



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Fizycznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

**POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z ODWRACALNĄ
DEZAKTYWACJĄ W MINIEMULSJI**

mgr inż. Karolina Surmacz

Promotor: **prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz**

Rzeszów, 2023

*Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi, **Panu prof. dr. hab. inż. Pawłowi Chmielarzowi** za opiekę naukową, poświęcony czas, wsparcie merytoryczne oraz wszelką pomoc okazaną podczas realizacji tej pracy.*

*Serdecznie dziękuję wszystkim **Pracownikom Katedry Chemii Fizycznej** za cenne rady, wskazówki, dyskusje naukowe oraz stworzenie wspaniałej atmosfery pracy.*

*Dziękuję Kierownikowi Szkoły Doktorskiej Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej – **dr. hab. inż. Mariuszowi Sobolakowi prof. uczelni** za okazaną życzliwość i wsparcie w najtrudniejszych chwilach.*

*Serdeczne podziękowania kieruję przede wszystkim do moich Najbliższych: **męża Michała i synka Jakuba, Rodziców, Sióstr, Teściów, Cioci Eli i Wandy oraz Przyjaciółki Renaty** za wyrozumiałość, cierpliwość i nieustające wsparcie.*

Spis treści

Cel i zakres pracy.....	7
Wykaz skrótów stosowanych w pracy	9
I. Wstęp	13
II. Część literaturowa.....	15
1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP).....	15
1.1. Metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu o obniżonym stężeniu katalizatora	16
2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w środowisku wodnym.....	19
2.1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP).....	20
2.2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z inicjatorami do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR ATRP).....	20
2.3. Elektrochemicznie kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (<i>e</i> ATRP).....	21
2.4. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą (SARA ATRP).....	22
2.5. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu kontrolowana ultradźwiękami (sono-ATRP).....	23
2.6. Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (foto-ATRP)	24
3. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji..	25
4. Czynniki redukujące pochodzenia naturalnego.....	29
4.1. Kofeina	29
4.2. Apigenina	31
4.3. Katechiny.....	32
III. Część doświadczalna	36
1. Materiały i aparatura.....	36
1.1. Wykaz odczynników stosowanych w badaniach.....	36
1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	37

2.	Metody pomiarowe.....	38
2.1.	Chromatografia żelowa (GPC).....	38
2.2.	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (spektroskopia NMR).....	38
2.3.	Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS).....	38
2.4.	Wysokosprawną chromatografią cieczową (HPLC).....	39
2.5.	Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV).....	39
2.6.	Analiza <i>foot-of-the-wave</i> (FOWA).....	39
3.	Synteza polimerów rozgałęzionych w układach dyspersyjnych.....	40
3.1.	Synteza szczotek polimerowych z rdzenia bromowanej ryboflawiny.....	40
3.2.	Synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy.....	40
4.	Synteza polimerów liniowych w roztworach kawy.....	41
4.1.	Przygotowanie ekstraktów kawowych.....	41
4.2.	Analiza ilościowa zawartości kofeiny w przygotowanych ekstraktach kawowych techniką HPLC.....	42
4.3.	Analiza ilościowa zawartości kofeiny w przygotowanych ekstraktach kawowych techniką DPV.....	42
4.4.	Synteza polimerów hydrofilowych.....	43
4.5.	Synteza polimerów hydrofobowych.....	44
5.	Synteza polimerów hydrofobowych w roztworach miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty.....	44
5.1.	Przygotowanie naparu z herbaty.....	44
5.2.	Analiza ilościowa zawartości antyoksydantów w przygotowanych naparach herbat techniką HPLC.....	45
5.3.	Analiza ilościowa zawartości kofeiny w przygotowanych naparach herbat kawowych techniką DPV.....	45
5.4.	Analiza <i>foot-of-the-wave</i> (FOWA).....	46
5.5.	Zastosowanie herbaty w syntezie ARGET ATRP w roztworze miniemulsji.....	46
5.6.	Badanie wpływu antyoksydantów na przebieg polimeryzacji.....	47
IV.	Omówienie wyników i dyskusja.....	49
1.	Synteza polimerów rozgałęzionych w roztworach miniemulsji.....	49
1.1.	Synteza szczotek polimerowych z rdzenia bromowanej ryboflawiny.....	49

1.2.	Synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy	50
2.	Synteza polimerów liniowych w roztworach kawy.....	51
2.1.	Analiza składu wybranych mieszanek kawowych	52
2.1.1.	Analiza jakościowa metodą ^1H NMR	52
2.1.2.	Analiza ilościowa.....	54
2.2.	Omówienie mechanizmu ARGET ATRP w ekstrakcie kawowym.....	56
2.2.1.	Wpływ bromku sodu na mechanizm ARGET ATRP	57
2.2.2.	Wpływ mieszanki kawowej na ATRP.....	59
2.2.3.	Wpływ stężenia ekstraktu kawowego na ATRP.....	61
2.3.	Syntezy poli(metakrylanów) w ekstrakcie kawowym.....	63
2.4.	Struktura poli(metakrylanów) w świetle badań wykonanych metodą ^1H NMR.	64
2.5.	Potwierdzenie funkcyjności końcowych grup halogenowych związków wielkocząsteczkowych	66
2.6.	Synteza poli(akrylanu <i>n</i> -butylu) w roztworze miniemulsji.....	67
3.	Synteza polimerów liniowych w roztworach herbat	69
3.1.	Analiza składu naparów herbat	69
3.1.1.	Analiza HPLC	70
3.1.2.	Analiza DPV	73
3.2.	Polimeryzacja w miniemulsji	74
3.3.	Wpływ stężenia kompleksu katalitycznego.....	81
3.4.	Polimeryzacja akrylanów i metakrylanów w roztworze miniemulsji przygotowanej z naparu czarnej herbaty	83
3.5.	Analiza <i>foot-of-the-wave</i> (FOWA) jako metoda analizy wpływu rodzaju zastosowanej herbaty do przygotowania miniemulsji na efektywność prowadzonej polimeryzacji	87
V.	Podsumowanie i wnioski.....	91
VI.	Bibliografia.....	93
VII.	Streszczenie.....	105
VIII.	Wykaz dorobku naukowego.....	107

IX. Oświadczenia współautorów prac stanowiących rozprawę doktorską oraz prac uzupełniających dysertację	111
---	-----

Cel i zakres pracy

Głównym celem rozprawy doktorskiej było zastosowanie łagodnego środowiska wodnego oraz emulsyjnego do syntezy funkcjonalnych związków wielkocząsteczkowych technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. W początkowej części pracy przedstawiono koncepcje syntez polimerów gwiaździstych oraz szczotek polimerowych z rdzenia inicjatorów pochodzenia naturalnego (na zasadzie wprowadzenia w tematykę układów dyspersyjnych). Kluczowy etap badań polegał na zastosowaniu ekstraktu kawowego, będącego źródłem antyoksydantów, jako środowiska polimeryzacji rodnikowej, w której regeneracja aktywatorów zachodzi poprzez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP). W następnej części analizowano możliwości aplikacyjne wybranych herbat w celu syntezy polimerów hydrofobowych w środowisku miniemulsji techniką ARGET ATRP.

Wskaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe w postaci rozprawy doktorskiej

- D1.** Karolina Surmacz, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarczyk: „Coffee beverage: A new strategy for the synthesis of polymethacrylates *via* ATRP”, *Molecules* 2022, 27, 840.
DOI: 10.3390/molecules27030840
Impact Factor₂₀₂₂: 4,927; Impact Factor_{5-letni}: 5,110; Liczba cytowań: 3
- D4.** Karolina Surmacz, Paweł Chmielarczyk: „Low ppm atom transfer radical polymerization in (mini)emulsion systems”, *Materials* 2020, 13, 1717.
DOI: 10.3390/ma13071717
Impact Factor₂₀₂₀: 3,623 ; Impact Factor_{5-letni}: 4,042; Liczba cytowań: 9

Wskaz prac naukowych uzupełniających rozprawę doktorską

- D2.** Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarczyk: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, *Journal of Applied Polymer Science* 2020, 137, 49275.
DOI: 10.1002/app.49275
Impact Factor₂₀₂₀: 3,125; Impact Factor_{5-letni}: 2,813; Liczba cytowań: 14
- D3.** Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Paweł Chmielarczyk: „Synthesis of sugar-based macromolecules *via* sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979.
DOI: 10.1002/pat.4921
Impact Factor₂₀₂₀: 3,665 ; Impact Factor_{5-letni}: 3,203; Liczba cytowań: 7

