stirena. Zaradi transparentnosti in trdnosti se pogosto uporablja kot zaščitna embalaža, spenjen in ekstrudiran pa je poznan kot izolacijski material stiropor. Njegova najpomembnejša lastnost je kemijska inertnost, saj je odporen na močne kisline in baze, zamrežen pa tudi na mnoga organska topila. Čeprav je krhek, predstavlja v polimernih zmesih običajno mehansko stabilno komponento. Polistiren se uporablja tudi za pripravo poroznih materialov, katerih specifična površina je odvisna od stopnje zamreženosti in predvsem od načina priprave.<sup>10,61-65</sup>



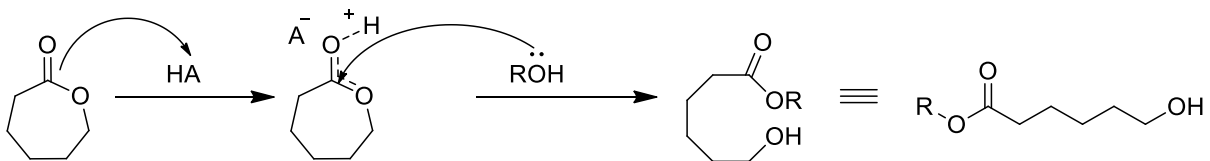
Shema 2-6: Polistiren.

### 2.1.3.4.2 Polimerizacija z odpiranjem obroča

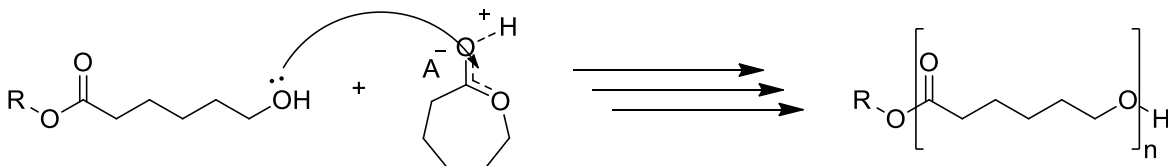
Polimerizacija z odpiranjem obroča (ang. »ring-opening polymerization«, ROP) predstavlja sintezno pot za številčne industrijsko pomembne in visoko učinkovite polimere, predvsem takšne, ki v verigi vsebujejo heteroatome. Čeprav je le-te možno pripraviti tudi s stopenjsko polimerizacijo, omogoča ROP reakcije pri nižji temperaturi, lažje dosego visokih molskih mas pri nižji konverziji, ožjo porazdelitev molskih mas in boljšo kontrolo nad molsko maso. Monomeri, ki se pri tem uporabljajo, so ciklični – napetost v obroču in s tem povezane sterične omejitve omogočajo njegovo odprtje, ki vodi v nastanek aktivnega centra. Mehanizem, po katerem poteka dodajanje ponavljajočih enot, je odvisen od vrste katalizatorja in tako ločimo radikalski, anionski, kationski, koordinacijski, encimski in organokatalitski ROP. V splošnem gre pri vseh mehanizmih za tri korake: (i) iniciacija, (ii) propagacija in (iii) terminacija.<sup>66-68</sup>

#### ROP laktonov

Polimerizacija z odpiranjem obroča je posebej primerna za pridobivanje poliestrov, pri čemer so izhodne spojine ciklični estri – laktoni – ali laktidi. Kot iniciator se uporabljajo različni nukleofili, najpogosteje alkoholi. Polimerizacija običajno poteka v prisotnosti katalizatorja (npr. kisline, baze ali kovinskih kompleksov), ki aktivira iniciator ali monomer. Iniciaciji (Shema 2-7) sledi propagacija (Shema 2-8), podobno kot pri prosti radikalski polimerizaciji.<sup>68,69</sup>

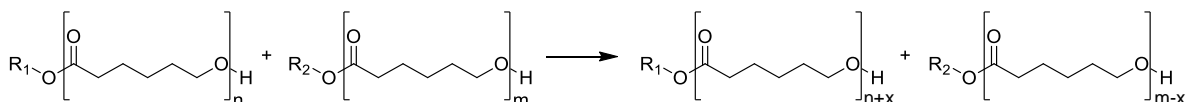


Shema 2-7: Iniciacija kislinsko katalizirane ROP laktona z alkoholom kot iniciatorjem.<sup>69</sup>

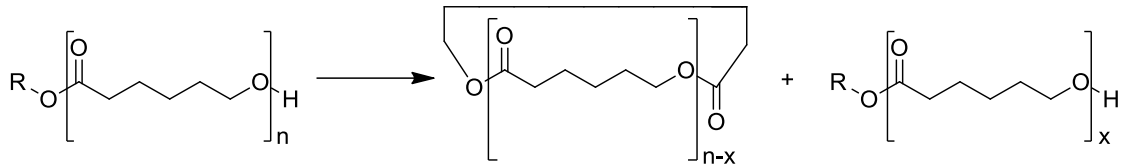


Shema 2-8: Propagacija kislinsko katalizirane ROP laktona z alkoholom kot iniciatorjem.<sup>69</sup>

Kadar iniciacija poteka hitreje kot propagacija ( $k_i \geq k_p$ ), je možna dobra kontrola nad molsko maso polimera, kar je bistvena prednost polimerizacije z odpiranjem obroča. Potek polimerizacije pa lahko spremljajo stranske reakcije, npr. intermolekularna transesterifikacija (Shema 2-9) in intramolekularna transesterifikacija (Shema 2-10) (imenovana tudi »back-biting«).<sup>67</sup>



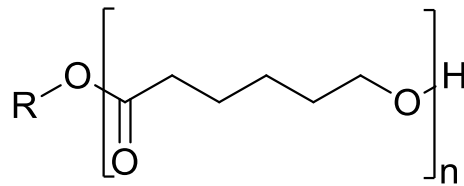
Shema 2-9: Intermolekularna transesterifikacija pri ROP.<sup>67</sup>

Shema 2-10: Intramolekularna transesterifikacija pri ROP (»back-biting«).<sup>67</sup>

V idealnem primeru, kadar ni terminacije in stranskih reakcij ( $k_t = k_{tr} = 0$ ), pravimo, da gre za živo polimerizacijo.<sup>67</sup>

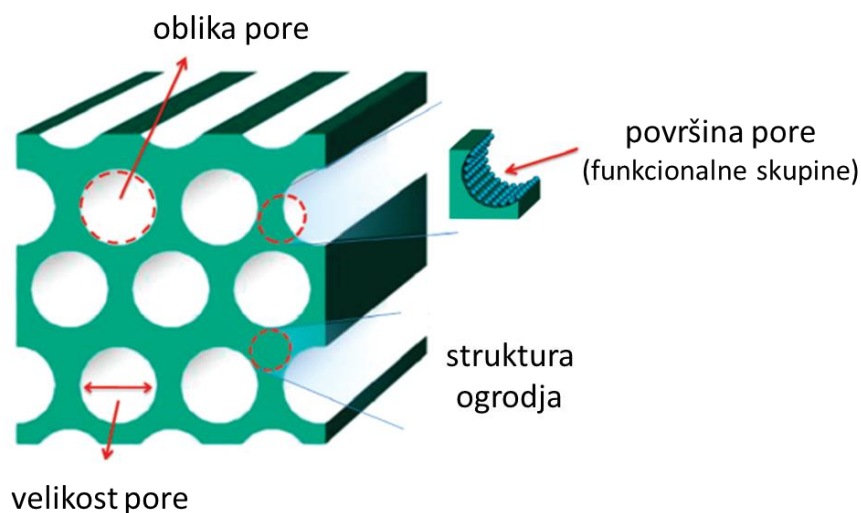
### Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL)

PCL je semikristalinični alifatski poliester (Shema 2-11), pridobljen z ROP-polimerizacijo  $\epsilon$ -kaprolaktona. Ima nizko tališče v območju okoli 60 °C, odvisno od molske mase. Zaradi estrskih skupin je dovzeten za hidrolizo pod bazičnimi ali kislimi pogoji, v daljšem časovnem obdobju pa tudi pri fiziološkem pH. Poleg tega razpade v 6-hidroksiheksanojsko kislino, ki za človeka ni toksična, kar omogoča njegovo uporabo v biomedicinske namene. Uporaba PCL je omejena zaradi njegove visoke cene in mehanske šibkosti, a ga odlikuje mešljivost z različnimi polimeri, ki lahko izboljšajo pomanjkljivosti PCL-materiala. Zaradi nasprotujočih si lastnosti je raziskana kombinacija s polistirenom, s katerim je pri nizkih molskih masah delno mešljiv, pri masah nad nekaj tisoč pa nekompatibilen. Njuna zmes izkazuje mehansko izboljšanje in delno kristaliničnost, omogoča pa tudi uvedbo porozne strukture.<sup>11–13,70–72</sup>

Shema 2-11: Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL).

## 2.2 Karakterizacija

Za karakterizacijo IPN in ovrednotenje njegovih lastnosti v primerjavi z izhodnima homopolimeroma uporabljamo različne instrumentalne tehnike. V glavnem gre za študij morfologije z elektronskim vrstičnim mikroskopom ter določanje termičnih in mehanskih lastnosti.<sup>2</sup> Če IPN uporabimo kot prekursor za porozni material, moramo analizirati tudi novonastalo porozno strukturo materiala. Porozni polimeri so namreč sestavljeni iz osnovnega ogrodja in sistema por, kot je shematsko prikazano na Sliki 2-13.<sup>38,42</sup>



Slika 2-13: Shematski prikaz poroznega polimera.<sup>8</sup>

### 2.2.1 Jedrska magnetna resonanca (NMR)

Določitev kemijske sestave samega polimernega ogrodja omogoča tehnika jedrske magnetne resonance (ang. »*nuclear magnetic resonance*«, NMR). Kemijski premik ( $\delta$ ) je odvisen od kemijskega okolja posameznega jedra, to je elektronske gostote okoli njega, kar nam pomaga pri ugotavljanju bližnjih kemijskih skupin. Zaradi interakcij s sosednjimi jedri so signali sklopljeni, iz njihove multiplicitete in sklopitvene konstante pa lahko sklepamo, kakšna so sosednja magnetno aktivna jedra. Nadalje je v primeru  $^1\text{H}$  NMR površina signala premosorazmerna številu ekvivalentnih jeter in omogoča določitev številskih razmerij posameznih ekvivalentnih jeter. Z združitvijo dobljenih informacij (to so kemijski premik, multipliciteta, sklopitvene konstante in površine signalov) lahko določimo kemijsko sestavo (makro)molekule. V primeru polimerov nam razmerje površine jeter v ponavljajoči skupini in končni skupini omogoča tudi določitev številčnega povprečja molske mase polimera ( $M_n$ ).<sup>42,73</sup>

### 2.2.2 Mikroskopija

Prva izmed lastnosti, ki raziskovalce IPN običajno zanima, je sama morfologija. Ta je odvisna od načina priprave, narave izbranih polimerov in hitrosti nastanka. Za ogled lastnosti velikosti pod 200 nm uporabljamo elektronsko mikroskopijo – poznamo vrstično elektronsko mikroskopijo (»*scanning electron microscopy*«, SEM) in transmisijsko ali presevno elektronsko mikroskopijo (»*transmission electron microscopy*«, TEM). Vrstična elektronska mikroskopija je namenjena opazovanju površine materiala, zato, za razliko od transmisijske elektronske mikroskopije, debelina materiala pri SEM ni pomembna. Vir elektronov pri SEM je elektronska puška. V primerjavi s TEM so pospeševalne napetosti elektronske puške v SEM

manjše in se gibljejo med 2 keV in 40 keV, kar omogoča ločljivost v območju enega nanometra. Ob stiku snopa elektronov s površino materiala prihaja do vrste reakcij, med drugim tudi do izbijanja (sekundarnih) elektronov iz površine materiala, ki jih zazna detektor. Signal izbitih elektronov potuje v katodno cev, kjer ga z deflektorjem v mikroskopu vodimo na površino ekrana. Slika na ekranu tako nastaja sočasno s pomikanjem snopa elektronov po površini materiala, razmerje med površino ekrana in površino skeniranega materiala pa predstavlja povečavo mikroskopa.<sup>2,74</sup>

### 2.2.3 Masna spektrometrija

Strukturo polimera lahko raziščemo tudi z masno spektrometrijo (MS), kjer polimerni vzorec raztopimo v večji količini nizkomolekularne matrice, katere naloga je, da pomaga upariti nehlapen polimerni vzorec, ko posvetimo nanj z visokoenergijskim laserjem, hkrati pa preprečuje njegovo fragmentacijo (ang. »*matrix-assisted laser desorption/ionization*«, MALDI). Ionizacijo dosežemo z uporabo različnih soli alkalijskih kovin. Nabite molekule se v električnem polju pospešijo in ločijo glede na čas preleta (ang. »*time of flight*«, TOF) na osnovi različnega razmerja med maso in nabojem ( $m/z$ ). Iz signalov dobimo informacijo o molskih masah posameznih verig v vzorcu, razlika med sosednjima signaloma pa predstavlja molsko maso ponavljajoče enote. Ker gre za zelo natančno metodo, lahko iz vrednosti molskih mas določimo tudi vrste končnih skupin na polimernih verigah.<sup>75</sup>

### 2.2.4 Termična analiza

Za razumevanje prave morfologije IPN je poleg mikroskopije potrebna tudi termična analiza. Mednje spada diferenčna dinamična kalorimetrija (ang. »*differential scanning calorimetry*«, DSC), kjer se z višanjem temperature spremlja količina energije, ki je potrebna za segrevanje vzorca, kar med drugim omogoča določitev temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ) in tališča ( $T_m$ ) polimerov. Primerjava  $T_g$  homopolimera in IPN nam da informacijo o meri fazne separacije – kadar vzorec kaže dve vrednosti  $T_g$ , ki se ujemata s homopolimeroma, gre za fazno separacijo na makro nivoju. S prepletenostjo dveh polimernih mrež se temperaturi steklastega prehoda približujeta in vrhova širita, vse do pojava enega samega signala za  $T_g$ , ki nakazuje na popolno prepletenost polimernih mrež.<sup>2,17,42</sup>

IPN so pogosto termično bolj obstojni od pripadajočih homopolimerov, kar lahko določimo s termogravimetrično analizo (TGA). Pri tem vzorec kontinuirno segrevamo in spremljamo spremembo mase, ki je posledica izhajanja hlapnih produktov degradacije polimera.<sup>2,42,76</sup>

### 2.2.5 Mehanske lastnosti

Materiali, še posebno polimeri, se pod vplivom temperature ali sile pričnejo različno obnašati, to pa definira njihove mehanske lastnosti. Za določanje le-teh se vzorec izpostavi zunanji sili, ki povzroči deformacijo. Običajno gre za uporabo natezne sile – natezno preizkušanje.<sup>2,77</sup> Pri IPN nas razen lastnosti, odvisnih od napetosti, pogosto zanimajo tudi mehanske lastnosti v odvisnosti od frekvence in temperature – določamo jih z dinamično mehansko analizo (DMA). S tem dobimo podatek o togosti, trdnosti, viskoznosti in dušenju materiala, prav slednje pa je značilno za mnoge IPN.<sup>2,42</sup>

### 2.2.6 Piknometrija

Piknometrija je metoda za določanje gostote materiala, pri kateri v vzorec uvajamo plin (običajno helij) in spremljamo, koliko ga prodre v notranjost polimerne mase. Iz tega določimo gostoto samega polimera brez por oz. dejansko gostoto, tj. razmerje med maso in dejanskim volumnom polimera.<sup>38,39</sup>

### 2.2.7 Adsorpcijske tehnike

Adsorpcijske tehnike predstavljajo najbolj uporaben način za določanje specifične površine materiala in porazdelitev velikosti por v njem, saj omogočajo meritve vzorcev s širokim velikostnim območjem por. V splošnem delujejo tako, da je vzorec (adsorbent) izpostavljen plinu (adsorbatu), npr. dušiku, ki se adsorbira na njegovo površino. Masa adsorbiranega plina je odvisna od temperature, tlaka in interakcijskega oz. adsorpcijskega potenciala med adsorbentom in adsorbatom, ta se pa razlikuje glede na velikost por. S spremljanjem spremembe mase plina v odvisnosti od tlaka pri konstantni temperaturi (sorpcijske izoterme) dobimo informacijo o adsorpcijskem potencialu, iz tega pa lahko določimo velikost por.<sup>38,39</sup>

Za določitev specifične površine materiala s pomočjo adsorpcijske tehnike najpogosteje uporabljamo teorijo po Brunauer-Emmett-Teller (BET).<sup>39</sup> Le-ta obravnava adsorpcijo plina na material v več plasteh in predpostavlja predvidljivo obnašanje vsake plasti ter temelji na enačbi:

$$\frac{1}{Q\left(\frac{p}{p_0-1}\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.8)$$

kjer je:

- $Q$  adsorbirana masa na nepopolno zasedeni plasti (g)
- $Q_m$  adsorbirana masa na popolnoma zasedeni plasti (g)
- $C$  konstanta (-)
- $p$  tlak adsorbata (Pa)
- $p_0$  tlak nasičenja adsorbata (Pa).

Graf  $\frac{1}{Q\left(\frac{p}{p_0-1}\right)}$  v odvisnosti od relativnega tlaka  $\frac{p}{p_0}$  je premica, katere naklon in začetna vrednost omogočata izračun  $Q_m$  in  $C$ , s pomočjo tega pa izračunamo specifično površino materiala po enačbi:<sup>39</sup>

$$S = \frac{Q_m N_A A_x}{M m} \quad (2.9)$$

kjer je:

- $S$  specifična površina (m<sup>2</sup>/g)
- $N_A$  Avogadrovo število (1/mol)
- $A_x$  površina prereza (m<sup>2</sup>)
- $M$  molska masa adsorbata (g/mol)
- $m$  masa vzorca (g).