Wykaz skrótów stosowanych w pracy

- ARGET** – (*ang. activators regenerated by electron transfer*) regeneracja aktywatorów za pomocą przeniesienia elektronów
- AsAc** – (*ang. ascorbic acid*) kwas askorbinowy
- ATRP** – (*ang. atom transfer radical polymerization*) polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu
- BriBBR** – (*ang. α -bromoisobutyryl bromide*) bromek α -bromoizobutyrylu
- CE** – (*ang. counter electrode*) elektroda pomocnicza
- Cu^I/L** – (*ang. activator*) kompleks aktywujący
- Cu^I/L_{aq}** – (*ang. activator in aqueous phase*) kompleks aktywujący w fazie wodnej
- Cu^I/L_{org}** – (*ang. activator in organic phase*) kompleks aktywujący w fazie organicznej
- X-Cu^{II}/L** – (*ang. deactivator*) kompleks dezaktywujący
- X-Cu^{II}/L_{aq}** – (*ang. deactivator in aqueous phase*) kompleks dezaktywujący w fazie wodnej
- X-Cu^{II}/L_{org}** – (*ang. deactivator in organic phase*) kompleks dezaktywujący w fazie organicznej
- CV** – (*ang. cyclic voltammetry*) woltamperometria cykliczna
- D** – (*ang. dispersity*) dyspersyjność
- DMSO** – (*ang. dimethyl sulfoxide*) dimetylosulfotlenek
- DMF** – (*ang. dimethylformamide*) *N,N*-dimetylfornamid
- DPV** – (*ang. differential pulse voltammetry*) woltamperometria pulsowa różnicowa
- eATRP** – (*ang. electrochemically mediated ATRP*) elektrochemicznie kontrolowana ATRP
- EBiB** – (*ang. ethyl α -bromoisobutyrate*) α -bromoizomaślan etylu
- EBPA** – (*ang. ethyl α -bromophenylacetate*) α -bromofenylooctan etylu
- EC'** – (*ang. electrochemical catalytic proces*) elektrochemiczny proces katalityczny
- EGCG** – (*ang. epigallocatechin gallate*) galusan epigallokatechiny
- E_{pa}** – (*ang. anodic potential*) potencjał elektrochemiczny odpowiadający maksimum piku utleniania Cu^I/L do X-Cu^{II}/L
- E_{pc}** – (*ang. cathodic potential*) potencjał elektrochemiczny odpowiadający maksimum piku redukcji X-Cu^{II}/L do Cu^I/L
- E⁰_{Cu^{II}/Cu^I}** – (*ang. half wave potential*) potencjał półfali; $E_{Cu^{II}/Cu^I}^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$
- f_i** – (*ang. initiation efficiency*) wydajność inicjowania

foto-ATRP – (ang. *photoinduced ATRP*) fotoinicjowana ATRP

FOWA – (ang. *foot-of-the-wave*) analiza woltamperometryczna „*foot-of-the-wave*”

GCE – (ang. *glassy carbon electrode*) elektroda ze szklanego węgla

GMA – (ang. *glycidyl methacrylate*) metakrylan glicydyłu

GPC – (ang. *gel permeation chromatography*) chromatografia żelowa

HD – (ang. *hexadecane*) heksadekan

HEA – (ang. *2-hydroxyethyl acrylate*) akrylan 2-hydroksyetylu

HPLC – (ang. *high-performance liquid chromatography*) wysokosprawna chromatografia cieczowa

ICAR – (ang. *initiation for continuous activators regeneration*) inicjowanie z ciągłą regeneracją aktywatora

i – (ang. *catalytic current*) prąd katalityczny

i_p^0 – (ang. *cathodic current of reversible one-electron reduction*) wartości prądu katodowego odwracalnej jednoelektronowej redukcji katalizatora

K_{ATRP} – (ang. *ATRP equilibrium constant*) stała równowagi ATRP

k_a – (ang. *rate constant of activation*) stała szybkości aktywacji

k_{da} – (ang. *rate constant of deactivation*) stała szybkości dezaktywacji

$k_{EC'}$ – (ang. *rate constant of electrochemical catalytic process*) stała szybkości elektrochemicznego procesu katalitycznego

k_p – (ang. *rate constant of propagation*) stała szybkości propagacji

k_p^{app} – (ang. *apparent rate constant of propagation*) pozorna stała szybkości propagacji

k_t – (ang. *rate constant of termination*) stała szybkości terminacji

****M**** – (ang. *monomer*) monomer

Me₆TREN – (ang. *tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine*) tris[2-(dimetyloamino)etylo]amina

MA – (ang. *methyl acrylate*) akrylan metylu

MMA – (ang. *methyl methacrylate*) metakrylan metylu

$M_{n,app}$ – (ang. *apparent average-number molecular weight*) liczbowo-średnia masa cząsteczkowa

$M_{n,th}$ – (ang. *theoretical average-number molecular weight*) teoretyczna liczbowo-średnia masa cząsteczkowa

MW – (ang. *molecular weight*) masa cząsteczkowa

M_w/M_n , MWD – (ang. *molecular weight distribution*) rozrzut mas cząsteczkowych

***n*BA** – (ang. *n-butyl acrylate*) akrylan *n*-butylu

nBMA – (ang. *butyl methacrylate*) metakrylan *n*-butylu

NIPAM – (ang. *N-isopropylacrylamide*) *N*-izopropylakryloamid

NMP – (ang. *nitroxide-mediated polymerization*) polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi

OEGA – (ang. *oligo(ethylene glycol) methyl ether acrylate*) akrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego

OEGMA – (ang. *oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate*) metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego

PAM – (ang. *polyacrylamide*) poli(akryloamid)

PAMA – (ang. *poly(2-aminoethylmethacrylate hydrochloride)*) poli(chlorowodorek metakrylanu 2-aminoetylu)

PDMAEMA – (ang. *poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)*) poli(metakrylan *N,N*-dimetyloaminoetylu)

PEGA – (ang. *poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate*) poli(akrylan eteru metylowego glikolu polietylenowego)

PEGMA – (ang. *poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate*) poli(metakrylan eteru metylowego glikolu polietylenowego)

PEO – (ang. *polyethylene oxide*) poli(tlenek etylenu)

PGMA – (ang. *poly(glycidyl methacrylate)*) poli(metakrylan glicydylu)

PHEA – (ang. *poly(2-hydroxyethyl acrylate)*) poli(akrylan 2-hidroksyetylu)

PMMA – (ang. *poly(methyl methacrylate)*) poli(metakrylan metylu)

P_n[•] – (ang. *growing polymer chain*) propagujący rodnik

P_n-X – (ang. *initiator*) inicjator w postaci halogenku alkilu

P_nBA – (ang. *poly(n-butyl acrylate)*) poli(akrylan *n*-butylu)

P_nBMA – (ang. *poly(n-butyl methacrylate)*) poli(metakrylan *n*-butylu)

ppm – (ang. *parts per milion*) liczba części na milion, 10⁻⁶

P_tBA – (ang. *poly(tert-butyl acrylate)*) poli(akrylan *tert*-butylu)

RAFT – (ang. *reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha

RDRP – (ang. *reversible deactivation radical polymerization*) polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją

RE – (ang. *reference electrode*) elektroda odniesienia

R[•] – (*ang. radical*) rodnik

SARA ATRP – (*ang. supplemental activator and reducing agent ATRP*) ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą

SDS – (*ang. sodium dodecyl sulfate*) dodecylosiarczan sodu

seATRP – (*ang. simplified electrochemically mediated ATRP*) uproszczona elektrochemicznie kontrolowana ATRP

sono-ATRP – (*ang. ultrasound-mediated ATRP*) ATRP indukowana ultradźwiękami

tBA – (*ang. tert-butyl acrylate*) akrylan *tert*-butylu

TEMPO – (*ang. 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl*) 2,2,6,6-tetrametylopiperydinylo-1-oksyl

THF – (*ang. tetrahydrofuran*) tetrahydrofuran

TPMA – (*ang. tris(2-pyridylmethyl)amine*) tris(2-pirydylometylo)amina

WE – (*ang. working electrode*) elektroda pracująca

X – (*ang. halogen atom*) atom fluorowca

I. Wstęp

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) jest obecnie jedną z najciekawszych metod wytwarzania dobrze zdefiniowanych polimerów o kontrolowanej masie cząsteczkowej (MW), wąskim jej rozrzucie (MWD) oraz specyficznej topologii i architekturze. Możliwość nadania projektowanym materiałom określonej funkcjonalności sprawia, że technika ta jest wykorzystywana w wielu gałęziach przemysłu, m. in. w branży farmaceutycznej do projektowania systemów kontrolowanego dostarczania leków [1], czy w inżynierii tkankowej celem rekonstrukcji uszkodzonych tkanek [1, 2], a także w przemyśle motoryzacyjnym do produkcji uszczelnaczy, klejów, powłok przeciwporostowych oraz dodatków do olejów i smarów [3-5].

Klasyczna polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu wymaga stosowania katalizatora, najczęściej jest to kompleksu katalityczny miedzi, biologicznie toksyczny i niebezpieczny dla środowiska, dlatego duże zainteresowanie zyskały techniki umożliwiające jego redukcję do wartości rzędu ppm* [6]. Zachowanie kontroli nad polimeryzacją w warunkach znikomych ilości katalizatora było możliwe dzięki zastosowaniu dodatkowego środka redukującego w postaci odczynnika chemicznego lub czynnika zewnętrznego o charakterze niechemicznym. Ograniczenie ilości toksycznej miedzi nie rozwiązało jednak problemu generowania niepożądanych odpadów w technologii produkcji polimerów. Rozwój zrównoważonych strategii w przemyśle tworzyw sztucznych odgrywa znaczącą rolę w XXI wieku, ponieważ wspomniane materiały polimerowe stały się wszechobecne. Niestety pozostałości monomerów z powodu ich częściowego przereagowania podczas polimeryzacji, czy chemikalia używane podczas procesu, takie jak toksyczne rozpuszczalniki, stanowią źródło szkodliwych odpadów [7]. Optymalizacja warunków procesu w celu osiągnięcia wysokiej konwersji monomeru oraz stosowanie tanich i nietoksycznych rozpuszczalników jest preferowaną alternatywą dla zrównoważonego rozwoju technik polimeryzacji zgodnie z zasadami zielonej chemii [8, 9].

Poprzez optymalizację polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu osiągnięto znaczne obniżenie stężenia toksycznego katalizatora, który jest cyklicznie odnawiany w trakcie

* Na potrzeby dysertacji stężenie kompleksu katalitycznego ujednolicono, definiując je jako stosunek liczby moli kompleksu do liczby moli monomeru.

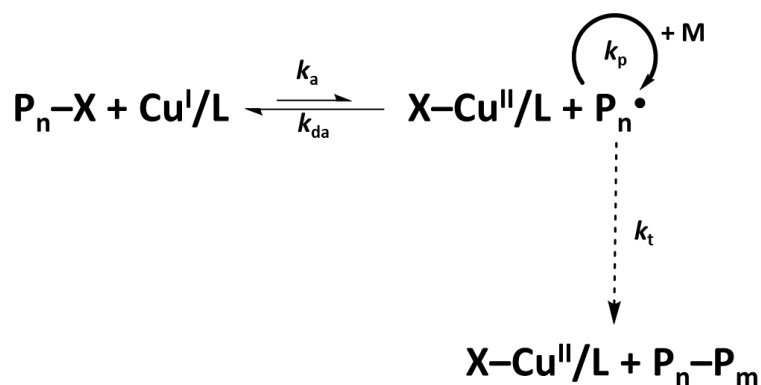
biegu reakcji oraz zredukowano ilość odpadów organicznych. Zastosowanie niskotoksycznych i tanich rozpuszczalników takich jak woda [10], czy mieszaniny alkoholowe [11] w roli środowiska reakcyjnego, było możliwe dzięki zminimalizowaniu dysocjacji dezaktywatora ($X-Cu^{II}/L$) do anionu fluorowca (X^-) i formy utlenionej kompleksu katalitycznego niezdolnej do dezaktywacji rosnącego łańcucha polimerowego (Cu^{II}/L) oraz dysproporcjonowania aktywatora (Cu^I/L) do kompleksu katalitycznego na wyższym stopniu utlenienia ($X-Cu^{II}/L$) i metalicznej miedzi (Cu^0). Niniejsza praca stanowi charakterystykę nowych rozpuszczalników pochodzenia naturalnego, tj. ekstrakty kawy oraz herbaty w syntezach związków wielkocząsteczkowych – technikami ATRP – o właściwościach zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych.

II. Część literaturowa

1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP)

Opracowanie koncepcji polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP) umożliwiło projektowanie precyzyjnie zdefiniowanych związków wielkocząsteczkowych pod względem ich struktury, topologii oraz architektury, co wcześniej wydawało się nieosiągalne przy zastosowaniu tradycyjnych metod polimeryzacji rodnikowej. Do podstawowych technik RDRP zaliczana jest polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi (NMP) [12-15], polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) [16-18] oraz polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) [19-22]. W odniesieniu do konwencjonalnej polimeryzacji rodnikowej techniki te charakteryzują się wydłużoną żywotnością rosnących łańcuchów polimerowych za sprawą okresów spoczynku pomiędzy krótkimi etapami aktywności [19].

Mechanizm ATRP wykazuje cechy polimeryzacji „pseudo-żyjącej”, dzięki ograniczeniu udziału reakcji terminacji łańcuchów polimerowych. Ustanowienie dynamicznej równowagi pomiędzy propagującymi rodnikami a polimerami w formie nieaktywnej zakończonych atomami fluorowca (P_n-X) zapewnia kontrolę nad procesem. Etap aktywacji i generowania rodników zachodzi poprzez przeniesienie atomu fluorowca (X) z inicjatora (halogenku alkilu) do cząsteczki aktywatora (Cu^I/L) z wytworzeniem rodnika P_n^* oraz cząsteczki dezaktywatora ($X-Cu^{II}/L$). Proces ten zachodzi ze stałą szybkości aktywacji (k_a) oraz ma charakter reakcji redoks, w której zmienia się stopień utlenienia kompleksu katalitycznego. Wydłużanie łańcucha polimerowego następuje w etapie propagacji poprzez przyłączenie monomeru (M) do (makro)rodnika ze stałą szybkości propagacji (k_p) [23]. Łańcuchy polimerowe mogą również ulegać odwracalnej dezaktywacji ze stałą szybkości dezaktywacji (k_{da}), z jednoczesnym odtworzeniem kompleksu katalitycznego na niższym stopniu utlenienia oraz powstawaniem wydłużonego łańcucha polimeru zakończonego fluorowcem (P_n-X) [23]. Obie formy centrów polimeryzacji: nieaktywna i aktywna istnieją w stanie dynamicznej równowagi opisanej przez stałą równowagi $K_{ATRP} = k_a/k_{da}$ [38]. Ostatni etap – zakańczanie łańcucha polimerowego zachodzi ze stałą szybkości terminacji (k_t) (Schemat 1) [24-27].



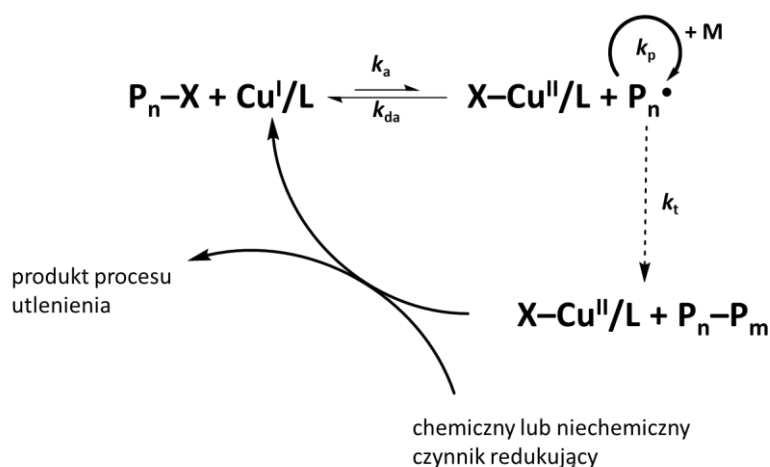
Schemat 1. Mechanizm klasycznej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu [24].

Warunkiem koniecznym do syntezy polimerów o złożonej architekturze jest równoczesny wzrost wszystkich łańcuchów polimerowych. Zatem stała szybkości inicjacji musi być znacznie niższa niż stała szybkości propagacji. W metodzie ATRP stężenie propagujących rodników w środowisku reakcyjnym jest stałe, determinowane stanem równowagi termodynamicznej pomiędzy formami aktywnymi rosnących łańcuchów polimerowych a ich formami nieaktywnymi [17, 24]. Osiągnięty stan równowagi pozwala na synchroniczny wzrost wszystkich łańcuchów polimerowych, co umożliwia syntezę związków wielocząsteczkowych o założonej wcześniej architekturze, określonej funkcyjności, topologii i składzie, takich jak dendrymery [28], polimery gwiaździste [29, 30] czy szczotki polimerowe [31, 32]. Zdolność do syntezy (ko)polimerów o określonej masie cząsteczkowej, pożądanej architekturze i wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych umożliwiła projektowanie materiałów polimerowych do wielu zastosowań, m. in. w naukach biologicznych i medycznych. Nanostruktury polimerowe wykazują potencjalne zastosowanie jako nośniki do dostarczania leków przeciwnowotworowych [1, 33] oraz znaczniki w obrazowaniu nowotworów [34].