Sprememba relativnega tlaka omogoča tudi izračun porazdelitve velikosti por v mezo- in makroporoznih materialih. Postopek, imenovan po Barrett-Joyner-Halenda (BJH), temelji na modificirani Kelvinovi enačbi:<sup>78</sup>

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma}{RT\Delta\rho\left(\frac{d_p}{2} - d_c\right)} \cos\theta \quad (2.10)$$

kjer je:

- $\gamma$  površinska napetost kapljevine (N/m)
- $R$  splošna plinska konstanta (J/(molK))
- $T$  temperatura (K)
- $\Delta\rho$  sprememba gostote kapljevine (kg/m<sup>3</sup>)
- $d_p$  povprečen premer por (m)
- $d_c$  kritična debelina plasti adsorbata (m)
- $\theta$  kontaktni kot med trdno snovjo in kondenzom (°).

## 3 Eksperimentalni del

### 3.1 Materiali

Za reakcije smo uporabili naslednje kemikalije in topila:

- 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (>98 %, Fluka Chemika)
- 3-fenil-1-propanol (98 %, Aldrich)
- aluminijev oksid (Merck)
- bicikloheksanon (>98 %, TCI)
- difenil fosfat (99 %, Aldrich)
- divinilbenzen (Merck)
- kloroform (Honeywell)
- kompleks urea-vodikov peroksid (97 %, Aldrich)
- magnezijev sulfat, brezvodni (Sigma-Aldrich)
- metanol (Sigma-Aldrich)
- mravljična kislina (>98 %, Honeywell)
- natrijev hidroksid (Honeywell)
- stiren (>99 %, Sigma-Aldrich)
- toluen, suh (Merck)
- $\epsilon$ -kapolakton (97 %, Aldrich Chemistry)

## 3.2 Analizne tehnike

### 3.2.1 Jedrska magnetna resonanca (NMR)

$^1\text{H}$  NMR-spektri so bili posneti na 300 MHz instrumentu Varian Unity Inova (Varian, Inc.). Vzorci so bili raztopljeni v  $\text{CDCl}_3$  in posneti pri 25 °C. Kemijski premiki ( $\delta$ , ppm) so podani glede na interni standard tetrametilsilan (TMS,  $\delta = 0$ ).

### 3.2.2 Infrardeča spektroskopija (IR)

Kemijsko sestavo vzorcev smo določali s pomočjo IR-spektrometra Spectrum One (Perkin Elmer) v območju od  $650\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  v ATR-načinu snemanja.

### 3.2.3 MALDI-TOF masna spektrometrija

Masni spektri so bili posneti na Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF masnem spektrometru (Bruker Daltonik). Pripravili smo raztopino vzorca v THF s koncentracijo 10 mg/mL. Dodali smo 10-kratno količino raztopine matrice, tj. 2,5-dihidroksibenzojske kisline v THF (30 mg/mL), in 3-kratno količino natrijevega trifluoroacetata v THF (10 mg/mL). Na ploščo smo nanесли 0,4  $\mu\text{L}$  pripravljene raztopine. Za kalibracijo smo uporabili PMMA-standarde.

### 3.2.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Termograme smo posneli na Mettler Toledo DSC1 v območju od -80 °C do 150 °C. Približno 10 mg vzorca smo segreli, ohladili in ponovno segreli s hitrostjo 10 °C/min, da smo določili  $T_m$ . Nato smo vzorec ponovno ohladili z veliko večjo hitrostjo (-200 °C/min) in še tretjič segreli s hitrostjo 20 °C/min, da smo določili  $T_g$ .

### 3.2.5 Velikostna izključitvena kromatografija (SEC)

Za velikostno izključitveno kromatografijo smo uporabili črpalko Hewlett-Packard 1100 (Agilent Technologies), detektor na sipanje svetlobe pri več kotih (fotometer Dawn Heleos z GaAs linearno polariziranim laserjem,  $\lambda_0 = 661\text{ nm}$ ) in Optilab rEX interferometrični refraktometer (oba detektorja Wyatt Technology Corp.). Ločba je potekala na koloni Mesopore, ki ločuje makromolekule do molske mase 25000 g/mol (Agilent Technologies), z uporabo tetrahidrofurana kot eluenta pri pretoku 1 mL/min. Koncentracije vzorcev so bile ca. 1  $\mu\text{g/mL}$ , injicirali pa smo po ca. 100  $\mu\text{L}$  vzorca. Relativne molske mase smo določili pri enakih eksperimentalnih pogojih iz SEC-krivulje, dobljene z detektorjem na lomni količnik (Wyatt Technology Corp.), le kolono smo umerili s polistirenskimi standardi.

### 3.2.6 Sorpcija dušika (BET)

Meritve adsorpcije/desorpcije dušika smo izvedli na manometričnem sorpcijskem analizatorju IMI-100 (Hiden Isochema, Inc.) pri 77 K in relativnem tlaku od  $10^{-6}$  do 1. Vzorce smo pred meritvijo prepihovali 2 h pri 40 °C. Specifične površine polimerov smo določili po metodi BET.

### 3.2.7 Helijeva piknometrija

Gostoto poroznih polimerov smo določili s helijevim piknometrom AccuPyc II 1340 (Micromeritics). Vzorce smo pred meritvijo prepihovali 2 h pri 40 °C.

### **3.2.8 Vrstični elektronski mikroskop (SEM)**

Morfolofijo poroznih vzorcev smo določali z vrstično elektronsko mikroskopijo. Na vzorce smo predhodno naprašili 6 nm zlata (Au) z napraševalcem Gatan PECS 682. Elektronsko mikroskopijo smo izvedli pri pogojih nizke pospeševalne napetosti elektronov na HR-SEM Ziess Ultra+.

### 3.3 Sinteze

#### 3.3.1 Preverjanje ortogonalnosti polimerizacij za pripravo PCL in PS

V penicilinki smo zmešali različne kombinacije spojin, ki sodelujejo pri polimerizaciji stirena in CL (Tabela 3-1), zmes 5 min prepihovali z dušikom ter pustili 20 h na 70 °C.

Tabela 3-1: Zatehte in volumni reagentov za preverjanje ortogonalnosti polimerizacij CL in S.

vzorec	V(S) (mL)	m(AIBN) (g)	V(CL) (mL)	m(DPP) (g)	V(PP) ( $\mu$ L)
O-1	1	0,02	1	0	0
O-2	1	0,02	0	0,050	0
O-3	1	0	1	0,005	56
O-4	0	0,05	1	0,005	56
O-5	1	0,02	1	0,005	56

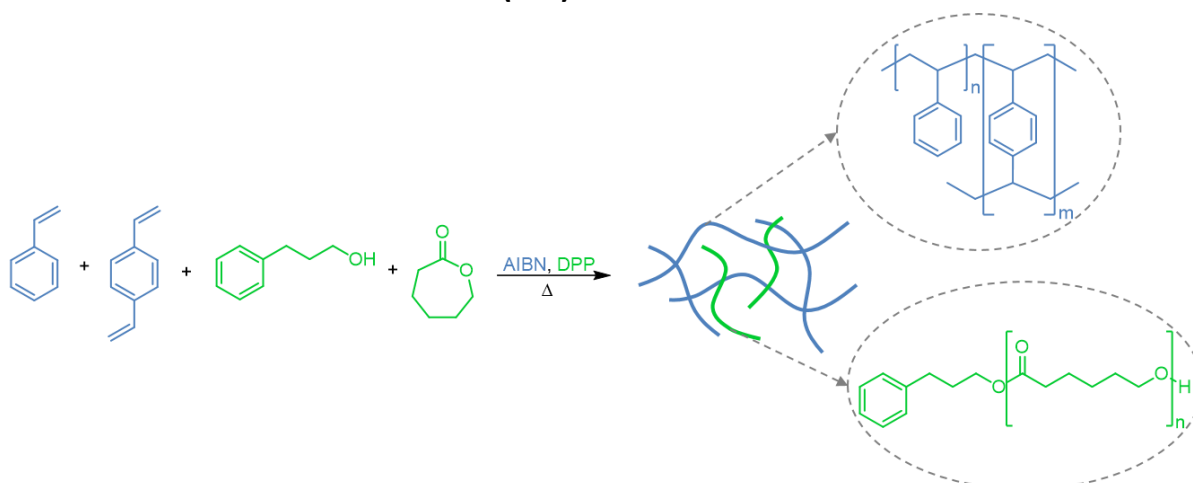
#### 3.3.2 Preučevanje kinetike polimerizacij CL in S

V penicilinko smo zatehtali ustrezno maso 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN) in difenil fosfata (DPP) ter dodali 2,06 g stirena (S), 2 mL suhega  $\epsilon$ -kaprolaktona (CL) in določen volumen 3-fenil-1-propanola (PP) (vrednosti v Tabeli 3-2). Zmes smo 5 min prepihovali z dušikom, nato pa postavili v oljno kopel na 70 °C ali 80 °C. Odjemali smo alikvote po 0 min, 30 min, 60 min in 120 min ter posneli  $^1\text{H}$  NMR-spektre.

Tabela 3-2: Zatehte in volumni reagentov za preučevanje kinetike.

vzorec	m(DPP) (g)	m(AIBN) (g)	V(PP) ( $\mu$ L)	T (°C)
K-1	0,103	0,041	112	70
K-2	0,010	0,041	112	70
K-3	0,010	0,062	112	70
K-4	0,010	0,041	112	80
K-5	0,010	0,021	112	80
K-6	0,010	0,021	28	80

### 3.3.3 Simultana sinteza *semi*-IPN (SIN) iz PCL in PS



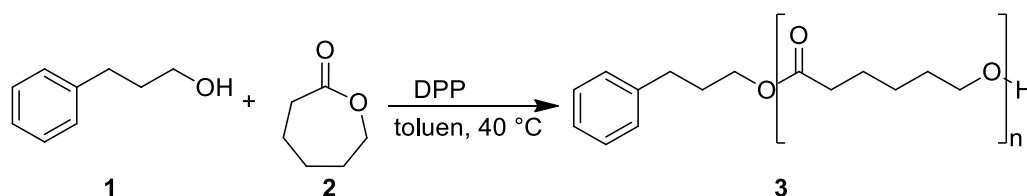
Shema 3-1: Simultana sinteza *semi*-IPN.

Zatehtali smo 5,150 g S in divinilbenzena (DVB) v ustreznem molskem razmerju (95:5, 90:10 ali 80:20) ter glede na to maso še 1 % AIBN. Dodali smo 0,5 ut.% DPP glede na maso CL ter 280  $\mu$ L PP. Po dodatku 5 mL suhega CL smo zmes 5 min prepihovali z dušikom, prenesli v polipropilensko centrifugirko, 4 min razplinjevali na ultrazvočni kopeli in polimerizirali v pečici pri 70 °C ali 80 °C približno 20 h. Količine reagentov smo spreminjali, kot je razvidno v Tabeli 3-3.

Tabela 3-3: Zatehte in volumni reagentov za *semi*-IPN.

vzorec	$m(S)$ (g)	$m(DVB)$ (g)	$m(AIBN)$ (g)	$m(DPP)$ (g)	$V(PP)$ ( $\mu$ L)	$V(CL)$ (mL)	$T$ (°C)
s-SIN-1	4,578	0,572	0,103	0,257	280	5	70
s-SIN-2	4,578	0,572	0,155	0,026	280	5	70
s-SIN-3	4,578	0,572	0,052	0,026	280	5	80
s-SIN-4	4,847	0,303	0,052	0,026	70	5	80
s-SIN-5	4,578	0,572	0,052	0,026	70	5	80
s-SIN-6	4,120	1,030	0,052	0,026	70	5	80

### 3.3.4 Sinteza PCL

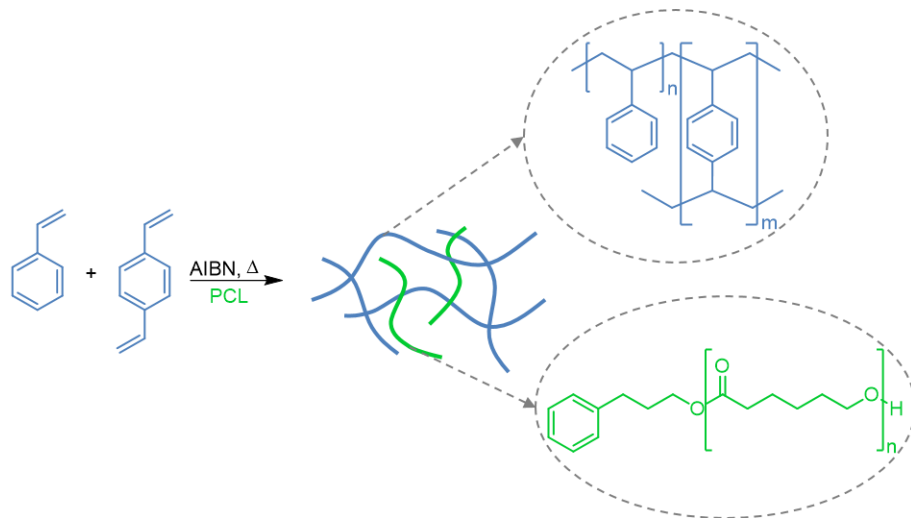


Shema 3-2: Sinteza PCL.

Polimerizacija CL je potekla z odpiranjem obroča. CL smo pred uporabo posušili s kalcijevim hidridom in vakuumsko predestilirali. Pod vakuumom smo prežarili 100 mL *Schlenk* bučko ter pod inertno atmosfero dodali 0,308 g (1,2 mmol) katalizatorja DPP, 30 mL suhega toluena, 10 mL (90,2 mmol) CL (**2**) in 560  $\mu$ L (4,1 mmol) iniciatorja PP (**1**). Ciljana teoretična molska masa PCL je bila 2500 g/mol. Reakcijsko zmes smo med mešanjem segrevali 2,5 h na 40 °C. Po končani reakciji smo topilo odparili na vakuumskem uparjalniku, polimer (**3**) pa izoborili v metanolu pri -20 °C. Produkt smo nučirali, sprali z metanolom in posušili v eksikatorju. Dobili smo 10,66 g PCL (bel prah, 100 %).

Na podoben način smo pripravili tudi PCL višje molske mase, kjer je bila ciljana teoretična molska masa 10000 g/mol. Zanj smo uporabili 140  $\mu$ L (1,0 mmol) PP in reakcijsko zmes med mešanjem segrevali 6,5 h. Dobili smo 8,26 g PCL (bel prah, 80 %).

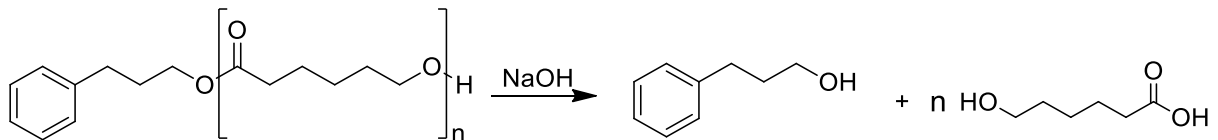
### 3.3.5 Sekvenčna sinteza *semi*-IPN iz PCL in PS



Shema 3-3: Sekvenčna sinteza *semi*-IPN.

V polipropilensko centrifugirko smo zatehtali 1,545 g predhodno pripravljenega PCL ( $M_n = 2700$  g/mol in  $M_n = 8800$  g/mol) ter enako maso S in DVB v razmerju 90:10 (1,373 g in 0,171 g) ter 0,015 g AIBN iniciatorja. Zmes smo 5 min prepilovali z dušikom, 4 min razplinjevali na ultrazvočni kopeli in nazadnje polimerizirali 20 h v pečici pri 80 °C.

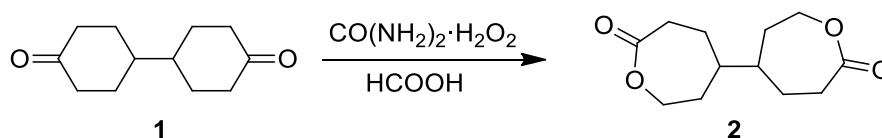
### 3.3.6 Hidroliza PCL v *semi*-IPN



Shema 3-4: Hidroliza PCL.

Hidrolizo PCL smo izvedli z namakanjem monolitnih diskov v 5 M raztopini NaOH v zmesi voda/metanol 6:4, 6 dni, pri 60 °C. Sledilo je izpiranje NaOH z namakanjem v vodi in metanolu, pred vakuumskim sušenjem pa še namakanje v samem metanolu.

### 3.3.7 Sinteza 4,4'-bioksepanil-7,7'-diona (BOD)

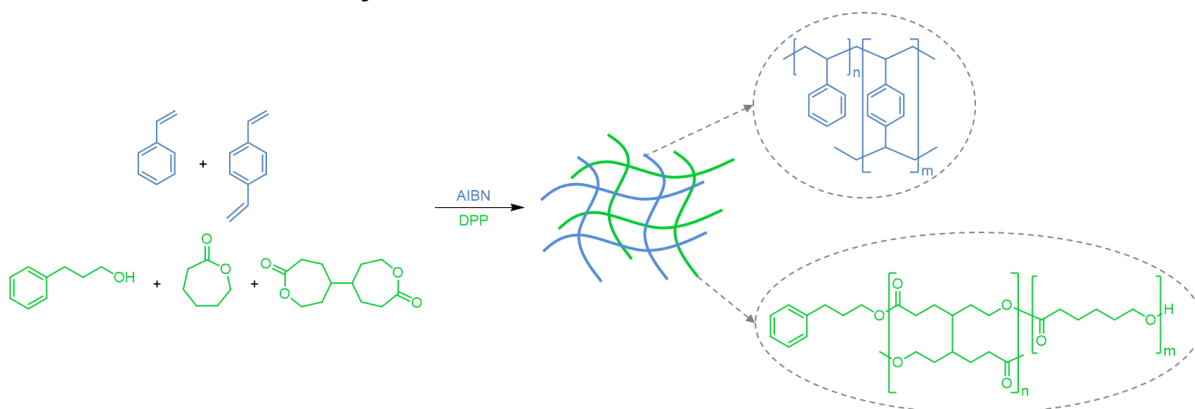


Shema 3-5: Sinteza BOD.