1.1. Metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu o obniżonym stężeniu katalizatora

Klasyczna koncepcja ATRP wymaga stosowania wysokiego stężenia katalizatora (rzędu 10 tys. ppm) oraz (makro)inicjatora (halogenku alkilowego) w celu rozpoczęcia polimeryzacji [35]. Ponadto do układu reakcyjnego wprowadzano kompleks metalu przejściowego na niższym stopniu utlenienia – najczęściej Cu^{I} [20] lub Fe^{II} [36, 37] – pełniących rolę aktywatora. Wspomniane kompleksy są wrażliwe na działanie utleniającego tlenu obecnego w powietrzu,

zatem proces przygotowania zarówno katalizatora, jak i układu reakcyjnego musiał odbywać się w atmosferze beztlenowej. W celu zwiększenia tolerancji środowiska reakcyjnego na obecność tlenu oraz zredukowania stężenia kompleksu katalitycznego (do rzędu kilku ppm) wprowadzono dodatkowy cykl redoks, który umożliwia regenerację aktywatora. W takim ujęciu kompleks katalityczny wprowadzany jest do układu reakcyjnego w formie na wyższym stopniu utlenienia ($X-Cu^{II}/L$), a ze względu na jego cykliczną regenerację w trakcie procesu możliwe stało się znaczne zmniejszenie stężenia wspomnianego katalizatora (Schemat 2) [38-40].



Schemat 2. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu o obniżonym stężeniu katalizatora.

W zależności od rodzaju zastosowanego reduktora wyróżnia się techniki ATRP, w których aktywator jest regenerowany poprzez wprowadzony do układu środek chemiczny oraz techniki, w których kompleks jest regenerowany poprzez zewnętrzne czynniki niechemiczne (Schemat 3). W pierwszej grupie metod odtworzenie katalizatora przebiega dzięki wprowadzeniu do środowiska reakcyjnego chemicznego czynnika redukującego. Wśród tej grupy technik wyróżniamy:

- ICAR ATRP, gdzie stosowany jest inicjator rodnikowy do ciągłej regeneracji aktywatora [39, 41],

- ARGET ATRP, w której stosowane są chemiczne środki redukujące, jak np. glukoza [42], kwas askorbinowy [43, 44], hydrazyna [45] oraz metaliczne srebro (Ag^0) [46, 47], a regeneracja aktywatorów zachodzi poprzez przeniesienie elektronu,

- SARA ATRP, gdzie metale zerwartościowe (Fe^0 , Cu^0) [48, 49] pełnią rolę jednocześnie czynnika redukującego i pomocniczego aktywatora.

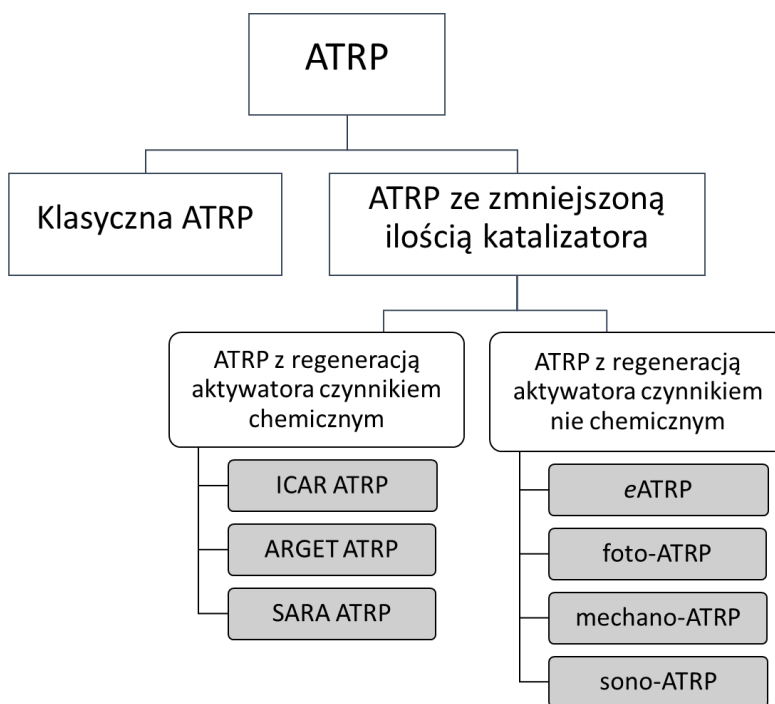
Wśród drugiej grupy metod z niechemicznym czynnikiem redukującym wyróżniamy techniki:

- *e*ATRP oraz *se*ATRP, w których zastosowany stały potencjał elektrochemiczny lub odpowiednie natężenie prądu umożliwiają regenerację aktywatora [50-52],

- foto-ATRP, w której kwant energii w postaci światła o odpowiedniej długości fali pełni rolę reduktora [53, 54],

- mechano-ATRP, gdzie na zastosowanym piezoelektryku pod wpływem fali kawitacyjnej zostaje utworzony ładunek elektryczny w formie elektronów umożliwiających redukcję dezaktywatora do aktywatora [55, 56],

- sono-ATRP, w której w środowisku wodnym ultradźwięki generują rodniki hydroksylowe pośredniczące w redukcji kompleksu katalitycznego na wyższym stopniu utlenienia do kompleksu katalitycznego na niższym stopniu utlenienia [57, 58].



Schemat 3. Podział technik polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu charakteryzujących się niskim stężeniem katalizatora.

Techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu stanowią atrakcyjną koncepcję syntezy polimerów, ze względu na prostą konfigurację eksperymentalną oraz możliwość polimeryzacji szerokiej gamy monomerów, zarówno akrylanów [59, 60],

metakrylanów [60, 61], jak i akryloamidów [62]. Istnieje również możliwość prowadzenia syntez w rozpuszczalnikach o różnorodnej charakterystyce, w tym w środowisku organicznym [63, 64], wodnym [10], w układach dyspersyjnych [65, 66], oraz doboru różnorodnych inicjatorów. Wszystkie substraty wymagane do przygotowania układu reakcyjnego ATRP dostępne są komercyjnie, co znacznie ułatwia opracowanie rozwiązań do przemysłowej produkcji różnorodnych materiałów funkcjonalnych [3, 67-69]. Ponadto, opracowano wiele nowatorskich koncepcji ATRP, które wykorzystują szereg substancji powszechnie dostępnych w przyrodzie, działających jako wielofunkcyjne związki chemiczne, co dodatkowo wpływa na przydatność i ekonomiczny charakter technik ATRP do zastosowań przemysłowych [70, 71]. Należy zwrócić szczególną uwagę na przyjazne dla środowiska systemy wodne, które zapewniają lepszą kontrolę termiczną i wyższe stałe szybkości poszczególnych reakcji elementarnych składających się na polireakcje, jednakże charakterystyka ta wiąże się z pewnymi utrudnieniami (co zostanie wyjaśnione w podrozdziale 2).

2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w środowisku wodnym

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w rozpuszczalnikach silnie polarnych wciąż stanowi wyzwanie ze względu na utrudnioną kontrolę nad wzrostem łańcuchów polimerowych. Istnieje kilka czynników, które prowadzą do obserwowanej utraty kontroli nad polimeryzacją. Jednym z nich jest wysoka wartość stałej równowagi ATRP w środowisku wodnym. Duża wartość stałej równowagi ATRP w układzie wodnym może prowadzić do wysokiego stężenia propagujących rodników oraz wzrostu udziału procesów terminacji, takich jak rekombinacja, czy dysproporcjonowanie makrorodników oraz przeniesienie aktywności łańcucha [72, 73]. Ponadto, w środowisku wodnym z większą intensywnością zachodzą niepożądane reakcje uboczne, takie jak – wspomniane już wcześniej – dysocjacja dezaktywatora ($X-Cu^{II}/L$) do anionu fluorowca (X^-) i formy utlenionej kompleksu katalitycznego niezdolnej do dezaktywacji rosnącego łańcucha polimerowego (Cu^{II}/L) oraz dysproporcjonowanie aktywatora (Cu^I/L) do kompleksu katalitycznego na wyższym stopniu utlenienia ($X-Cu^{II}/L$) i metalicznej miedzi (Cu^0) [74, 75]. W środowiskach polarnych obserwuje się również hydrolizę halogenków alkilowych, co powoduje utratę funkcyjności końców łańcuchów polimerowych. Wszystkie te wymienione reakcje uboczne prowadzą do

zakończenia łańcuchów polimerowych na drodze terminacji, a tym samym do uzyskania produktów o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych [74].

W celu ograniczenia udziału wyżej wymienionych niepożądanych reakcji zachodzących w środowisku wodnym konieczne jest zwiększenie stężenia Br^- poprzez dodatek odpowiedniego „źródła jonu halogenu” (przykładowo bromku tetraetyloamoniowego lub bromku sodu), który umożliwi odtworzenie kompleksu $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ [76-80], a także kontrolowanie stosunku $[\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}]/[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}]$ poprzez dobór właściwego potencjału elektrochemicznego podczas polimeryzacji [76, 78, 79].

2.1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP)

Polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu, w której aktywatory są regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET ATRP) zastosowano jako jedną z pierwszych technik kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej w środowisku wodnym [74]. Początkowo stosowano wysokie stężenia kompleksu katalitycznego, celem zapewnienia kontroli nad procesem i zmniejszenia udziału reakcji ubocznych [72].

Zastosowanie dodatku wspomnianego już elektrolitu, jako źródła jonu halogenu (bromku tetraetyloamoniowego lub chlorku sodu) oraz kontrolowane dodawanie czynnika redukującego, w postaci np. kwasu askorbinowego umożliwiło syntezę m. in. poli(metakrylanu eteru metylowego glikolu polietylenowego) (PEGMA) o wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych ($\text{MWD} < 1,3$) przy stężeniu katalizatora równym zaledwie 100 ppm [74].

2.2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z inicjatorami do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR ATRP)

W 2012 roku po raz pierwszy zastosowano technikę polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu z inicjatorami do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR ATRP) z obniżoną ilością katalizatora (poniżej 100 ppm) w środowisku wodnym [81]. Wspomniana koncepcja umożliwiła syntezą dobrze zdefiniowanych polimerów o podjednostkach akrylanu glikolu oligoetylenowego (OEGA) [81]. Opracowano również warunki polimeryzacji akrylanu oraz metakrylanu eteru metylowego glikolu polietylenowego (PEGMA oraz PEGA) techniką ICAR ATRP w środowisku wodnym stosując niskie stężenie katalizatora (100 ppm),

otrzymując polimery charakteryzujące się wąskim rozrzutem mas cząsteczkowych ($MWD < 1,3$) [82]. W kolejnych latach z powodzeniem zastosowano opisywane rozwiązanie do szczipienia dobrze zdefiniowanych homopolimerów oraz kopolimerów blokowych akryloamidu, *N,N*-dimetyloakryloamidu i *N*-winyloimidazolu z powierzchni inicjatora białka surowicy bydłowej (BSA) [83]. Potwierdzono również, że technika ta jest niewrażliwa na obecność zanieczyszczeń oraz skład jonowy nieoczyszczonej wody, która została użyta jako rozpuszczalnik w polimeryzacji. Zastosowanie nieoczyszczonej wody pozwoliło uzyskać szereg polimerów, przykładowo PEGA, poli(tlenek etylenu)-*b*-poli(chlorowoderek metakrylanu 2-aminoetylu) (PEO-*b*-PAMA) oraz poli(akrylan 2-hydroksyetylu) (PHEA) utrzymując kontrolę nad polimeryzacją bez konieczności wprowadzania dodatkowej soli halogenkowej [10]. Jednak jednym z ograniczeń techniki ICAR ATRP jest generowanie nowych łańcuchów polimerowych poprzez zastosowanie termicznego inicjatora wolnorodnikowego, co w efekcie wpływa niekorzystnie na rozrzut mas cząsteczkowych produktów końcowych i prowadzi do powstawania podczas syntezy niskocząsteczkowych oligomerów [84].

2.3. Elektrochemicznie kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (*e*ATRP)

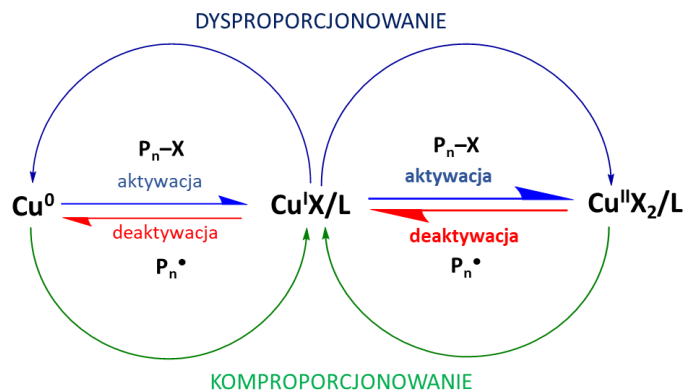
W celu inicjacji elektrochemicznie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (*e*ATRP) określoną ilość kompleksu katalitycznego na wyższym stopniu utlenienia ($X-Cu^{II}/L$) redukuje się elektrochemicznie do niższego stopnia utlenienia (Cu^I/L). Początkowo mieszanina reakcyjna zawiera rozpuszczalnik, monomer, inicjator, elektrolit pomocniczy oraz kompleks dezaktywatora ($X-Cu^{II}/L$). Ze względu na brak kompleksu aktywatora (Cu^I/L) w układzie reakcyjnym, polimeryzacja jest inicjowana dopiero po zastosowaniu katodowego prądu elektrycznego zdolnego do redukcji $X-Cu^{II}/L$ do Cu^I/L przy powierzchni elektrody pracującej (WE). Wówczas na skutek intensywnego mieszania roztworu reakcyjnego zredukowana forma kompleksu jest transportowana z powierzchni przyelektrodowej do głębi mieszaniny, co umożliwia reakcję z halogenkiem alkilu, w wyniku czego powstają propagujące rodniki (P_n^*). Następstwem omówionego procesu jest ponowne utlenienie aktywatora (Cu^I/L) do formy zdezaktywowanej ($X-Cu^{II}/L$). Propagujące rodniki w reakcji z monomerami tworzą łańcuchy polimerowe i są dezaktywowane z powrotem do postaci uśpionych (P_n-X). Odpowiednio dobrany potencjał elektrolizy preparatywnej (E_{app})

pozwała na precyzyjne ustalenie równowagi pomiędzy $[Cu^I]/[Cu^{II}]$, a tym samym kontrolowanie szybkości procesu. Ciągłą (re)generację aktywatorów (Cu^I/L) i modulację szybkości polimeryzacji można osiągnąć za pomocą odpowiednio dobranej wartości E_{app} [85].

Koncepcję elektrochemicznie kontrolowanej ATRP w wodzie z powodzeniem zastosowano do syntezy poli(metakrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego) (POEGMA) z zastosowaniem $Cu^{II}/TPMA$ w roli kompleksu katalitycznego. Technika *e*ATRP w środowisku wodnym polimeryzowano również inne monomery hydrofilowe, takie jak metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA) oraz akrylan eteru metylowego glikolu polietylenowego (PEGA) otrzymując produkty o wysokiej konwersji (powyżej 80%) i wąskich rozrzutach mas cząsteczkowych ($MWD < 1,3$) [86]. Z powodzeniem przeprowadzono również syntezę kopolimerów blokowych typu poli(tlenek etylenu)-*b*-poli(akryloamid)-*b*-poli(*N*-izopropylakryloamid) (PEO-*b*-PAM-*b*-PNIPAM) za pomocą *e*ATRP w warunkach potencjostatycznych stosując 500 ppm kompleksu katalitycznego, potwierdzając jednocześnie kontrolowany charakter polimeryzacji i zachowanie funkcyjności końca łańcucha [76].

2.4. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą (SARA ATRP)

Polimeryzacja rodnikowa w której aktywatory regenerowane są przez przeniesienie atomu fluorowca i aktywację pomocniczą (SARA ATRP) wykorzystuje najczęściej metaliczną miedź jako pomocniczy aktywator i środek redukujący. Miedź na zerowym stopniu utlenienia również może reagować bezpośrednio z halogenkami alkilu i pełnić rolę dodatkowego aktywatora [38]. Jednakże procesem dominującym jest aktywacja halogenków alkilowych przez kompleks miedzi na pierwszym stopniu utleniania, który w wyniku tej reakcji zostaje utleniony. Podczas reakcji komproporcjonowania z udziałem Cu^0 oraz Cu^{II} następuje odtworzenie kompleksu katalitycznego (Schemat 4). Metaliczną miedź stosuje się zazwyczaj w formie drucika [87], proszku [77] lub gąbki [77].

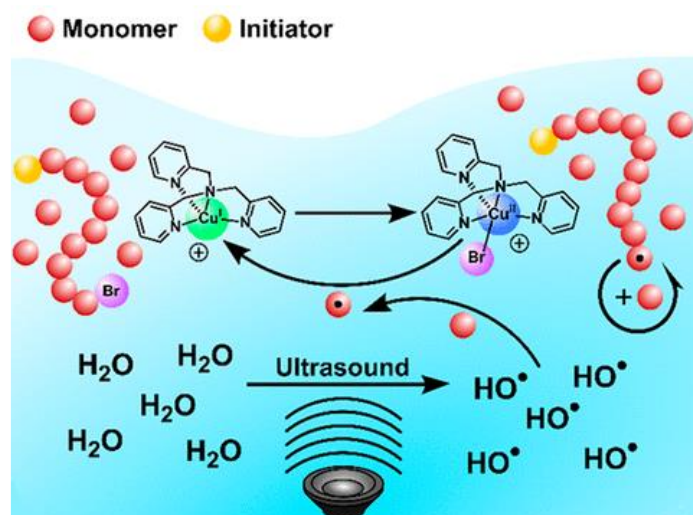


Schemat 4. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej w której aktywatory regenerowane są przez przeniesienie atomu fluorowca i aktywację pomocniczą.