V bučko smo zatehtali 5,8 g (25,6 mmol) kompleksa urea-vodikov peroksid in dodali 30 mL mravljične kisline. Zmes smo mešali 2 h na sobni temperaturi, nato pa smo na ledu postopoma dodali 3,0 g (15,4 mmol) bicikloheksanona (**1**). Reakcija je potekala 4 h na sobni temperaturi, nakar smo dodali 60 mL vode. Produkt (**2**) smo ekstrahirali 4-krat s po 25 mL kloroforma, združene organske faze pa sprali 3-krat s po 50 mL nasičene raztopine NaHCO<sub>3</sub>, še enkrat s 50 mL vode ter posušili z brezvodnim MgSO<sub>4</sub>. Raztopino smo filtrirali in topilo odparili na rotavaporju. Dobili smo 2,12 g BOD (bel prah, 69 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 4,12–4,38 (m, 2H), 2,55–2,78 (m, 2H), 1,98–1,79 (m, 2H), 1,74–1,41 (m, 3H).

### 3.3.8 Simultana sinteza *full*-IPN



Shema 3-6: Simultana sinteza *full*-IPN.

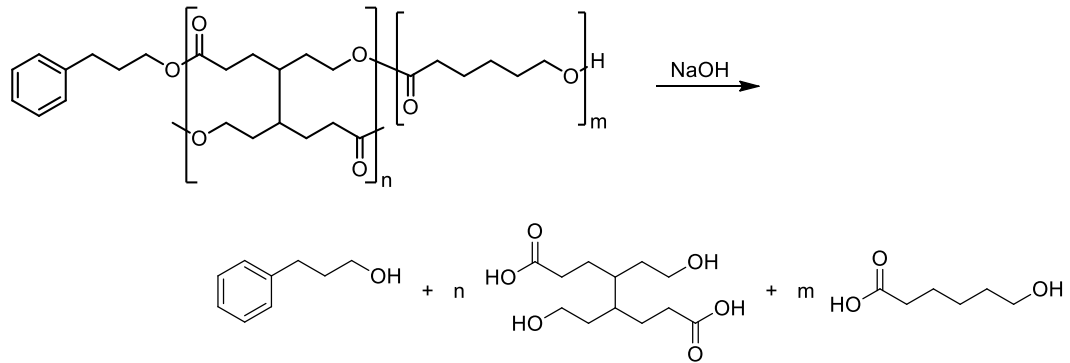
V centrifugirko smo zatehtali določeno količino BOD (vrednosti v Tabeli 3-4) in ga raztopili v S in DVB v molskem razmerju 90:10. Dodali smo 1 % AIBN glede na skupno maso S in DVB ter 0,5 % DPP glede na skupno maso CL in BOD. Po dodatku 14 μL PP in 1 mL CL smo zmes prepilovali 5 min z dušikom, 4 min razplinjevali na ultrazvočni kopeli in polimerizirali približno 20 h v pečici pri 80 °C.

Tabela 3-4: Zatehte reagentov za *full*-IPN.

vzorec	<i>m</i> (S) (g)	<i>m</i> (DVB) (g)	<i>m</i> (BOD) (g)	<i>m</i> (AIBN) (g)	<i>m</i> (DPP) (g)	<i>V</i> (CL) (mL)
f-SIN-1	0,961	0,120	0,051	0,011	0,005	1
f-SIN-2	1,000	0,126	0,102	0,011	0,006	1
f-SIN-3	1,097	0,137	0,204	0,012	0,006	1



### 3.3.9 Hidroliza zamreženega PCL iz *full*-IPN



Shema 3-7: Hidroliza zamreženega PCL.

Hidrolizo zamreženega PCL smo izvedli z namakanjem monolitnih diskov *full*-IPN v 5 M raztopini NaOH v zmesi voda/metanol 6:4, 8 dni, pri 60 °C. Sledilo je izpiranje NaOH z namakanjem v vodi in metanolu, pred vakuumskim sušenjem pa še namakanje v samem metanolu.

## 4 Rezultati in diskusija

### 4.1 Preverjanje ortogonalnosti polimerizacij za pripravo PCL in PS

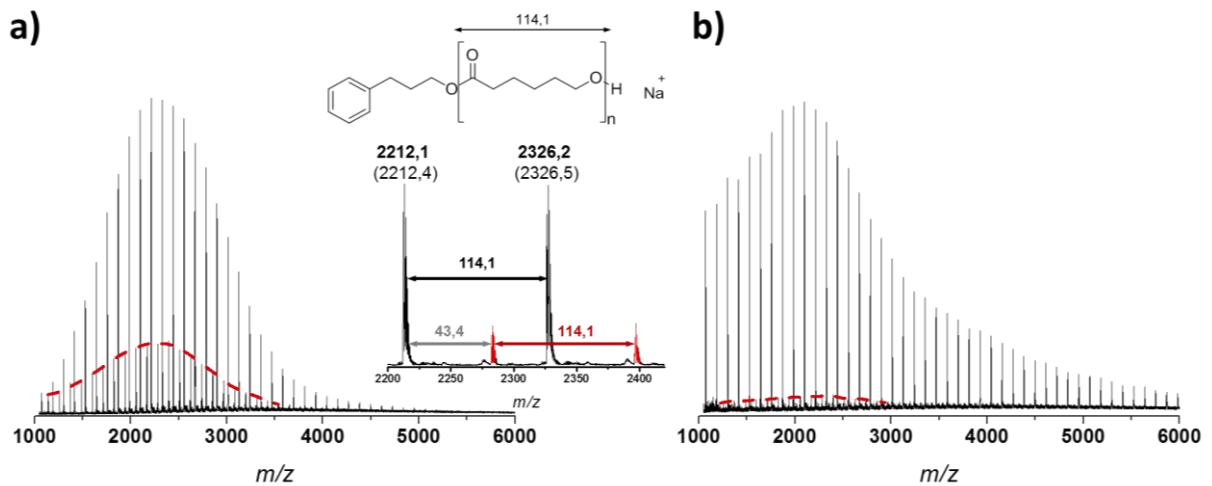
IPN je možno pripraviti iz mnogih različnih komponent. Da bi iz prepletenih mrež pripravili porozen material, je potrebno eno komponento selektivno odstraniti. Za to smo izbrali PCL alifatski poliester, ki lahko hidrolizira in tvori dobro topni razpadni produkt. Za drugo polimerno komponento, ki je kemijsko bolj obstojna, smo izbrali PS. Izbran sistem PCL in PS je že raziskan na primeru sekvenčne sinteze,<sup>13</sup> medtem ko iz SIN še niso pripravili poroznih polimerov. Da bi polimera istočasno polimerizirala, morata njuni reakciji biti ortogonalni – potekati po drugačnih mehanizmih, ki se med seboj ne motita. Izbrali smo ROP CL z organskim katalizatorjem ter prosto radikalno polimerizacijo S. Obe polimerizaciji namreč potekata pri povišanih temperaturi, iniciatorja pa v splošnem ne posegata v drugo reakcijo. Da bi to tezo potrdili, smo izvedli nekaj testov ortogonalnosti.

Spodnja Tabela 4-1 prikazuje eksperimente, v katerih smo preizkusili različne kombinacije spojin, ki sodelujejo v polimerizaciji S (modri stolpci) ter v polimerizaciji CL (zeleni stolpci).

Tabela 4-1: Eksperimenti preverjanja ortogonalnosti polimerizacij CL in S.

vzorec	S	AIBN	CL	DPP	PP	polimerizacija S	polimerizacija CL
O-1	X	X	X	/	/	X	/
O-2	X	X	/	X	/	X	-
O-3	X	/	X	X	X	/	X
O-4	/	X	X	X	X	-	X
O-5	X	X	X	X	X	X	X

V primeru vzorcev O-1 in O-2 smo preverili, ali CL oz. DPP preprečujeta polimerizacijo stirena – izkazalo se je, da PS nastane v obeh primerih, pri čemer pa CL ni polimeriziral. Da lahko tudi PCL nastane v prisotnosti S oz. AIBN, smo preverili z vzorcema O-3 in O-4. Zaradi suma interakcije AIBN oz. radikalov s (P)CL<sup>79</sup> smo nastali produkt preverili z MALDI-TOF MS. Na Sliki 4-1 vidimo, da lahko poleg glavnega polimera nastane tudi stranski produkt – PCL z drugačno začetno ali končno skupino. Pri uporabi 5 % AIBN je le-tega precej, pri 1 % AIBN pa zanemarljivo malo.



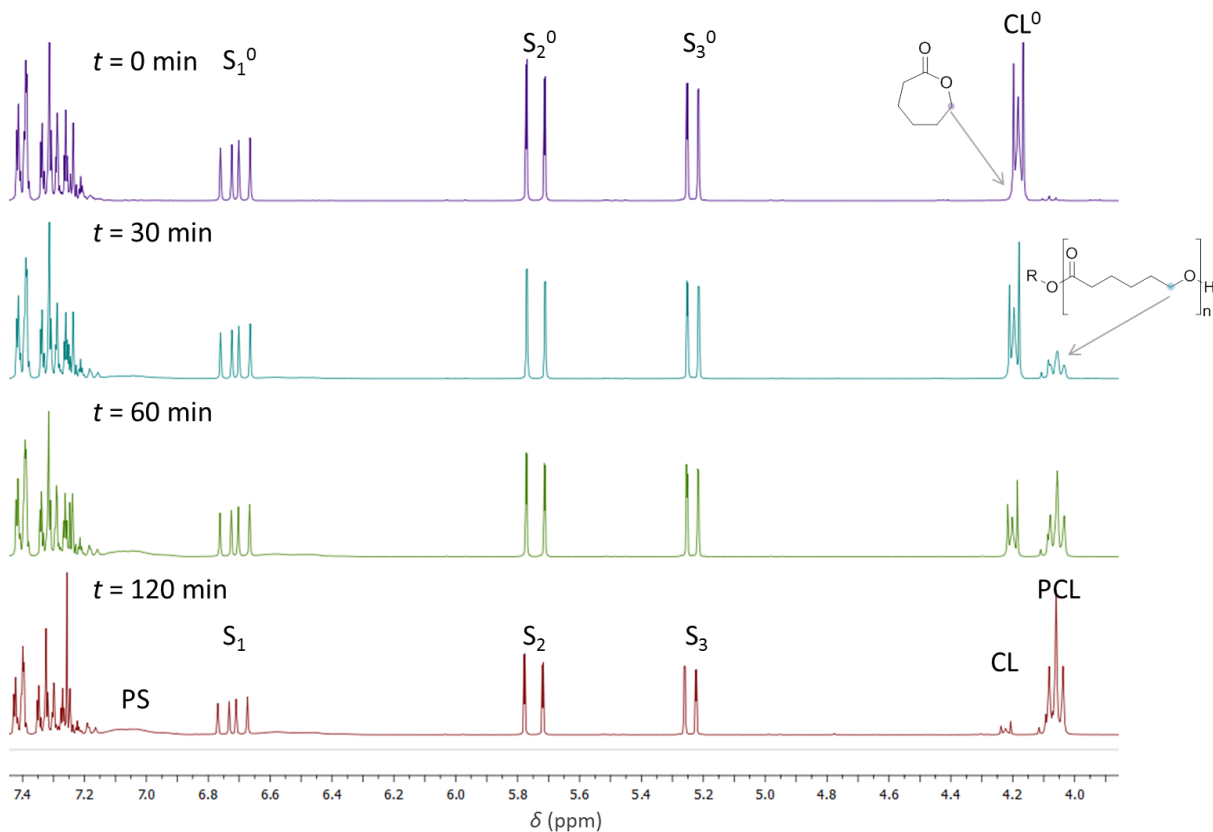
Slika 4-1: MALDI-TOF masni spekter – polimerizacija CL v prisotnosti a) 5 % AIBN, b) 1 % AIBN (vzorec O-4).

Nazadnje smo preverili popolno zmes vseh reagentov (vzorec O-5) in kot produkt dobili tako PS kot PCL. V tem primeru nismo opazili, da bi AIBN reagiral s PCL, ker najverjetneje prej reagira s stirenom. Izbrani reakciji sta tako pri željenih pogojih ortogonalni, zato smo lahko nadaljevali s pripravo IPN na simultani način.

## 4.2 Preučevanje kinetike polimerizacij CL in S

Glede na literaturo so polimerne verige v SIN bolj prepletene, kar se kaže v manjših domenah. Velikost domen pa je odvisna tudi od relativne hitrosti polimerizacij – najmanjše domene dobimo, kadar polimera nastajata istočasno.<sup>14</sup> Odločili smo se preveriti, kako simultanost reakcij po odstranitvi PCL vpliva na velikost por. V ta namen smo spremljali konverziji monomerov pri različnih temperaturah in koncentracijah z namenom, da bi našli pogoje, ki omogočajo simultani potek obeh vrst polimerizacij.

Spremljanje stopnje konverzije je v primeru zamreženih polimerov oteženo zaradi njihove netopnosti, zato smo kinetiko preučevali na sistemu z linearnima PS in PCL ter privzeli, da kot rezultat dobimo primerno oceno dejanske hitrosti v IPN. Tekom reakcije smo odvzemali alikvote in posneli NMR-spektre alikvotov. Na spodnji Sliki 4-2 vidimo, da se signal, ki pripada metilenski skupini ob estrski skupini v cikličnem monomeru (4,2 ppm) s časom zmanjšuje, temu sorazmerno pa povečuje signal metilenske skupine ob estrski skupini v linearnem polimeru (4,1 ppm).

Slika 4-2: Spremljanje kinetike polimerizacije S in CL z  $^1\text{H}$  NMR.

Iz teh dveh signalov smo izračunali konverzijo PCL po enačbi:

$$x(\text{PCL}) = \frac{A_{\text{PCL}}}{A_{\text{PCL}} + A_{\text{CL}}} \quad (4.1)$$

kjer je:

$x(\text{PCL})$  konverzija PCL

$A_{\text{PCL}}, A_{\text{CL}}$  površini signala PCL oz. CL.

Na podoben način bi iz površin signalov pri 6,3–7,2 ppm (PS, 5H) in 6,7 ( $S_1$ , 1H), 5,7 ( $S_2$ , 1H) ali 5,2 ( $S_3$ , 1H) lahko določili konverzijo PS. Ker pa v signalu PS prihaja do prekrivanja vrhov, smo konverzijo S v PS izračunali glede na začetno razmerje S in CL,  $r$ :

$$r = \frac{A_{\text{CL}}}{2A_{S_3}} \quad (4.2)$$

$$x(\text{PS}) = \frac{r^0 - r}{r^0} \quad (4.3)$$

kjer je:

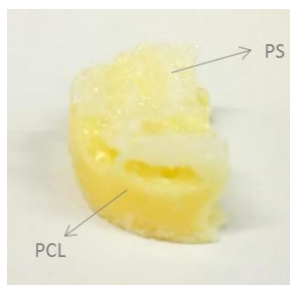
$r$  razmerje CL in S v zmesi pri času  $t$

$r^0$  razmerje CL in S v zmesi pri času  $t = 0$  min

$A_{\text{CL}}, A_{S_3}$  površini signala za CL oz. S pri času  $t$

$x(\text{PS})$  konverzija PS.

Ker sta PCL in PS termodinamsko slabo mešljiva, v reakcijski zmesi pa ni bilo prisotnega zamreževala, ki bi verige zadržalo prepletene, je v vseh primerih po določenem času prišlo do vidne fazne separacije, kot je vidno na Sliki 4-3. V takih primerih smo zaradi oteženega vzorčenja in nehomogenosti vzorcev dobili neponovljive rezultate. Iz tega razloga pri visokih konverzijah, ko je bila fazna separacija vidna, nismo več jemali alikvotov.



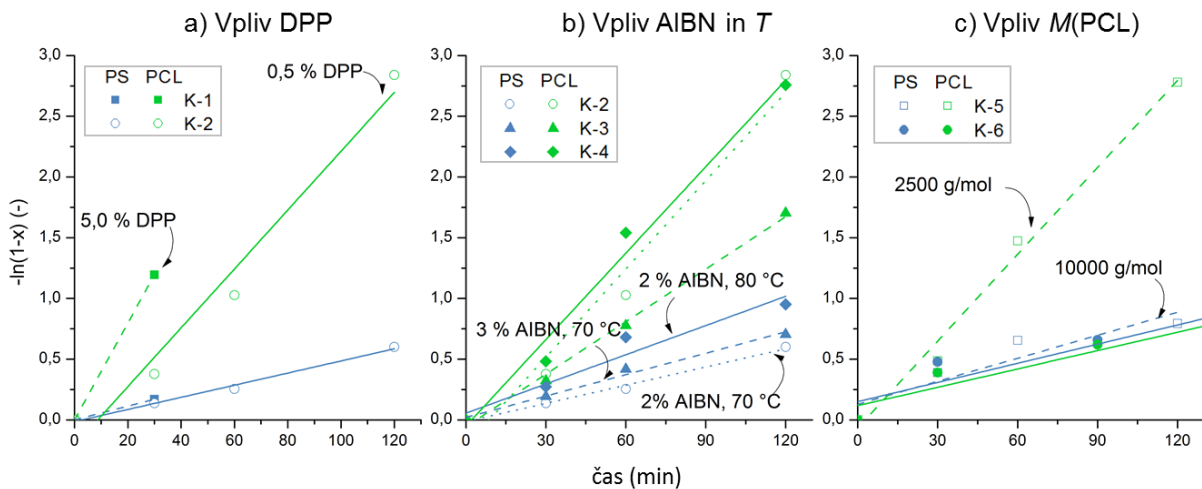
Slika 4-3: Vzorec spremljanja kinetike po enem dnevu: vidno ločena s PS bogata faza (zgoraj) in s PCL bogata faza (spodaj).