Za pomocą techniki SARA ATRP w środowisku wodnym uzyskano szereg funkcjonalnych homopolimerów, w tym PEGMA oraz poli(*N*-izopropylakryloamid) (PNIPAM). W tym przypadku podczas polimeryzacji zastosowano kompleks katalityczny miedzi z tris[2-(dimetyloamino)etylo]aminą (Me_6TREN) o stężeniu poniżej 600 ppm otrzymując produkty o kontrolowanej długości łańcuchów polimerowych i wąskim rozkładzie mas cząsteczkowych ($\text{MWD} < 1,2$) [87]. Opisywana koncepcja umożliwiła również kontrolowaną syntezę kopolimerów blokowych typu PEO-*b*-PNIPAM [77].

2.5. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu kontrolowana ultradźwiękami (sono-ATRP)

Przełomem w dziedzinie zastosowania fal ultradźwiękowych w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej jest niewątpliwie procedura sono-ATRP [57]. W tym przypadku głównym czynnikiem prowadzącym do utworzenia aktywatora są rodniki hydroksylowe powstające w wyniku kawitacji akustycznej w środowisku wodnym. Powstałe rodniki stanowią siłę napędową omawianego procesu, poprzez reakcję z monomerami winylowymi i inicjowanie polimeryzacji przez bezpośrednią redukcję kompleksu katalitycznego miedzi na drugim stopniu utlenienia do kompleksu na niższym stopniu utlenienia (Schemat 5) [57]. Aby zapewnić kontrolę nad procesem w technice sono-ATRP istotne jest również stosowanie soli halogenkowej, której rola polega na odtworzeniu kompleksu $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ (szczegóły w podrozdziale 2).



Schemat 5. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu kontrolowanej ultradźwiękami [57].

Technikę sono-ATRP w środowisku wodnym z powodzeniem zastosowano do polimeryzacji kilku rozpuszczalnych w wodzie monomerów, w tym metakrylanu eteru metylowego glikolu polietylenowego i akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA). Dodatkowo technika ta zapewnia kontrolę czasową nad wzrostem łańcucha polimerowego, poprzez możliwość wyłączenia ultradźwięków, co skutkuje czasowym przerwaniem tworzenia rodników hydroksylowych, a tym samym zatrzymaniem regeneracji aktywatora, a w konsekwencji przerwaniem polimeryzacji. Ponowne uruchamianie ultradźwięków powoduje wznowienie procesu regeneracji aktywatora i kontrolowany wzrost łańcuchów polimerowych bez konsekwencji w postaci wzrostu dyspersyjności, czy utraty funkcyjności końców wspomnianych łańcuchów polimerowych [57].

2.6. Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (foto-ATRP)

W fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (foto-ATRP) zastosowana wiązka światła zapewnia redukcję $X-Cu^{II}/L$ do Cu^I/L , tworząc propagujące rodniki uczestniczące w procesie wzrostu łańcucha polimerowego. Fotoindukowany system ATRP wymaga jedynie zastosowania odpowiedniej długości wiązki światła jako siły napędowej procesu, co daje możliwość wykorzystania dowolnego źródła światła, przykładowo światła niebieskiego ($\lambda = 460$ nm) [88, 89]. Jednak zastosowanie wąskopasmowych diod elektroluminescencyjnych (LED) [90] pozwala uniknąć komplikacji związanych z absorpcją

światła przy dwóch lub więcej różnych długościach fal. Metoda ta, podobnie jak pozostałe techniki ATRP z niechemicznym czynnikiem redukującym pozwala na czasową kontrolę nad procesem poprzez możliwość wyłączenia i ponownego włączenia źródła światła.

Z wykorzystaniem techniki foto-ATRP w środowisku wodnym uzyskano m. in. PEGMA z zastosowaniem wiązki światła widzialnego i niskiego stężenia kompleksu katalitycznego – jedynie 22 ppm molowe w stosunku do monomeru [89]. Stosując światło niebieskie LED przygotowano również funkcjonalny poli(metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) w środowisku wodnym, jak również w wodno-etanolowym. W obu wspomnianych eksperymentach potwierdzono czasową kontrolę nad procesem oraz uzyskano materiały odpowiednie do zastosowań w kontrolowanej adhezji białek lub uwalnianiu leków, charakteryzujące się wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych ($MWD < 1,3$) [11].

3. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji

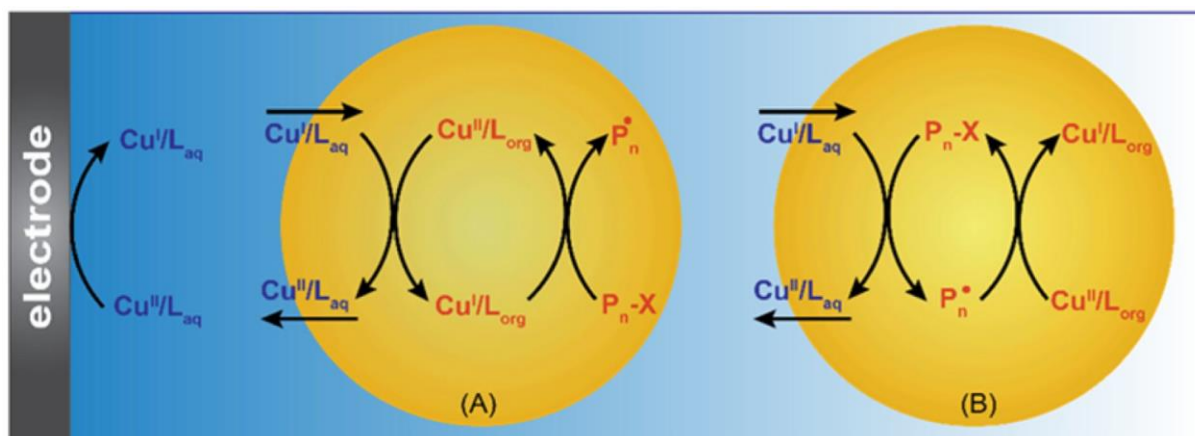
Techniki ATRP w układach zdyspergowanych są szczególnie korzystne do otrzymywania wielofunkcyjnych polimerów o charakterze hydrofobowym z zachowaniem wąskiego rozrzutu mas cząsteczkowych, ponieważ rozdział aktywnych składników mieszaniny reakcyjnej na szereg przedziałów (tzw. minireaktorów) zmniejsza szybkość terminacji [91]. Metody emulsyjne i miniemulsyjne należą do grupy procesów heterogenicznych, w których woda jest głównym ośrodkiem dyspergującym dla nierozpuszczalnych lub słabo rozpuszczalnych monomerów [66]. Chociaż polimeryzacja miniemulsyjna ma wiele podobieństw do polimeryzacji emulsyjnej, to ich odrębne cechy dotyczą zarodkowania cząstek i transportu masy. Roztwór miniemulsji po sonikacji zawiera micelle o rozmiarach submikronowych, zazwyczaj w przedziale 50–500 nm [92]. Jeśli stężenie środka powierzchniowo czynnego jest wysokie lub stężenie monomeru jest bardzo niskie wówczas powstaje mikroemulsja, której wielkość hydrofobowych kropeł mieści się w granicach 10–100 nm.

Mini- oraz mikroemulsja to termodynamicznie stabilne układy, w których cała frakcja monomeru znajduje się w micelach. Woda, jako faza ciągła, zapewnia m. in. niższą lepkość mieszaniny reakcyjnej [66], podczas gdy faza organiczna (hydrofobowy monomer, inicjator

oraz kosurfaktant) to „właściwe” miejsce polimeryzacji. Głównym zadaniem wspomnianego kosurfaktanta jest stabilizacja submikronowych kropli monomeru i zapobieganie procesowi dojrzewania Ostwalda, polegającemu na migracji cząsteczek monomeru do większych kropli [93]. W skład fazy wodnej wchodzi sól halogenkowa (której rola została wyjaśniona w podrozdziale 2), kompleks katalityczny oraz środek powierzchniowo czynny, który jest niezbędny do opóźniania koalescencji kropli wywołanej przez ruchy Browna, osiadanie lub krzepnięcie [94, 95].

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji – z wykorzystaniem wyżej omówionego układu reakcyjnego – pozwala na syntezę szerokiej gamy polimerów hydrofobowych, takich jak poliakrylany, polimetakrylany oraz poliolefiny (np. polistyren) [78], które są powszechnie stosowane jako elementy składowe m. in. powłok, klejów, włókien, folii i tworzyw konstrukcyjnych [3-5].