Spodaj prikazana Tabela 4-2 prikazuje sestavo vzorcev preučevanja kinetike. Pričeli smo s poskusom, pri katerem smo za polimerizacijo CL uporabili 5 ut.% katalizatorja DPP glede na CL, za polimerizacijo PS pa 2 ut.% iniciatorja AIBN glede na S pri temperaturi 70 °C (vzorec K-1). V tem primeru je CL polimeriziral bistveno hitreje kot S in se ločil, zato smo polimerizacijo CL v naslednjih vzorcih upočasnili z zmanjševanjem količine DPP in nadalje s povečanjem molske mase, kar smo dosegli z znižanjem molskega razmerja iniciatorja in monomera. Nastanek PS pa smo pospešili s poviševanjem koncentracije AIBN iniciatorja in z višanjem temperature polimerizacije.

Tabela 4-2: Vzorci za preučevanje kinetike.

vzorec	w(DPP) (%)	w(AIBN) (%)	T (°C)	M <sub>n</sub> (PCL) (g/mol)
K-1	5,0	2	70	2500
K-2	0,5	2	70	2500
K-3	0,5	3	70	2500
K-4	0,5	2	80	2500
K-5	0,5	1	80	2500
K-6	0,5	1	80	10000

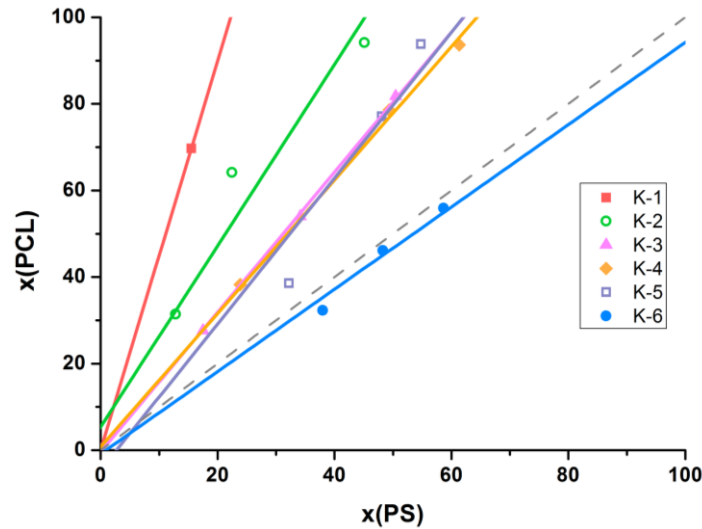
Polimerizaciji potekata po mehanizmu 1. reda, zato smo za spremljanje konverzije ( $x$ ) primerjali premice  $-\ln(1-x)$  v odvisnosti od časa, kot je prikazano na Sliki 4-4.



Slika 4-4: Hitrost polimerizacije S in CL.

V vzorcu K-1 je PCL nastal tako hitro, da je bilo možno posneti le eno točko, preden je bilo vzorčenje onemogočeno. Reakcijo smo upočasnili z zmanjšanjem količine DPP za faktor 10 (vzorec K-2, Slika 4-4 a), kar je hitrosti reakcij delno približalo. Ker pa še vedno ni šlo za simultani polimerizaciji, smo namesto upočasnitve PCL poskusili s pospešitvijo PS (Slika 4-4 b). Pri prosti radikalski polimerizaciji na kinetiko bistveno vpliva koncentracija radikalov, ki nastanejo pri razpadu iniciatorja,<sup>60</sup> kar lahko povišamo z dodatkom večje količine samega iniciatorja (vzorec K-3) ali s povišanjem temperature, kar zmanjša razpolovni čas iniciatorja (vzorec K-4).<sup>80</sup> V obeh primerih se je hitrost polimerizacije S povečala, vendar pa je višji delež AIBN iniciatorja vplival tudi na polimerizacijo CL. Poleg tega pri razpadu AIBN nastane več plinastega dušika, kar vodi v nastanek mehurčkov in razpok v vzorcu, zato smo se raje osredotočili na povišanje temperature. Vidnim mehurčkom smo se izognili z dodatnim znižanjem količine AIBN na 1 % (vzorec K-5), ki ni imel bistvenega negativnega vpliva na istočasnost reakcij. Ker je prosta radikalska polimerizacija težje obvladljiva, smo dokončno spremenili še zadnji parameter ROP – to je bila ciljna molska masa PCL, ki smo jo povečali za faktor 4, tako da smo zmanjšali molsko razmerje iniciatorja in monomera (vzorec K-6). Ta sprememba je reakcijo polimerizacije CL tako upočasnila, da je njena hitrost skoraj sovpadala s hitrostjo polimerizacije S, kar kaže podoben naklon premic na Sliki 4-4 c.

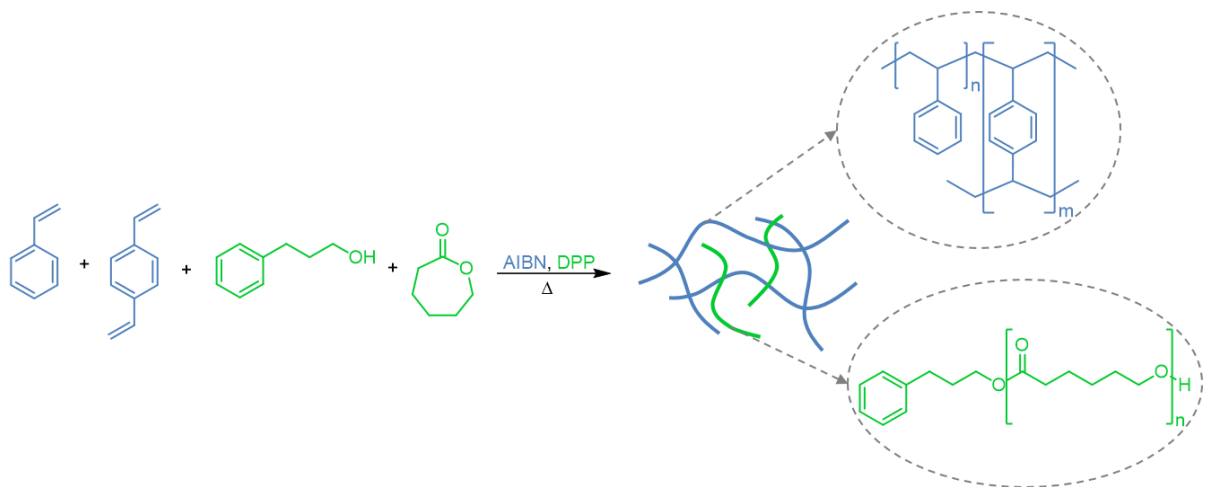
Da bi polimerizaciji potekali simultano, bi konverziji obeh monomerov morali biti ves čas enaki. Odstopanje od simultanosti prikazuje Slika 4-5, kjer je s črtkano črto označena popolnoma simultana konverzija ( $x(PCL) = x(PS)$ ). Vzorec K-1 od tega najbolj odstopa, sledi K-2, naslednji trije vzorci (K-3, 4 in 5) se bistveno ne razlikujejo, pri K-6 pa gre praktično za simultani polimerizaciji.



Slika 4-5: Graf konverzije PCL v odvisnosti od konverzije PS.

S tem smo določili reakcijske pogoje za različne načine priprave IPN: K-1 predstavlja skorajda sekvenčno sintezo z *in situ* nastankom PCL, pri K-5 gre za simultano sintezo s hitrejšim nastankom PCL, K-6 pa predstavlja simultani reakciji. S temi pogoji smo nadaljevali pripravo *semi*-IPN z zamreženim PS.

### 4.3 Simultana sinteza *semi*-IPN (SIN) iz PCL in PS

Slika 4-6: Simultana sinteza *semi*-IPN.

Ko smo potrdili, da lahko polimerizaciji CL in S potečeta hkrati brez interferenc, ter določili reakcijske pogoje, smo se lotili priprave simultanih IPN. Za začetek smo preizkusili *semi*-IPN, kjer gre za preplet linearnega PCL in zamreženega PS (Slika 4-6).

Spodnja Tabela 4-3 prikazuje vzorce *semi*-IPN, ki smo jih pripravili. Da bi preverili vpliv simultanosti reakcij na nastanek por, smo pripravili vzorec, kjer PCL v reakcijski zmesi nastane takoj (s-SIN-1; kinetika K-1), dva vzorca s hitrejšo polimerizacijo PCL (s-SIN-2; kinetika K-3 ter s-SIN-3; kinetika K-5), ter serijo vzorcev s simultanim nastankom obeh polimerov (s-SIN-4, 5 in 6; kinetika K-6).

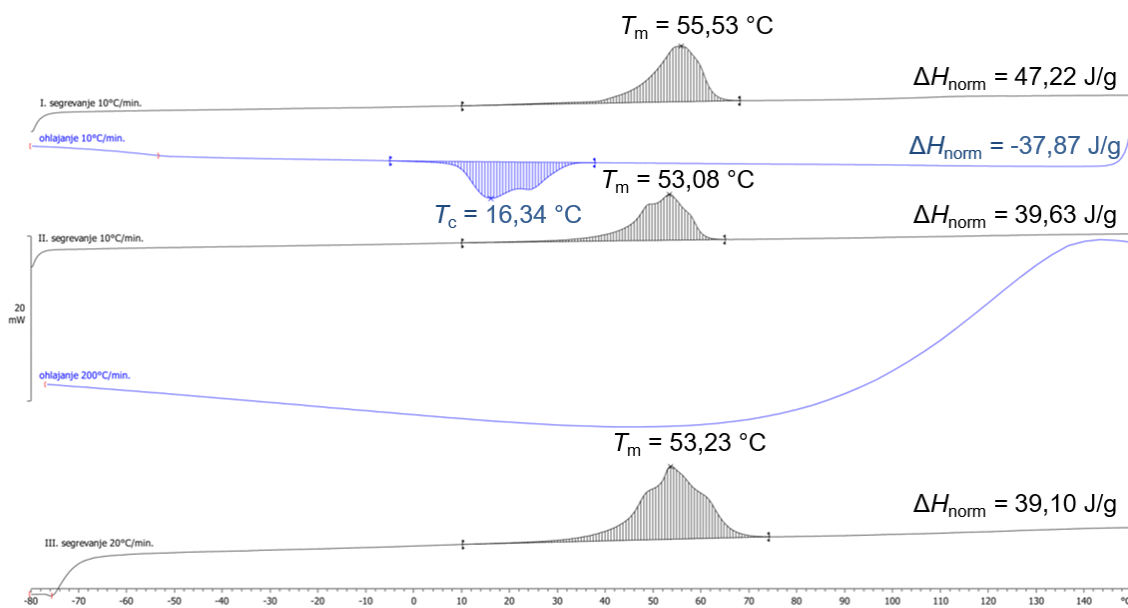
Tabela 4-3: Vzorci *semi*-IPN, pripravljene na simultani način.

vzorec	$M_n(\text{PCL})$ (g/mol)	$w(\text{DVB})$ (%)	$w(\text{DPP})$ (%)	$w(\text{AIBN})$ (%)	$T$ (°C)
s-SIN-1	2500	10	5,0	2	70
s-SIN-2	2500	10	0,5	3	70
s-SIN-3	2500	10	0,5	1	80
s-SIN-4	10000	5	0,5	1	80
s-SIN-5	10000	10	0,5	1	80
s-SIN-6	10000	20	0,5	1	80

Dobili smo homogene polimerne kolone, ki smo jih razrezali na diske (Slika 4-7, levo). Vzorec s-SIN-2 je vseboval vidne mehurčke (Slika 4-7, desno), zato smo ga izločili iz nadaljnjih eksperimentov.

Slika 4-7: Primerjava reprezentativnega vzorca *semi*-IPN (s-SIN-3, levo) in vzorca z vidnimi mehurčki (s-SIN-2, desno).

Vzorke smo analizirali z DSC; tipičen termogram prikazuje Slika 4-8. V termogramu temperaturi steklastega prehoda ( $T_g$ ) PCL in PS nista opazni, čeprav bi pričakovali njuni vrednosti med  $-60\text{ °C}$  (PCL) in  $110\text{ °C}$  (zamrežen PS). Vidimo pa, da PCL kristalizira kljub prepletenosti v PS-mreži.

Slika 4-8: Reprezentativen DSC-termogram *semi*-IPN (vzorec s-SIN-3).

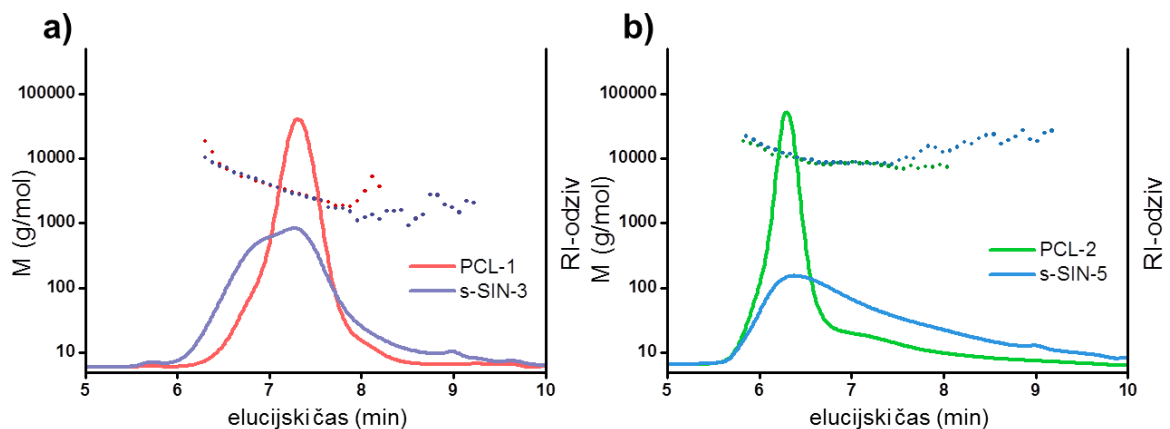


### 4.3.1 PCL v *semi*-IPN

Za podrobnejši vpogled v PCL, ki nastane v *semi*-IPN, smo izkoristili njegovo topnost ter naredili ekstrakcijo v kloroform in topilo odstranili. Analizirali smo ga s SEC-MALS, da smo določili absolutno utežno povprečje molskih mas. Ker je disperznost molske mase, določena s SEC-MALS, praviloma nižja od dejanske, smo kolono umerili še s polistirenskimi standardi in določili relativna povprečja molskih mas in disperznost molske mase PCL ( $M_w/M_n$ ) (Tabela 4-4). Vrednosti utežnih povprečij molskih mas se dobro ujemajo s teoretičnimi – 2500 g/mol in 10000 g/mol. Opazno je, da ima PCL, ki nastane v IPN, bistveno širšo porazdelitev molskih mas kot PCL, pripravljen v topilu (Slika 4-9). Večjo disperznost molske mase pripisujemo predvsem transesterifikaciji, ki poteče pri visoki temperaturi polimerizacije in visokih stopnjah konverzije.