Pierwsza koncepcja *e*ATRP w miniemulsji zakładała zastosowanie podwójnego układu katalitycznego składającego się z dwóch odrębnych kompleksów katalitycznych: hydrofobowego katalizatora rozpuszczalnego w fazie organicznej ($X-Cu^{II}/L_{org}$) i hydrofilowego w fazie wodnej ($X-Cu^{II}/L_{aq}$) (Schemat 6) [96]. Ten system ($X-Cu^{II}/L_{aq} + X-Cu^{II}/L_{org}$) zapewnił kontrolowaną polimeryzację m. in. akrylanu *n*-butylu (*n*BA).

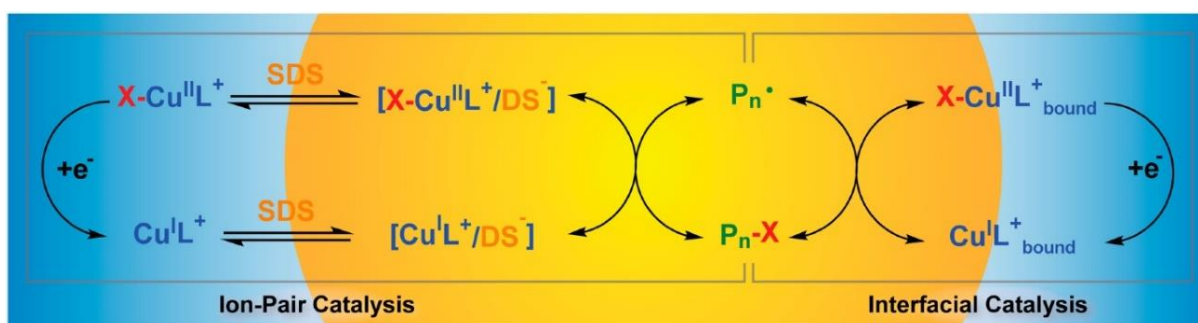


Schemat 6. Mechanizm *e*ATRP w miniemulsji z zastosowaniem układu dwóch katalizatorów [96].

W tym rozwiązaniu kompleks $X-Cu^{II}/L_{aq}$ ulega redukcji na granicy faz elektroda-woda do kompleksu aktywującego (Cu^I/L_{aq}). Następnie wspomniany hydrofilowy kompleks migruje z powierzchni przyelektrodowej poprzez fazę ciągłą aż do kropli monomeru, gdzie prawdopodobne są dwa mechanizmy reakcji. Pierwszy z nich zakłada redukcję kompleksu

dezaktywującego w fazie organicznej $X-Cu^{II}/L_{org}$ (ścieżka A na Schemacie 6), podczas gdy drugi zakłada możliwość bezpośredniego zainicjowania polimeryzacji za sprawą wygenerowanego w fazie wodnej aktywatora (ścieżka B) [96].

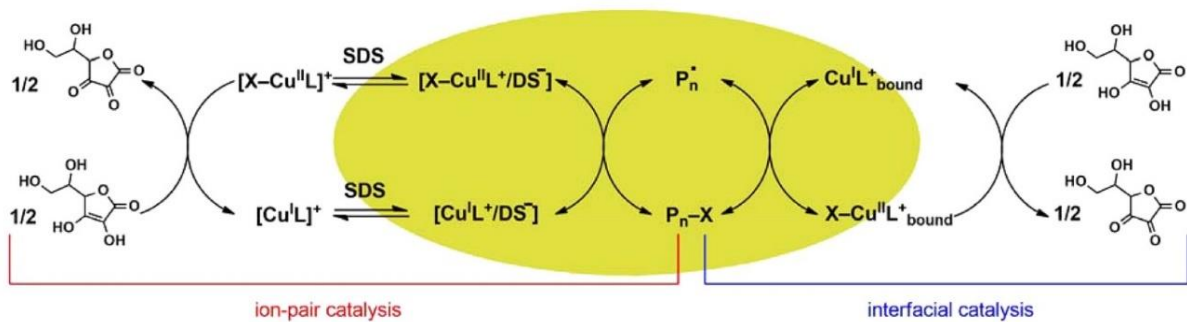
W przeciwieństwie do początkowo zaproponowanej koncepcji, zastosowanie wyłącznie hydrofilowego kompleksu katalitycznego w środowisku miniemulsji może również zapewnić kontrolowany charakter polimeryzacji (*e*ATRP). W tym przypadku kluczowe jest zastosowanie anionowego związku powierzchniowo czynnego (dodecylosiarczanu sodu, SDS), który tworzy neutralną parę jonową z kompleksem katalitycznym, zapewniając tym samym transport katalizatora do wnętrza miceli i efektywną syntezę polimerów hydrofobowych, co odzwierciedla mechanizm przedstawiony na poniższym schemacie (Schemat 7). Mechanizm ten uwzględnia również katalizę międzyfazową, która zachodzi na powierzchni hydrofobowych kropli, gdzie znajduje się blisko 95% kompleksu katalitycznego [78].



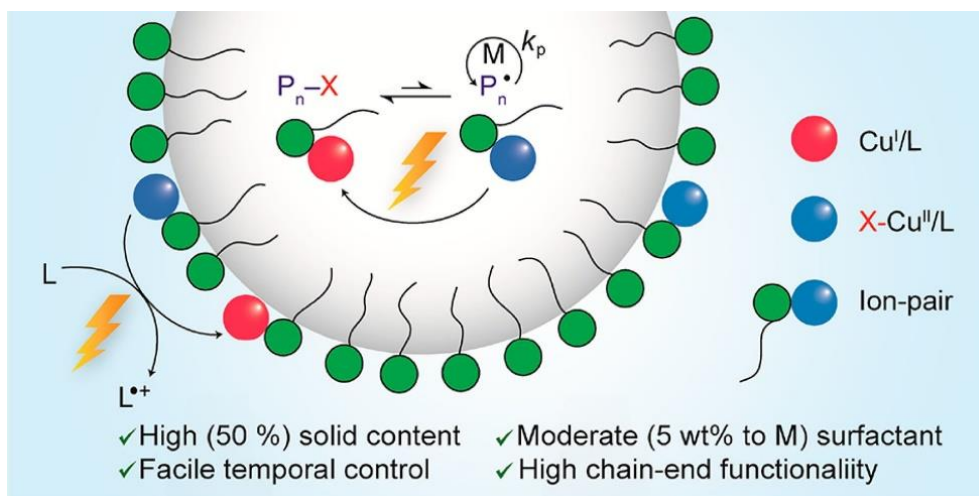
Schemat 7. Mechanizm *e*ATRP w miniemulsji z zastosowaniem katalizatora hydrofilowego [78].

Rozpatrując polimeryzację akrylanu *n*-butylu w miniemulsji, rozmieszczenie katalizatora w środowisku reakcyjnym, czyli zdolność do tworzenia pary jonowej i transportu kompleksu katalitycznego do wnętrza hydrofobowych miceli oraz powiązana z tym zagadnieniem dynamika międzyfazowa, odgrywają istotniejszą rolę niż sam proces aktywacji inicjatora [78, 97].

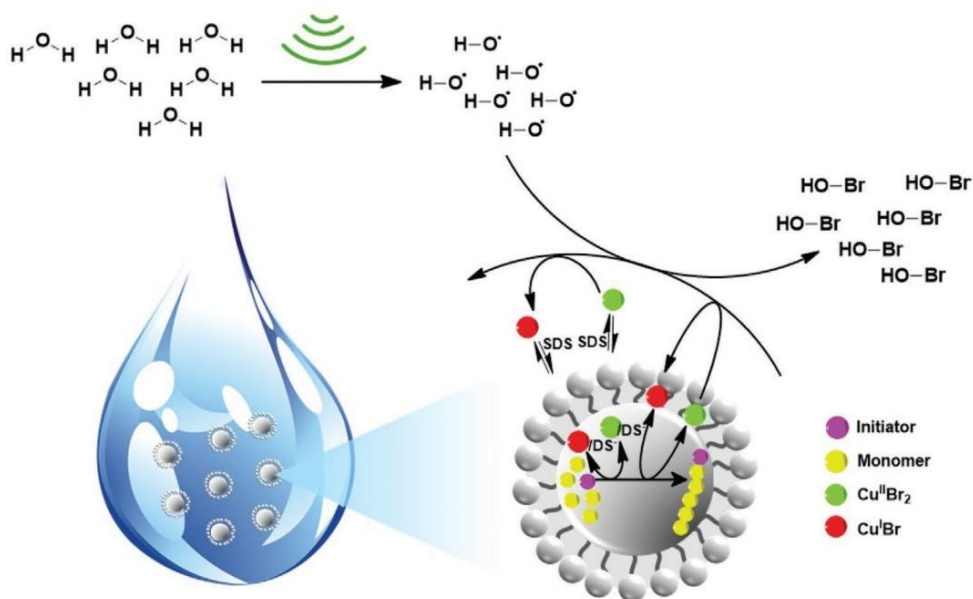
Dalsze prace nad optymalizacją techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w układach dyspersyjnych opierały się głównie na próbach zmiany czynnika redukującego kompleks dezaktywatora do aktywatora, począwszy od zastosowania kwasu askorbinowego (w technice ARGET ATRP, Schemat 8) [79], światła UV lub LED (w technice foto-ATRP, Schemat 9) [92, 98, 99], a kończąc na ultradźwiękach (w technice sono-ATRP, Schemat 10) [100].