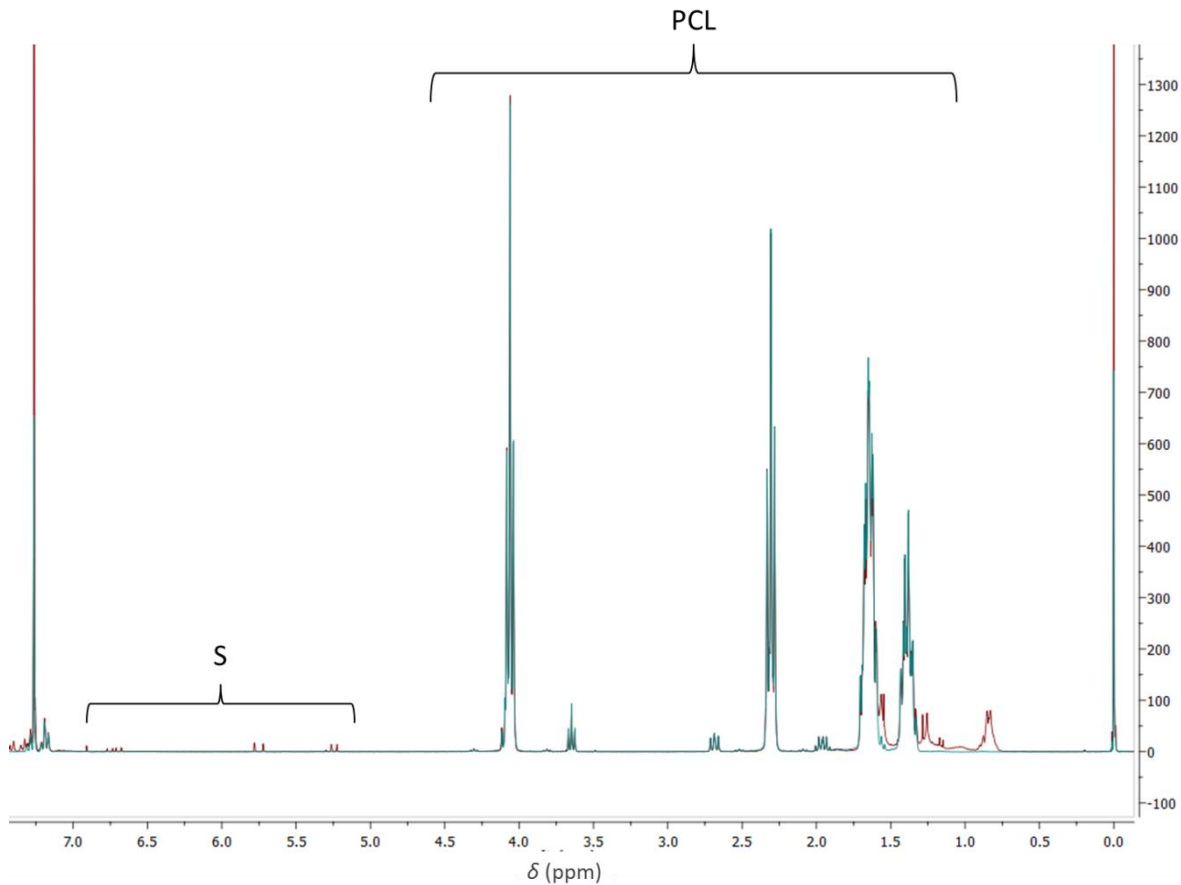
Tabela 4-4: Rezultati SEC-analiz v topilu pripravljenih PCL in ekstrahiranih PCL.

vzorec	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$
PCL-1	3200	1,3
PCL-2	11000	1,3
PCL <sub>s</sub> -SIN-3	3600	2,4
PCL <sub>s</sub> -SIN-5	14400	3,9



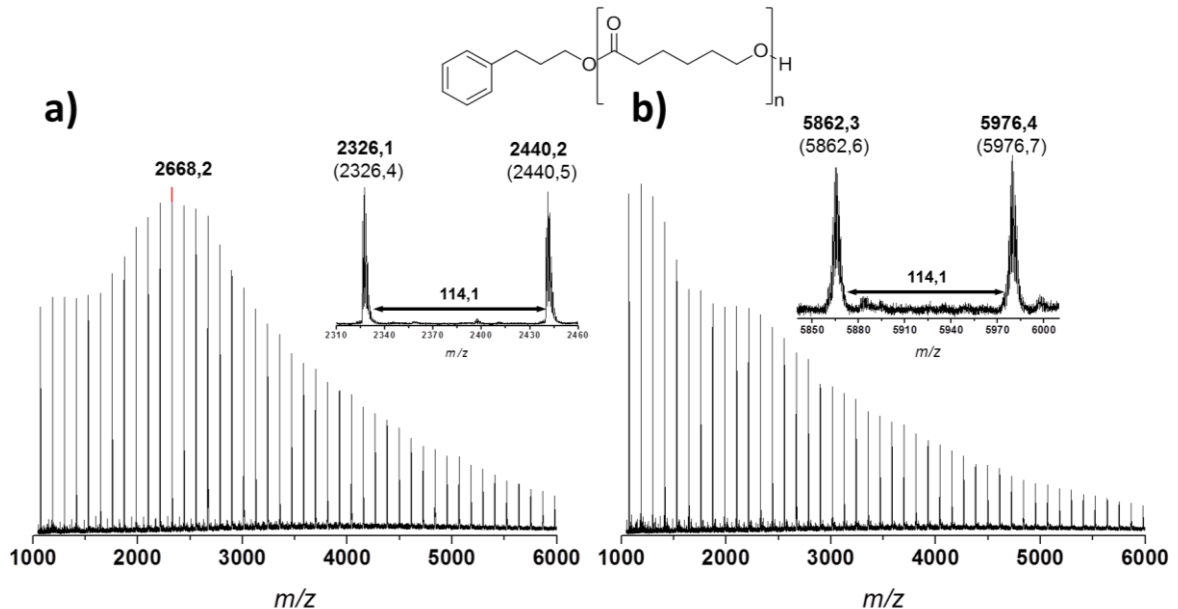
Slika 4-9: RI-kromatogrami in molska masa kot funkcija elucijskega volumna mase za PCL, sintetiziran v topilu, in PCL, ekstrahiran iz *semi*-IPN; a) ciljana molska masa: 2500 g/mol, b) ciljana molska masa: 10000 g/mol.

Ekstrakt vzorca s-SIN-3 (PCL  $M_n = 2500$  g/mol) smo analizirali tudi z  $^1\text{H}$  NMR (Slika 4-10, rdeč spekter), ki kaže le malo odstopanja od čistega PCL (moder spekter). Vidimo, da je sam PCL enak, kar potrjuje ortogonalnost reakcij. NMR-spekter kaže tudi prisotnost stirena v tem vzorcu, kar pripisujemo nepopolni konverziji radikalne polimerizacije, ter produkte razpada AIBN<sup>81</sup> in nečistoče kot posledica ekstrakcije.



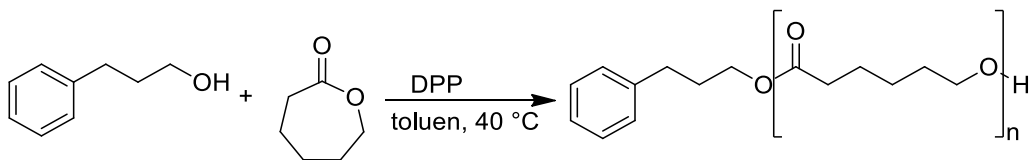
Slika 4-10: Prekrita  $^1\text{H}$  NMR-spektra PCL, ekstrahiranega iz *semi*-IPN (rdeči graf), in PCL-1, sintetiziranega v topilu (modri graf).

Posneli smo tudi MALDI-TOF masne spektre ekstraktov simultanih *semi*-IPN (Slika 4-11), ki prav tako potrjujejo nastanek pravega produkta. MALDI-TOF masna spektra pokažeta, da v obeh primerih nastane PCL, iniciiran s 3-fenil-1-propanolom. V primeru ciljne molske mase 10000 g/mol pa je vidna tudi porazdelitev z manjšo intenziteto zaradi delne iniciacije/degradacije z vodo. Zaradi širokih disperznosti molskih mas ekstrahiranih PCL z MALDI-TOF-MS-analizo nismo mogli oceniti njihovih povprečij molskih mas.



Slika 4-11: MALDI-TOF masna spektra PCL, ekstrahiranih iz *semi*-IPN; a) PCL molske mase 2500 g/mol (vzorec s-SIN-3), b) PCL molske mase 10000 g/mol (vzorec s-SIN-5).

#### 4.4 Sinteza PCL



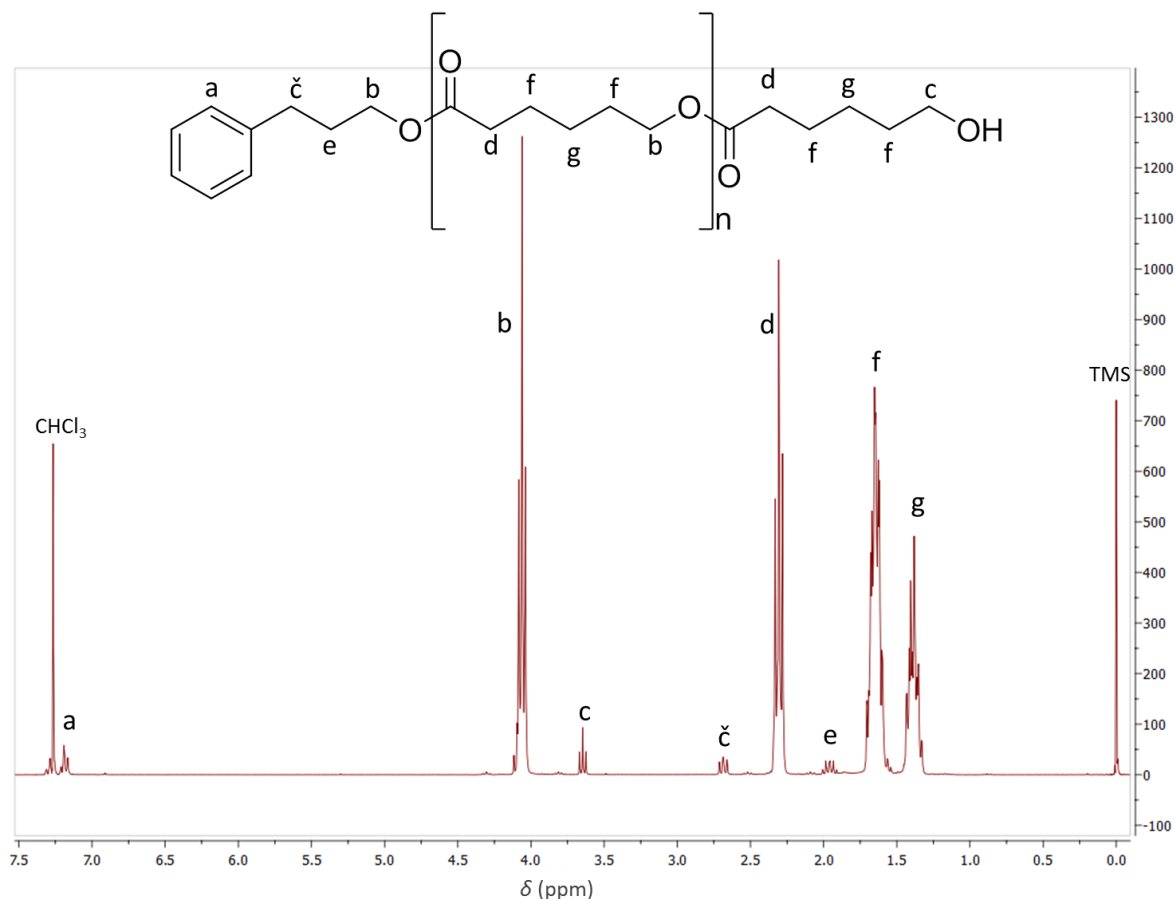
Shema 4-1: Sinteza PCL.

Da bi preverili tezo, da s simultano sintezo PS in PCL dobimo, po nadaljnji obdelavi sintetiziranih *semi*-IPN, porozni material z manjšimi porami, smo za primerjavo pripravili tudi *semi*-IPN po sekvenčnem postopku sinteze. Pri sekvenčnem postopku sinteze pripravimo enega od polimerov ločeno, ga najprej očistimo in ga nato raztopimo oziroma nabreknemo v drugem monomeru, ki ga nato polimeriziramo. To pomeni, da bi lahko: i) najprej pripravili zamrežen PS in ga nabrekli v CL, ii) pripravili PCL in ga raztopili v S. Osredotočili smo se na pripravo PCL, saj omogoča več kontrole – sintetiziramo lahko polimer željene molske mase, s tem pa tudi preizkusimo vpliv molske mase na nastanek *semi*-IPN. Poleg tega smo s preučevanjem reakcijske kinetike ugotovili, da pri izbranih eksperimentalnih pogojih PCL vedno polimerizira hitreje kot PS, kar omogoča boljše primerljivost rezultatov.

Zaradi dobre kontrole nad molsko maso PCL, ki je sintetiziran z ROP, smo se odločili za to vrsto polimerizacije CL, kot katalizator pa smo izbrali šibko organsko kislino DPP, ki preprečuje stranske reakcije.<sup>69</sup> Pripravili smo dva vzorca PCL s ciljno molsko maso

2500 g/mol (PCL-1) in 10000 g/mol (PCL-2). Oba PCL sta pri sobni temperaturi v trdnem stanju ter sta dobro topna v različnih topilih, vključno v stiren monomeru, kar pomeni, da je sekvenčna sinteza IPN mogoča.

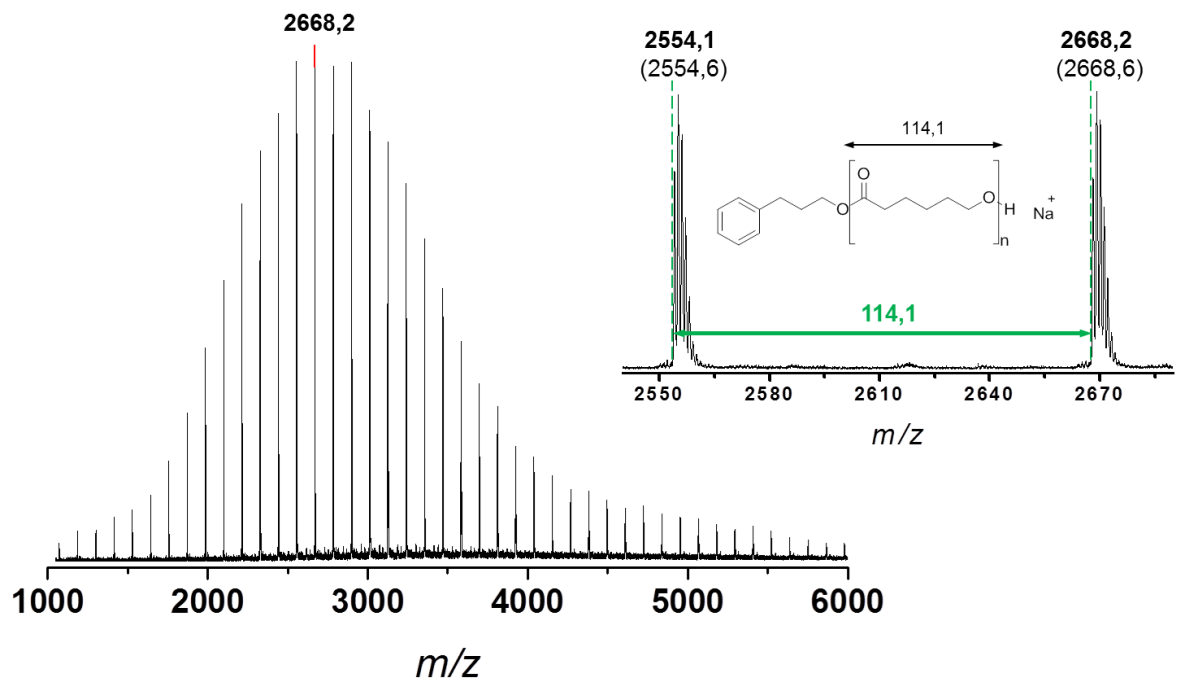
Po predhodno opisanem postopku smo dobili PCL v obliki belega prahu, z izkoristkom 100 % (PCL-1) oz. 80 % (PCL-2). Analiza z  $^1\text{H}$  NMR (Slika 4-12) v obeh primerih kaže, da gre za pravo spojino brez prisotnih nečistoč.



Slika 4-12:  $^1\text{H}$  NMR-spekter PCL.

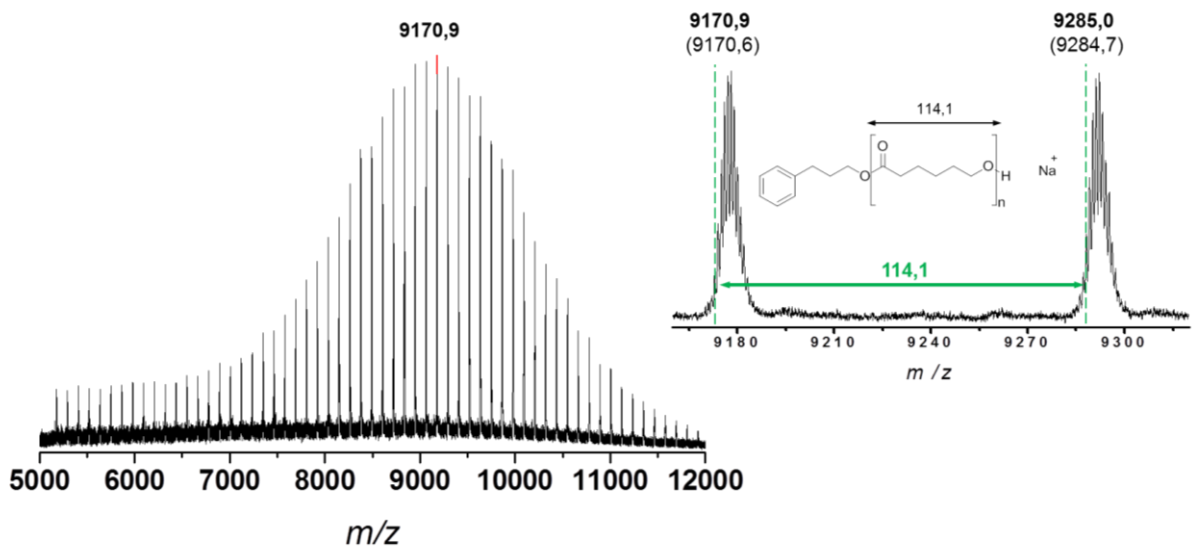
Relativno razmerje integralov protonov končnih skupin (c) in ponavljajočih enot v verigi (b) je približno 1:23 v primeru PCL-1, kar pomeni, da ima PCL v povprečju 23 ponavljajočih enot in številčno povprečje molske mase ( $M_n$ ) 2800 g/mol. Razmerje integralov c:b v primeru PCL-2 je 1:75, kar kaže na številčno povprečje molske mase 8700 g/mol.

Na Sliki 4-13 je prikazan MALDI-TOF masni spekter PCL-1, kjer vidimo ozko porazdelitev mas tega polimera z apeksom pri 2668 g/mol, kar se dobro ujema s teoretično  $M_n$  vrednostjo in  $M_n$ , izračunano iz NMR-spektra. Da je iniciacija polimerizacije CL potekla s PP, dokazujejo vrednosti mas signalov v masnem spektru, ki se ujemajo z izračunanimi (mase, navedene v oklepajih na Sliki 4-13).



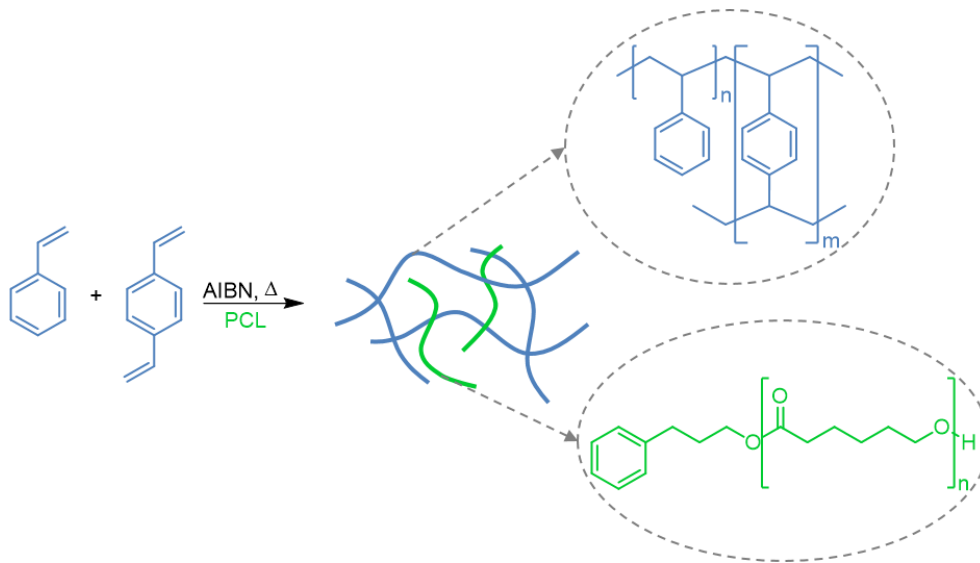
Slika 4-13: MALDI-TOF masni spekter PCL-1.

Podobno lahko zaključimo iz masnega spektra PCL-2 na Sliki 4-14. Mase signalov so v tem primeru višje, z apeksom pri 9200 g/mol, vrednost, ki se ujema z  $M_n$ , izračunano iz NMR-spektra tega vzorca.  $M_n$  vrednost je očitno nekoliko nižja od ciljne teoretične vrednosti (10000 g/mol), kar je lahko posledica napake pri odmerjanju zelo majhne količine PP in/ali delne iniciacije CL z vodo.



Slika 4-14: MALDI-TOF masni spekter PCL-2.

#### 4.5 Sekvenčna sinteza *semi*-IPN iz PCL in PS



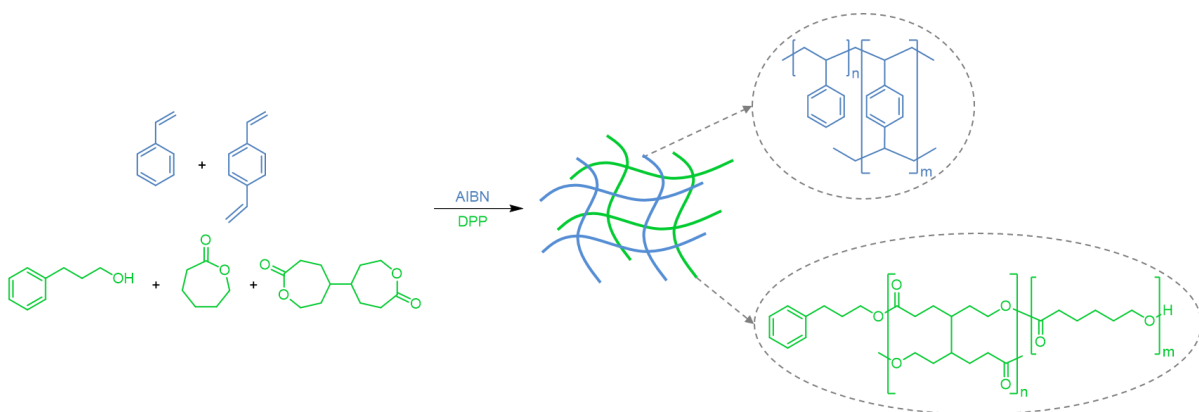
Slika 4-15: Sekvenčna sinteza *semi*-IPN.

Da bi potrdili, ali simultanost sinteze *semi*-IPN omogoča pripravo bolj poroznih polimerov, smo za primerjavo pripravili tudi vzorce na sekvenčni način. Sekvenčne *semi*-IPN smo pripravili tako, da smo sintetiziran PCL z  $M_n = 2800$  g/mol oziroma  $M_n = 8700$  g/mol vmešali v zmes S in DVB z iniciatorjem pod pogoji, ki smo jih določili pri preučevanju kinetike (Tabela 4-5). Dobljena monolita se na izgled nista bistveno razlikovala od simultano pripravljenih monolitov.

Tabela 4-5: Vzorci sekvenčno pripravljenih *semi*-IPN.

vzorec	$M_n(\text{PCL})$ (g/mol)	$w(\text{DVB})$ (%)	$w(\text{AIBN})$ (%)	$T$ (°C)
s-SEQ-1	2800	10	1	80
s-SEQ-2	8700	10	1	80

#### 4.6 Simultana sinteza *full*-IPN



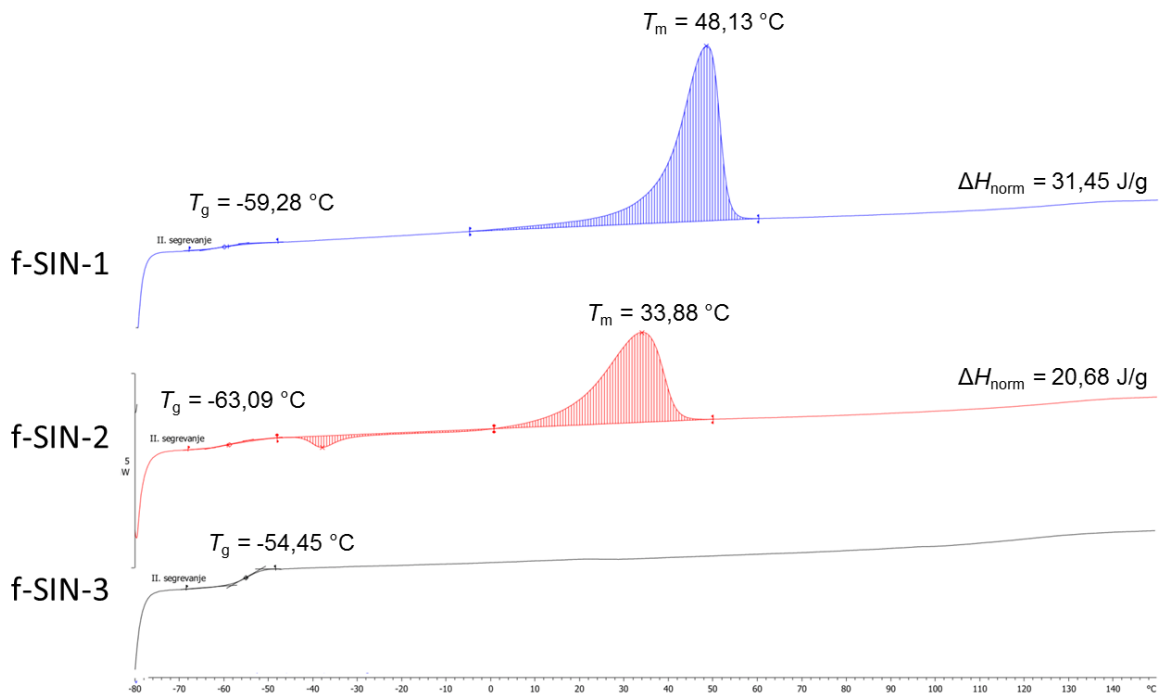
Slika 4-16: Simultana sinteza *full*-IPN.

S pogoji, ki smo jih določili pri preučevanju kinetike na linearnem sistemu, smo sintezo nadaljevali s *full*-IPN. Pripravili smo vzorce, pri katerih smo spreminjali stopnjo zamreženosti PCL, medtem ko je bila zamreženost PS 10 % (Tabela 4-6).

Tabela 4-6: Vzorci *full*-IPN.

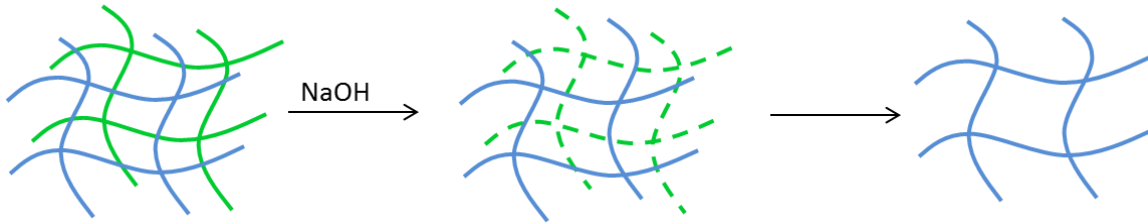
vzorec	w(DVB) (%)	w(BOD) (%)	w(AIBN) (%)	w(DPP) (%)	T (°C)
f-SIN-1	10	5	1	0,5	80
f-SIN-2	10	10	1	0,5	80
f-SIN-3	10	20	1	0,5	80

Vzorci *full*-IPN se na videz niso bistveno razlikovali od *semi*-IPN in tudi ne med seboj. Analizirali smo jih z DSC in primerjali obnašanje med segrevanjem (Slika 4-17). Za PS ni videti izrazitega  $T_g$ , podobno kot v primeru *semi*-IPN; je pa možno določiti  $T_g$  zamreženega PCL, ki se giba okoli  $-60$  °C. Vidimo tudi, da lahko PCL kljub zamreženosti kristalizira, vendar se delež kristaliničnosti manjša z večanjem stopnje zamreženja, hkrati pa se niža tudi temperatura tališča ( $T_m$ ). Pri 20 % zamreženju PCL le-ta ne kristalizira.



Slika 4-17: DSC-termogrami drugega segrevanja *full*-IPN.

#### 4.7 Priprava poroznih monolitov iz *semi-* in *full-*IPN



Slika 4-18: Priprava poroznega polimera iz IPN.

Za pripravo poroznih polimerov je potrebno eno komponento IPN odstraniti. V primeru *semi-*IPN kot prekursorjev, ki vsebujejo linearni polimer (PCL), bi le-tega lahko odstranili z ekstrakcijo. Ekstrakcijo PCL iz *semi-*IPN smo preučevali pri sestavi vzorcev (4.3.1), kjer smo opazili, da prihaja pri uporabi dobrega topila za PCL, kot je npr. kloroform, do močnega nabrekanja in razpadanja samega PS-ogrodja (Slika 4-19). S topilom, v katerem PS manj nabreka, kot je npr. aceton, pa je bilo veliko težje odstraniti ves PCL iz monolita.



Slika 4-19: Vzorec *semi-*IPN po ekstrakciji PCL.

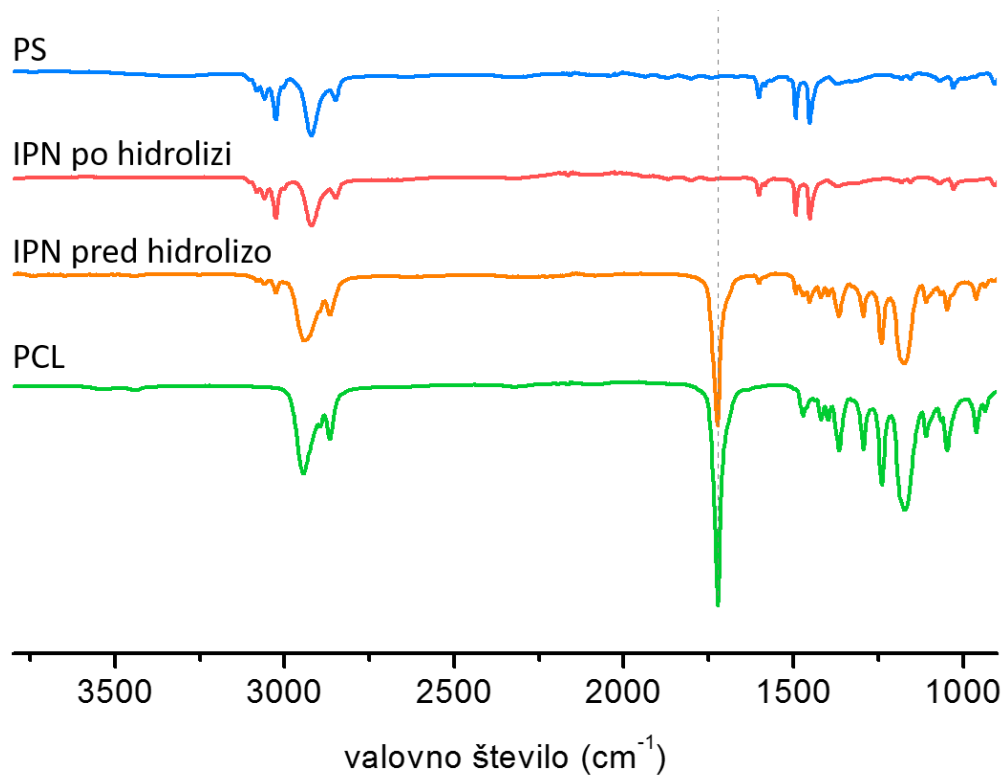
Da ne bi porušili porozne strukture, smo se ekstrakciji izognili ter izkoristili razgradljivost estrskih vezi v PCL<sup>70</sup> in kemijsko stabilnost poli(*S-ko*-DVB) ogrodja (Slika 4-18). Razgradnja PCL je možna tudi v primeru zamreženega PCL, zato smo na enak način pripravili porozna PS-ogrodja iz *full-*IPN. Za razgradnjo (zamreženega) PCL smo uporabili 5 M NaOH v zmesi voda/metanol 60:40, pri povišani temperaturi (60 °C).

Po 5 dneh (*semi-*IPN) oz. po 8 dneh (*full-*IPN) segrevanja monolitov v bazični raztopini smo jih temeljito sprali z vodo in metanolom, da smo odstranili ves NaOH in produkte hidrolize PCL. Vzorce smo namočili v metanol, jih nato osušili in posušili pod vakuumom do suhega.

Očiščene in posušene vzorce smo zatehtali in okarakterizirali (Tabela 4-7). Ker so IPN sestavljeni iz 50 ut.% PS in 50 ut.% PCL, bi po ekstrakciji pričakovali, da bodo vzorci vsebovali 50 % prvotne mase, ki jo predstavlja zamrežen PS. Vrednosti, ki smo jih dobili, se gibajo okoli 40 %. Dodatno izgubo mase pripisujemo ekstrakciji nezreagirane stirena v metanol ali preprosto odkrušenju drobcov polimera pri rokovanju. Iz dimenzij in mase diskov smo izračunali navidezne gostote, ki se gibajo okoli 0,5 g/cm<sup>3</sup>, kar je približno polovica gostote neporoznega PS – to pomeni, da drugo polovico vzorca predstavlja pore.

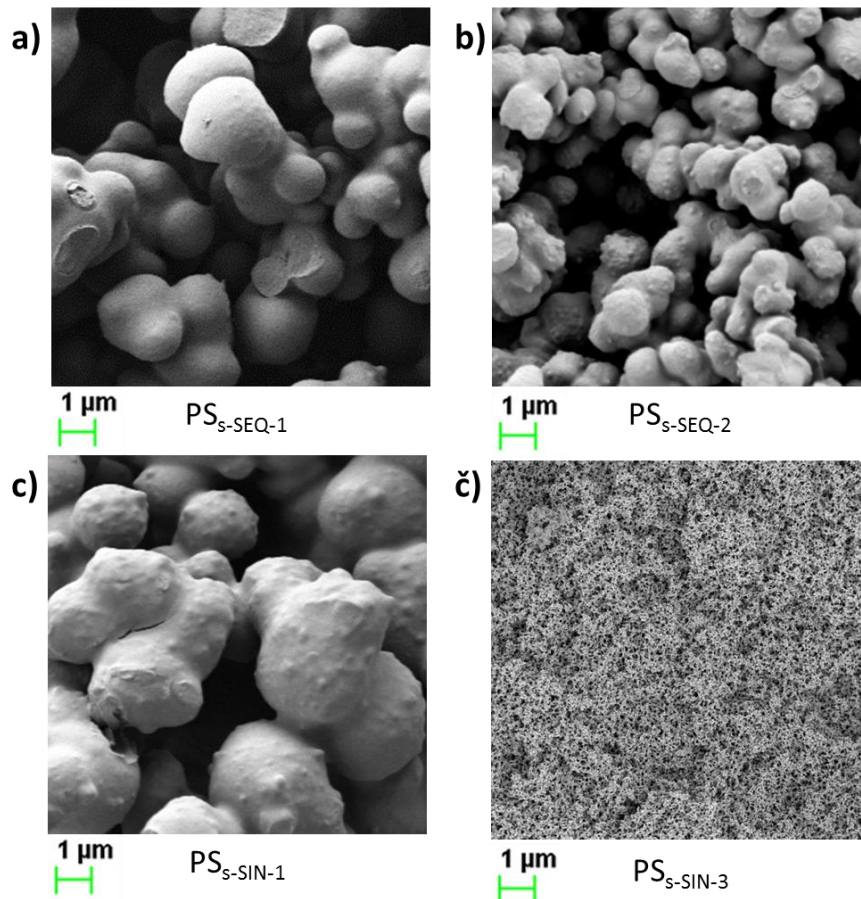


Količino prisotnega PCL smo bolj točno preverili s FTIR-spektroskopijo. FTIR-spektri vzorcev po odstranitvi PCL z razgradnjo in po čiščenju v nobenem primeru ne kažejo več traku, ki je značilen za PCL (tj. raztegovanje karbonilne skupine pri  $1720\text{ cm}^{-1}$ ). Reprezentativna FTIR-spektra vzorcev pred hidrolizo in po njej prikazuje Slika 4-20. Videli smo, da se spekter vzorca po odstranitvi PCL sklada s spektrom PS-homopolimera in tako potrdili učinkovito odstranitev PCL iz PS-ogrodja.



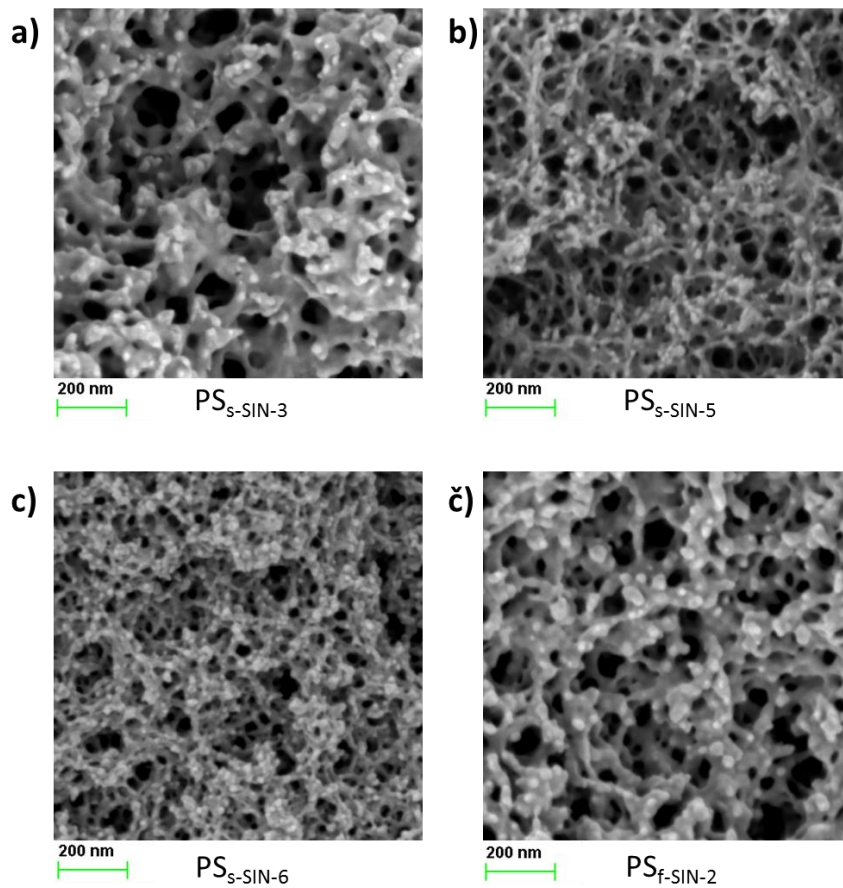
Slika 4-20: Reprezentativna FTIR-spektra IPN pred hidrolizo PCL in po njej ter primerjava s posameznima homopolimeroma.

Morfologijo očiščenih vzorcev smo si ogledali s SEM. Videti je, da gre v vseh primerih za porozne strukture z bikontinuirno fazo, vendar se morfologija PS-skeleta razlikuje glede na način priprave. Razlika med sekvenčno in simultano sintezo je lepo vidna na Sliki 4-21. Sekvenčna vzorca kažeta polimerne domene velikosti nad  $1\ \mu\text{m}$ , pri čemer so v primeru nižje molske mase PCL (Slika 4-21 a) domene nekoliko večje kot pri uporabi PCL višje molske mase (Slika 4-21 b). Za zelo podobno strukturo gre tudi v primeru  $\text{PS}_{\text{s-SIN-1}}$ , kjer je v simultanem IPN PCL polimeriziral bistveno hitreje (4-21 c) kot PS. Po odstranitvi PCL dobimo makroporozen skelet. Znatno manjše polimerne domene pa je opaziti v primeru, ko se je konverzija PCL približala konverziji PS, kot je to v primeru  $\text{PS}_{\text{s-SIN-3}}$  (Slika 4-21 č).



Slika 4-21: SEM-mikrografije *semi*-IPN pri nižji povečavi.

Vzorci, kjer sta konverziji PCL in PS sočasni, smo posneli tudi pri večji povečavi (Slika 4-22). Vzorec  $PS_{s-SIN-5}$  (Slika 4-22 b) kaže manjše pore kot  $PS_{s-SIN-3}$  (Slika 4-22 a), kar je lahko posledica boljše simultanosti ali pa višje molske mase odstranjenega PCL. Nadalje smo preverili tudi vpliv zamreženosti PS ali PCL. V vzorcu  $PS_{s-SIN-6}$  (Slika 4-22 c), ki vsebuje 20 % zamreženega PS, je videti bolj prepleteno strukturo kot v na enak način pripravljenem vzorcu z 10 % zamreženostjo PS ( $PS_{s-SIN-5}$ ). Po odstranitvi zamreženega PCL, tj. v primeru *full*-IPN (Slika 4-22 č), ni videti bistvenih razlik v morfologiji; vzorec  $PS_{f-SIN-2}$  je podoben  $PS_{s-SIN-3}$ .



Slika 4-22: SEM-mikrografije *semi*- in *full*-IPN pri višji povečavi.

Specifično površino skeletov, ki je posledica poroznosti, smo določili po BET in vrednosti zbrali v Tabeli 4-7.

Tabela 4-7: Lastnosti vzorcev *semi*-IPN po hidrolizi PCL.

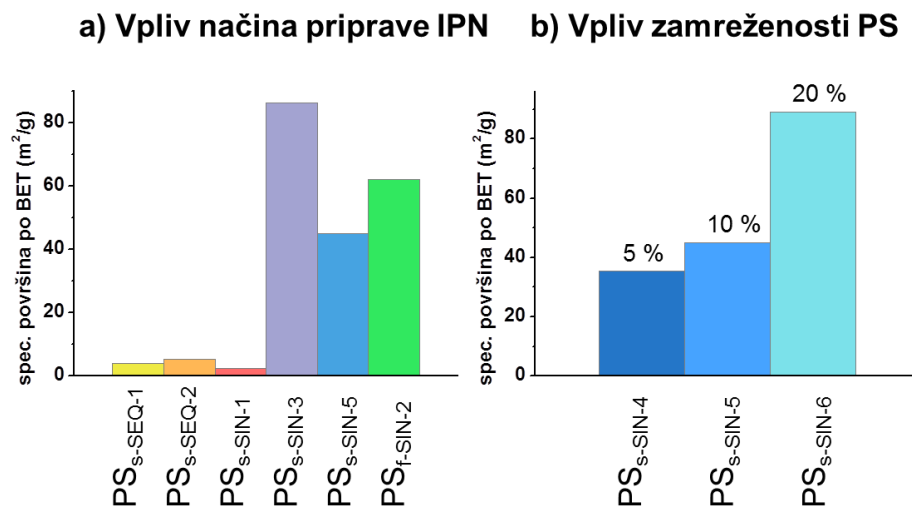
vzorec	delež prvotne mase (%)	navidezna gostota <sup>a</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	dejanska gostota <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	specifična površina po BET <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /g)
PS <sub>s</sub> -SIN-1	39	0,32	1,165	2,5 ± 0,2
PS <sub>s</sub> -SIN-3	47	0,48	1,340	86,2 ± 0,4
PS <sub>s</sub> -SIN-4	48	0,51	1,467	35,5 ± 0,1
PS <sub>s</sub> -SIN-5	54	0,54	1,030	45,0 ± 0,2
PS <sub>s</sub> -SIN-6	46	0,58	1,008	89,1 ± 0,2
PS <sub>s</sub> -SEQ-1	39	0,36	1,224	3,9 ± 0,2
PS <sub>s</sub> -SEQ-2	40	0,37	1,176	5,3 ± 0,1
PS <sub>f</sub> -SIN-2	47	0,50	1,143	62,1 ± 0,2

<sup>a</sup>Določena iz mase, višine in premera vzorca. <sup>b</sup>Določena z metodo helijeve piknometrije.

<sup>c</sup>Določena iz adsorpcijske krivulje v relativnem tlačnem območju ( $p/p_0$ ) med 0,05 in 0,3.

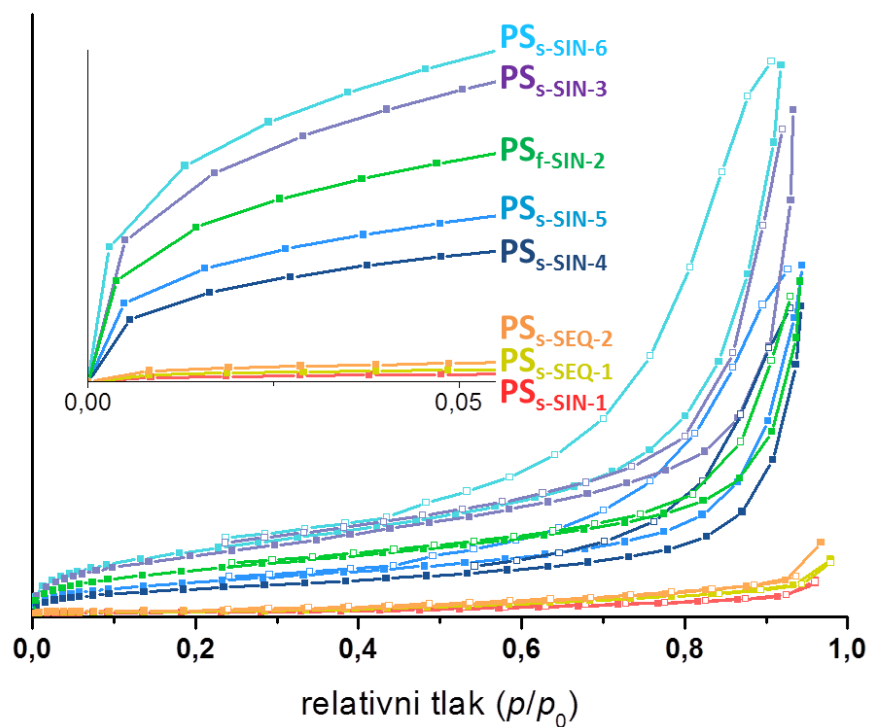
Slika 4-23 a prikazuje primerjavo BET-površin glede na način priprave IPN. Vzorca, pripravljena na sekvenčni način (PS<sub>s</sub>-SEQ-(1,2)), imata zelo nizko specifično površino. Podobno vrednost smo dobili tudi pri vzorcu, pripravljenem po simultanem načinu, ko je PCL nastal veliko hitreje kot PS (PS<sub>s</sub>-SIN-1), kar je v skladu s SEM-rezultati, ki potrjujejo, da gre v tem primeru za makroporozen PS-skelet. Bistveno večje specifične površine smo dobili z izboljšanjem sočasnosti konverzij (PS<sub>s</sub>-SIN-3). Vzorec PS<sub>s</sub>-SIN-5 je imel sicer bolj sočasni konverziji CL in S kot vzorec PS<sub>s</sub>-SIN-3, pa po BET kaže manjšo specifično površino. To pomeni, da z istočasno kinetiko polimerizacij v tem sistemu ne dobimo boljše prepletenosti oziroma da gre za vpliv več parametrov na velikost domen. Vzorca se poleg hitrosti posameznih polimerizacij razlikujeta tudi v molski masi PCL, ki je bila v primeru PS<sub>s</sub>-SIN-5 višja. Sumimo, da je manjša specifična površina PS<sub>s</sub>-SIN-5 od PS<sub>s</sub>-SIN-3 posledica slabše topnosti PS v PCL višje molske mase, zaradi česar je PS hitreje izpadel oz. je prišlo do pojava t.i. makrosinereze, medtem ko je prisotnost PCL nižje molske mase vodila do pojava mikrosinereze, katere posledica je večja specifična površina polimera.<sup>82</sup> Vzorec PS<sub>s</sub>-SIN-5 pa lahko primerjamo še s PS<sub>f</sub>-SIN-2. Vidimo, da se v primeru zamreženega PCL specifična površina PS opazno poveča.

Pri omenjenih vzorcih smo spreminjali hitrost nastanka, molsko maso in zamreženost PCL, medtem ko je PS bil v vseh primerih enak (10 % zamrežen). Na SEM vzorca PS<sub>s</sub>-SIN-6 smo videli, da s spreminjanjem stopnje zamreženosti PS pride do še bolj povezane strukture, kar poveča specifično površino in daje večje vrednosti BET (Slika 4-23 b).



Slika 4-23: Specifične površine IPN po hidrolizi PCL, določene po metodi BET.

Specifična površina dobljenega polimernega skeleta je odvisna od velikosti por, ki je očitno zelo odvisna od načina priprave IPN. Iz SEM-mikrografij vidimo, da gre v primeru sekvenčne sinteze za makroporozne polimere, velikosti manjših por pa iz samih slik ne moremo določiti. Pore v simultanih IPN smo zato določili iz adsorpcijskih izoterm (Slika 4-24). Za mikropore je značilno strmo naraščanje izoterme v območju nizkega relativnega tlaka, kar je videti pri vzorcih PS<sub>s</sub>-SIN-(3-6) in PS<sub>f</sub>-SIN-2, medtem ko pri PS<sub>s</sub>-SIN-1 in PS<sub>s</sub>-SEQ-(1,2) tega nismo opazili. Prisotnost histerezne zanke pri istih vzorcih nakazuje tudi na prisotnost mezopor.



Slika 4-24: Adsorpcijske izoterme IPN po hidrolizi.

Zbrani rezultati kažejo, da je iz IPN možno dobiti porozne polimere, njihove lastnosti pa so odvisne od načina priprave IPN. Uporaba sekvenčno pripravljenih IPN vodi do večjih por in nižjih specifičnih površin, medtem ko pri simultani sintezi IPN nastane več mikropor, kar vodi v bistveno povišanje specifične površine polimernega skeleta. Pokazali smo, da preučevanje kinetike in spreminjanje simultanosti konverzij omogoča prilagajanje deleža mikropor in s tem sintezo poroznega polimera željenih lastnosti.

## 5 Zaključki

V tem magistrskem delu smo se ukvarjali s pripravo prepletenih polimernih mrež. Le-te so vsestransko uporabne, med njihove mnoge aplikacije pa spada tudi priprava poroznih polimerov. Znano je, da dobimo s selektivno odstranitvijo ene faze sekvenčno pripravljene IPN predvsem makroporozne polimere. Za porozno ogrodje smo izbrali poli(*S-ko*-DVB), ki ga sintetiziramo s prosto radikalsko polimerizacijo, kot razgradljivo komponento pa smo izbrali linearni ali zamreženi PCL, pripravljen z ROP. IPN smo pripravili na sekvenčni in simultani način in nato odstranili PCL ter primerjali poroznosti tako pripravljenih poli(*S-ko*-DVB) skeletov.

Poudarek smo dali na simultano sintezo IPN, kjer je bistvenega pomena, da izberemo ortogonalni polimerizaciji. V ta namen smo najprej pokazali, da CL in S pri izbranih pogojih polimerizirata neodvisno. Nadalje nas je zanimal vpliv hitrosti nastajanja posameznih izbranih polimerov, zato smo z  $^1\text{H}$  NMR preučili kinetiko izbranega sistema na linearnih polimerih. Določili smo pogoje, pri katerih konverzija PCL ( $M_n = 2500$  g/mol) zaostaja za konverzijo PS, ter pogoje za sočasni konverziji PS in PCL ( $M_n = 10000$  g/mol). Privzeli smo, da bosta hitrosti ostali približno enaki tudi v primeru uporabe zamreževala, zato smo pod temi pogoji pripravili IPN. Za primerjavo smo sintetizirali tudi *semi*-IPN na sekvenčni način s predhodno pripravljenim PCL enake molske mase kot pri simultani sintezi. IPN oz. vsebujoči PCL smo preučili z DSC, SEC,  $^1\text{H}$  NMR in MALDI-TOF MS. PCL, ki nastane v *semi*-IPN, ustreza predvideni kemijski sestavi. Njegova kristaliničnost se je v vseh vzorcih ohranila, vrednosti  $T_g$  pa nismo mogli določiti. Disperznost molskih mas PCL se je v primeru simultane sinteze povečala, verjetno zaradi transesterifikacije. V *full*-IPN se je z višanjem stopnje zamreženosti PCL z BOD-zamreževalom zmanjšala njegova kristaliničnost.

V naslednji stopnji smo iz sintetiziranih IPN selektivno odstranili PCL s hidrolitsko razgradnjo v 5 M NaOH v zmesi voda/metanol 6:4, kar je vodilo do nastanka por v PS-ogrodju. Porozno morfologijo skeleta smo študirali s SEM, iz adsorpcijske krivulje pa smo določili specifično površino po BET in velikost por. Iz sekvenčno pripravljenih IPN smo dobili makroporozen material z zanemarljivo nizkim BET (do  $5$  m<sup>2</sup>/g). Podoben rezultat smo dobili tudi iz simultane *semi*-IPN, kjer je PCL nastal bistveno hitreje kot zamreženi PS. Nasprotno pa je simultana priprava IPN, kjer sta bili hitrosti polimerizacij posameznih monomerov bolj primerljivi, vodila do mezo- in mikroporznih skeletov, ki so izkazovali večje specifične površine – le-te so znašale do  $89$  m<sup>2</sup>/g. Pričakovali smo, da bosta boljša sočasnost polimerizacij ter zamreženost PCL vodila do boljše prepletenosti in posledično več mikropor. Izkazalo se je, da je odstranitev PCL ( $M_n = 2500$  g/mol), kjer ni šlo za popolnoma sočasni konverziji, dala višjo vrednost specifične površine kot vzorec s PCL ( $M_n = 10000$  g/mol), ki je nastajal enako hitro kot zamrežen PS ( $86$  m<sup>2</sup>/g v prvem in  $45$  m<sup>2</sup>/g v drugem primeru). Preverili smo tudi vpliv zamreženosti PS in prišli do pričakovanega zaključka, da se z višanjem deleža DVB poveča tudi specifična površina materiala (od  $45$  m<sup>2</sup>/g do  $89$  m<sup>2</sup>/g). Iz *full*-IPN smo dobili večjo specifično površino kot iz *semi*-IPN enake molske mase PCL ( $62$  m<sup>2</sup>/g in  $45$  m<sup>2</sup>/g) in s tem potrdili predpostavko, da zamreženost razgradljive faze vodi do nastanka manjših domen.

S tem delom smo pokazali, da lahko z načinom priprave IPN iz PCL in PS vplivamo na poroznost PS-skeleta, dobljenega s hidrolizo PCL in odstranitvijo razgradnih produktov iz IPN, kar omogoča prilagajanje velikosti por poroznega polistirenskega ogrodja.

Širok izbor možnih polimernih komponent je izziv za nadaljne študije, ki odpirajo možnosti za pripravo različnih polimernih skeletov prilagodljive poroznosti, kar obeta nove aplikacije na področju separacije in katalize.

## 6 Literatura

- (1) Alemán, J. V.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Penczek, S.; Stepto, R. F. T. Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79* (10).
- (2) *Micro- and Nano-Structured Interpenetrating Polymer Networks: From Design to Applications*; Thomas, S., Ed.; Wiley: Hoboken, 2016.
- (3) *Advances in Elastomers I*; Visakh, P. M., Thomas, S., Chandra, A. K., Mathew, A. P., Eds.; Advanced Structured Materials; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 11.
- (4) Sperling, L. H. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*; Springer US: Boston, MA, 1981.
- (5) *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; Vol. 208.
- (6) Rohman, G.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, P.; Grande, D. Poly(d,l-Lactide)/Poly(methyl Methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks: Synthesis, Characterization, and Use as Precursors to Porous Polymeric Materials. *Polymer* **2007**, *48* (24), 7017–7028.
- (7) Notario, B.; Pinto, J.; Rodriguez-Perez, M. A. Nanoporous Polymeric Materials: A New Class of Materials with Enhanced Properties. *Progress in Materials Science* **2016**, *78–79*, 93–139.
- (8) Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (7), 3959–4015.
- (9) Grande, D.; Beurroies, I.; Denoyel, R. Novel Routes to Functional (Meso)Porous Cross-Linked Polymers Using (Semi-)Interpenetrating Polymer Networks as Nanostructured Precursors. *Macromolecular Symposia* **2010**, *291–292* (1), 168–176.
- (10) Wünsch, J. R. *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*; Rapra review reports; Rapra Technology Ltd: Shawbury, Shrewsbury, 2000.
- (11) Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (12), 3484.
- (12) Shabana, H. .; Olley, R. .; Bassett, D. .; Jungnickel, B.-J. Phase Separation Induced by Crystallization in Blends of Polycaprolactone and Polystyrene: An Investigation by Etching and Electron Microscopy. *Polymer* **2000**, *41* (14), 5513–5523.
- (13) Lav, T.-X.; Carbonnier, B.; Guerrouache, M.; Grande, D. Porous Polystyrene-Based Monolithic Materials Templated by Semi-Interpenetrating Polymer Networks for Capillary Electrochromatography. *Polymer* **2010**, *51* (25), 5890–5894.
- (14) Zhou, P.; Xu, Q.; Frisch, H. L. Kinetics of Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks of Poly(dimethylsiloxane-Urethane)/Poly(methyl Methacrylate) Formation and Studies of Their Phase Morphology. *Macromolecules* **1994**, *27* (4), 938–946.
- (15) Zhang, J.; Peppas, N. A. Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic Acid)/Poly(*N*-Isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks. *Macromolecules* **2000**, *33* (1), 102–107.
- (16) Yang, J.; Winnik, M. A.; Ylitalo, D.; DeVoe, R. J. Polyurethane–Polyacrylate Interpenetrating Networks. 1. Preparation and Morphology. *Macromolecules* **1996**, *29* (22), 7047–7054.



- (17) Suthar, B.; Xiao, H. X.; Klemperer, D.; Frisch, K. C. A Review of Kinetic Studies on the Formation of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for Advanced Technologies* **1996**, 7 (4), 221–233.
- (18) Kim, S. C.; Klemperer, D.; Frisch, K. C.; Frisch, H. L. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. II. Density and Glass Transition Behavior of Polyurethane-Poly(methyl Methacrylate) and Polyurethane-Polystyrene IPN's. *Macromolecules* **1976**, 9 (2), 263–266.
- (19) Athawale, V. D.; Kolekar, S. L.; Raut, S. S. Recent Developments in Polyurethanes and Poly(acrylates) Interpenetrating Polymer Networks. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2003**, 43 (1), 1–26.
- (20) Baidak, A. A.; Liégeois, J. M.; Sperling, L. H. Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks Based on Epoxy-Acrylate Combinations. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, 35 (12), 1973–1984.
- (21) Shete, A. U.; Kloxin, C. J. One-Pot Blue-Light Triggered Tough Interpenetrating Polymeric Network (IPN) Using CuAAC and Methacrylate Reactions. *Polym. Chem.* **2017**, 8 (24), 3668–3673.
- (22) Nucleation and Growth. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Miloslav, Jiráč, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009.
- (23) Spinodal Decomposition. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Miloslav, Jiráč, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009.
- (24) Wu, X.; He, G.; Gu, S.; Hu, Z.; Yao, P. Novel Interpenetrating Polymer Network Sulfonated Poly (Phthalazinone Ether Sulfone Ketone)/Polyacrylic Acid Proton Exchange Membranes for Fuel Cell. *Journal of Membrane Science* **2007**, 295 (1–2), 80–87.
- (25) Wang, Y.; Rubner, M. Electrically Conductive Semiinterpenetrating Polymer Networks of Poly (3-Octylthiophene). *Macromolecules* **1992**, 25 (12), 3284–3290.
- (26) Zheng, B.; Li, H.; Wang, G.; Liu, K.; Wang, L.; Pan, G. Visualizing Phase Separation in Polystyrene/Polystyrene Homo-IPNs via Sulfonation. *Polymer International* **2009**, 58 (4), 343–347.
- (27) Ajithkumar, S.; Patel, N. .; Kansara, S. . Sorption and Diffusion of Organic Solvents through Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) Based on Polyurethane and Unsaturated Polyester. *European Polymer Journal* **2000**, 36 (11), 2387–2393.
- (28) Jain, N.; Kumar Sharma, P.; Banik, A.; Gupta, A.; Bhardwaj, V. Pharmaceutical and Biomedical Applications of Interpenetrating Polymer Network. *Current Drug Therapy* **2011**, 6 (4), 263–270.
- (29) Wang, J.; He, R. Formation and Evaluation of Interpenetrating Networks of Anion Exchange Membranes Based on Quaternized Chitosan and Copolymer Poly(acrylamide)/Polystyrene. *Solid State Ionics* **2015**, 278, 49–57.
- (30) Tapiero, Y.; Sánchez, J.; Rivas, B. L. Ion-Selective Interpenetrating Polymer Networks Supported inside Polypropylene Microporous Membranes for the Removal of Chromium Ions from Aqueous Media. *Polymer Bulletin* **2016**, 73 (4), 989–1013.
- (31) Feng, D.; Bai, B.; Wang, H.; Suo, Y. Novel Fabrication of PAA/PVA/Yeast Superabsorbent with Interpenetrating Polymer Network for pH-Dependent Selective Adsorption of Dyes. *Journal of Polymers and the Environment* **2017**.
- (32) Mu, M.; Yin, H.; Feng, Y. CO<sub>2</sub>-Responsive Polyacrylamide Microspheres with Interpenetrating Networks. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 497, 249–257.

- (33) Wen, P.; Wu, Z.; He, Y.; Ye, B.-C.; Han, Y.; Wang, J.; Guan, X. Microwave-Assisted Synthesis of a Semi-Interpenetrating Polymer Network Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Water Absorbency from Cotton Stalks. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4* (12), 6572–6579.
- (34) Zhan, K.; You, H.; Liu, W.; Lu, J.; Lu, P.; Dong, J. Pd Nanoparticles Encaged in Nanoporous Interpenetrating Polymer Networks: A Robust Recyclable Catalyst for Heck Reactions. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71* (7), 756–765.
- (35) Sperling, L. H.; Fay, J. J. Factors Which Affect the Glass Transition and Damping Capability of Polymers. *Polymers for Advanced Technologies* **1991**, *2* (1), 49–56.
- (36) Culin, J. Interpenetrating Polymer Network Composites Containing Polyurethanes Designed for Vibration Damping. *Polimery* **2016**, *61* (03), 159–165.
- (37) Rohman, G.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, P.; Grande, D. Poly(d,l-Lactide)/Poly(methyl Methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks: Synthesis, Characterization, and Use as Precursors to Porous Polymeric Materials. *Polymer* **2007**, *48* (24), 7017–7028.
- (38) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66* (8).
- (39) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Scarlett, B., Series Ed.; Particle Technology Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2004; Vol. 16.
- (40) Everett, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31* (4).
- (41) Mays, T. J. A New Classification of Pore Sizes. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2007; Vol. 160, pp 57–62.
- (42) *Characterization Analysis of Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2008.
- (43) Svec, F. Porous Polymer Monoliths: Amazingly Wide Variety of Techniques Enabling Their Preparation. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217* (6), 902–924.
- (44) Nikolaeva, O. A.; Patrushev, Y. V.; Sidelnikov, V. N. A Capillary Gas Chromatographic Column with a Porous Layer Based on the Divinylbenzene-Vinylimidazole Copolymer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *85* (9), 1647–1651.
- (45) Eeltink, S.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. Open-Tubular Capillary Columns with a Porous Layer of Monolithic Polymer for Highly Efficient and Fast Separations in Electrochromatography. *Electrophoresis* **2006**, *27* (21), 4249–4256.
- (46) Rogeberg, M.; Vehus, T.; Grutle, L.; Greibrokk, T.; Wilson, S. R.; Lundanes, E. Separation Optimization of Long Porous-Layer Open-Tubular Columns for Nano-LC-MS of Limited Proteomic Samples: Liquid Chromatography. *Journal of Separation Science* **2013**, *36* (17), 2838–2847.
- (47) Ott, S.; Niessner, R.; Seidel, M. Preparation of Epoxy-Based Macroporous Monolithic Columns for the Fast and Efficient Immunofiltration of Staphylococcus Aureus. *Journal of Separation Science* **2011**, 2181–2192.
- (48) Tripp, J. A.; Stein, J. A.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. “Reactive Filtration”: Use of Functionalized Porous Polymer Monoliths as Scavengers in Solution-Phase Synthesis. *Organic Letters* **2000**, *2* (2), 195–198.
- (49) Kaur, P.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges. *ACS Catalysis* **2011**, *1* (7), 819–835.
- (50) Bera, R.; Mondal, S.; Das, N. Nanoporous Triptycene Based Network Polyamides (TBPs) for Selective CO<sub>2</sub> Uptake. *Polymer* **2017**, *111*, 275–284.

- (51) Rabbani, M. G.; Islamoglu, T.; El-Kaderi, H. M. Benzothiazole- and Benzoxazole-Linked Porous Polymers for Carbon Dioxide Storage and Separation. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (1), 258–265.
- (52) Lee, Y.-J.; Huang, J.-M.; Kuo, S.-W.; Chang, F.-C. Low-Dielectric, Nanoporous Polyimide Films Prepared from PEO–POSS Nanoparticles. *Polymer* **2005**, *46* (23), 10056–10065.
- (53) Dou, P.; Liu, Z.; Cao, Z.; Zheng, J.; Wang, C.; Xu, X. Rapid Synthesis of Hierarchical Nanostructured Polyaniline Hydrogel for High Power Density Energy Storage Application and Three-Dimensional Multilayers Printing. *Journal of Materials Science* **2016**, *51* (9), 4274–4282.
- (54) Widmaier, J.; Sperling, L. Phase Continuity in Sequential Poly (N-Butyl Acrylate)/Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecules* **1982**, *15* (2), 625–631.
- (55) Du Prez, F.; Goethals, E. J. “Compatibilizing Effect” in Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196* (3), 903–914.
- (56) Grande, D.; Rohman, G.; Millot, M.-C. Nanoporous Networks Derived from Functional Semi-Interpenetrating Polymer Networks: Preparation and Use as Ion-Exchange Chromatographic Supports. *Polymer Bulletin* **2008**, *61* (1), 129–135.
- (57) Hu, J.; Pompe, G.; Schulze, U.; Pionteck, J. Synthesis, Electron Irradiation Modification and Characterization of Polyethylene/Poly(butyl Methacrylate-Co-Methyl Methacrylate) Interpenetrating Polymer Network. *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, *9* (10–11), 746–751.
- (58) Pionteck, J.; Hu, J.; Schulze, U. Membrane Properties of Microporous Structures Prepared from Polyethylene/Polymethacrylate IPN. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89* (7), 1976–1982.
- (59) Rohman, G.; Grande, D.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, P. Design of Porous Polymeric Materials from Interpenetrating Polymer Networks (IPNs): Poly(dl-Lactide)/Poly(methyl Methacrylate)-Based Semi-IPN Systems. *Macromolecules* **2005**, *38* (17), 7274–7285.
- (60) Cowie, J. M. G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2. ed., 3. Druck.; Nelson Thornes: Cheltenham, 2002.
- (61) Candish, E.; Wirth, H.-J.; Gooley, A. A.; Shellie, R. A.; Hilder, E. F. Characterization of Large Surface Area Polymer Monoliths and Their Utility for Rapid, Selective Solid Phase Extraction for Improved Sample Clean up. *Journal of Chromatography A* **2015**, *1410*, 9–18.
- (62) Yang, X.; Tan, L.; Xia, L.; Wood, C. D.; Tan, B. Hierarchical Porous Polystyrene Monoliths from PolyHIPE. *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36* (17), 1553–1558.
- (63) Kamrupi, I. R.; Pokhrel, B.; Kalita, A.; Boruah, M.; Dolui, S. K.; Boruah, R. Synthesis of Macroporous Polymer Particles by Suspension Polymerization Using Supercritical Carbon Dioxide as a Pressure-Adjustable Porogen. *Advances in Polymer Technology* **2012**, *31* (2), 154–162.
- (64) Howdle, S. Reversibly Collapsible Macroporous Poly(styrene-Divinylbenzene) Resins. *Polymer* **2000**, *41* (19), 7273–7277.
- (65) Santora, B. P.; Gagné, M. R.; Moloy, K. G.; Radu, N. S. Porogen and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morphology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polymerization <sup>§</sup>. *Macromolecules* **2001**, *34* (3), 658–661.
- (66) Nuyken, O.; Pask, S. Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review. *Polymers* **2013**, *5* (2), 361–403.

- (67) *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J. M., Eds.; WILEY-VCH: Weinheim, 2009.
- (68) Lecomte, P.; Jérôme, C. Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones. In *Synthetic Biodegradable Polymers*; Rieger, B., Künkel, A., Coates, G. W., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco, T. A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 245, pp 173–217.
- (69) Makiguchi, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Diphenyl Phosphate as an Efficient Cationic Organocatalyst for Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of  $\delta$ -Valerolactone and  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 1999–2005.
- (70) Jung, J. H.; Ree, M.; Kim, H. Acid- and Base-Catalyzed Hydrolyses of Aliphatic Polycarbonates and Polyesters. *Catalysis Today* **2006**, *115* (1–4), 283–287.
- (71) Chun, Y. S.; Kyung, Y. J.; Jung, H. C.; Kim, W. N. Thermal and Rheological Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) and Polystyrene Blends. *Polymer* **2000**, *41* (24), 8729–8733.
- (72) Lumelsky, Y.; Zoldan, J.; Levenberg, S.; Silverstein, M. S. Porous Polycaprolactone–Polystyrene Semi-Interpenetrating Polymer Networks Synthesized within High Internal Phase Emulsions. *Macromolecules* **2008**, *41* (4), 1469–1474.
- (73) Izunobi, J. U.; Higginbotham, C. L. Polymer Molecular Weight Analysis by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy. *Journal of Chemical Education* **2011**, *88* (8), 1098–1104.
- (74) *Electron Microscopy of Polymers*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
- (75) Montaudo, G.; Samperi, F.; Montaudo, M. S. Characterization of Synthetic Polymers by MALDI-MS. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31* (3), 277–357.
- (76) Díez-Peña, E.; Quijada-Garrido, I.; Frutos, P.; Barrales-Rienda, J. M. Thermal Properties of Cross-Linked Poly(*N*-Isopropylacrylamide) [P(*N*-iPAAm)], Poly(methacrylic Acid) [P(MAA)], Their Random Copolymers [P(*N*-iPAAm-*Co*-MAA)], and Sequential Interpenetrating Polymer Networks (IPNs). *Macromolecules* **2002**, *35* (7), 2667–2675.
- (77) Pytel, A.; Kiusalaas, J.; Sharma, I. *Mechanics of Materials*; Cengage Learning: Stamford (Conn.), 2012.
- (78) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Hubbard, A. T., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2002.
- (79) Formela, K.; Marć, M.; Namieśnik, J.; Zabiegała, B. The Estimation of Total Volatile Organic Compounds Emissions Generated from Peroxide-Cured Natural Rubber/Polycaprolactone Blends. *Microchemical Journal* **2016**, *127*, 30–35.
- (80) *Polymer Handbook, 4th Edition*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds.; Wiley: New York; Chichester, 2004.
- (81) Krstina, J.; Moad, G.; Ian Willing, R.; Danek, S. K.; Kelly, D. P.; Jones, S. L.; Solomon, D. H. Further Studies on the Thermal Decomposition of AIBN - Implications Concerning the Mechanism of Termination in Methacrylonitrile Polymerization. *European Polymer Journal* **1993**, *29* (2–3), 379–388.
- (82) Okay, O. Macroporous Copolymer Networks. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (6), 711–779.