Schemat 8. Mechanizm technikiARGET ATRP w miniemulsji [79].



Schemat 9. Mechanizm techniki foto-ATRP w miniemulsji [92].



Schemat 10. Mechanizm techniki sono-ATRP w miniemulsji [100].

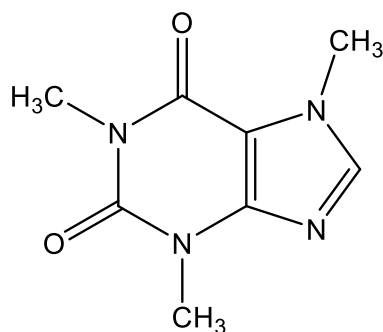
W każdej z wymienionych prac [79, 92, 100] Autorzy podejmowali się dodatkowo analizy wpływu różnych parametrów na przebieg polimeryzacji, w tym rodzaju kompleksu katalitycznego, inicjatora oraz związku powierzchniowo czynnego i jego stężenia. Wspomniane dwie pierwsze techniki (ARGET ATRP i foto-ATRP) stanowiły w zasadzie kontynuację prac mających na celu rozszerzenie zastosowania pierwotnie opracowanej koncepcji – katalizy międzyfazowej oraz katalizy związanej z powstawianiem neutralnej pary jonów – do polimeryzacji szerszej grupy monomerów, takich jak metakrylan *n*-butylu (*n*BMA), czy metakrylan *tert*-butylu (*t*BMA) oraz możliwości uzyskiwania polimerów o zróżnicowanej architekturze, zarówno kopolimerów blokowych, polimerów gwiaździstych o rdzeniu β -cyklodekstryny, jak i szczotek polimerowych [79, 92].

Na szczególną uwagę zasługują natomiast prace [D3], [58], prezentujące po raz pierwszy możliwość prowadzenia polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu kontrolowanej ultradźwiękami (sono-ATRP) w środowisku dyspersyjnym – miniemulsji. W tym przypadku mechanizm techniki sono-ATRP (Schemat 10) opiera się na generowaniu rodników hydroksylowych w środowisku wodnym, które kolejno uczestniczą w reakcjach redoks kompleksu katalitycznego, tym samym kontrolując polimeryzację. Zastosowanie techniki sono-ATRP umożliwiło poszerzenie grupy monomerów – zdolnych do kontrolowanej polimeryzacji w układach dyspersyjnych – o metakrylan metylu (MMA) oraz akrylan *tert*-butylu (*t*BA).

4. Czynniki redukujące pochodzenia naturalnego

4.1. Kofeina

Kofeina, czyli 1,3,7-trimetylopuryno-2,6-dion, to alkaloid o rdzeniu ksantynowym zawierającym dwa skondensowane pierścienie, pirymidyny i imidazolu (Rysunek 1) [101].

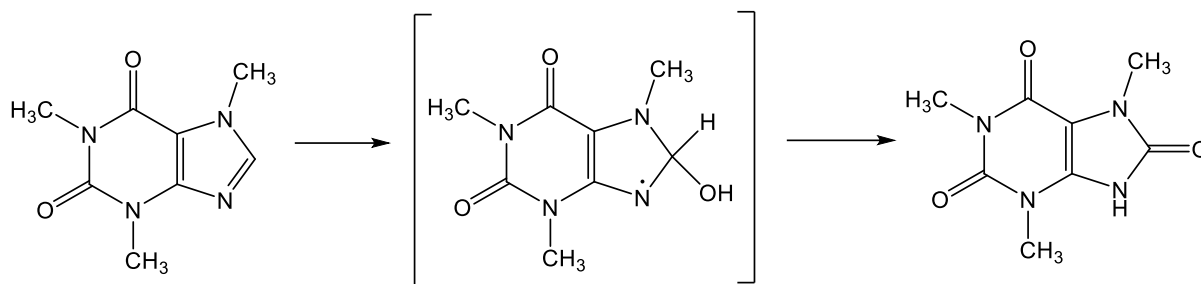


Rysunek 1. Struktura chemiczna kofeiny.

Czysta bezwodna kofeina jest gorzkim w smaku, białym, bezwonnym proszkiem o temperaturze topnienia 235–238°C. Kofeina jest umiarkowanie rozpuszczalna w wodzie w temperaturze pokojowej (2 g/100 mL), ale dobrze rozpuszczalna we wrzącej wodzie (66 g/100 mL), nie zawiera żadnych centrów stereogenicznych i dlatego jest klasyfikowana jako cząsteczka achiralna. Ten ksantynowy alkaloid roślinny, występuje w wielu gatunkach roślin, gdzie działa jak naturalny pestycyd, który paraliżuje i zabija niektóre żywiące się nimi owady [102]. Głównymi gatunkami roślin zawierającymi kofeinę są: kawowce, rodzina herbatowatych oraz kakaowce [103]. Kofeina jest również nazywana guaraniną, gdy znajduje się w guaranie, mateiną, gdy znajduje się w mate lub teiną, gdy znajduje się w herbacie. Wszystkie te nazwy są synonimami tego samego związku chemicznego [104]. Opisywany alkaloid jest lekiem, który działa pobudzająco na ośrodkowy układ nerwowy (OUN), jako psychoaktywny stymulant i środek moczopędny [105, 106]. Podstawowym źródłem kofeiny na świecie są nasiona kawowca, z których parzona jest kawa [107]. Zawartość kofeiny w kawie jest zróżnicowana w zależności od rodzaju ziaren kawy i zastosowanej metody przygotowania. Ciemno palona kawa zawiera niższe stężenie kofeiny niż jaśniejsza kawa, ponieważ proces palenia zmniejsza zawartość kofeiny w ziarnie. Również odmiana Arabica zwykle zawiera mniej kofeiny niż ziarna Robusta, co wiąże się z jej łagodniejszym smakiem oraz słabszym działaniem [108].

Kolejnym powszechnym źródłem kofeiny jest herbata i zwykle zawiera ona około połowę mniej kofeiny na porcję niż ziarna kawy, w zależności od mocy naparu. Niektóre rodzaje herbaty, takie jak czarna i oolong, zawierają nieco więcej kofeiny niż większość innych herbat [109]. Kofeina jest przechowywana w liściach herbaty w dwóch elementach strukturalnych – w wakuolach komórkowych, gdzie jest skompleksowana z polifenolami i uwalniana w celu odstraszenia roślinożerców, oraz wokół wiązek naczyniowych, gdzie prawdopodobnie powstrzymuje patogenne grzyby przed wnikaniem i kolonizacją wiązek naczyniowych [102]. Herbata zawiera niewielkie ilości teobrominy i nieco wyższy poziom

teofiliny niż kawa [110].

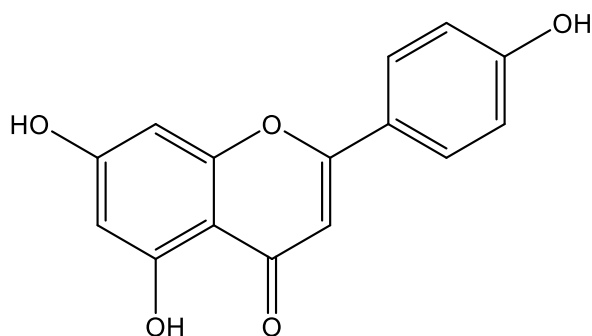


Schemat 11. Schemat utleniania kofeiny [111].

Kofeina poddana działaniu żelaza lub nadtlenu wodoru, zostaje utleniona do 8-oksokofeiny (kwas 1,3,7-trimetylourowy). Potwierdzono również, że 8-oksokofeina jest obecna w stężeniu rzędu 4–35 ppm w kawach palonych, mielonych i rozpuszczalnych, ale nie w świeżych, zielonych ziarnach kawy. Proces ten odzwierciedla działanie antyoksydacyjne kofeiny, zaś powstawanie utlenionej formy kofeiny jest uzależnione od prężności tlenu, nadtlenu wodoru i dostępności metalu przejściowego. Głównym produktem tej reakcji jest kwas 1,3,7-trimetylourowy (Schemat 11) [111].

4.2. Apigenina

Apigenina (4',5,7-trihydroksyflawon), jest naturalną substancją należącą do grupy flawonów, którą w niewielkich ilościach znajdziemy w wielu owocach, warzywach, ziołach i przyprawach. Główne źródła tego flawonu obejmują tymianek, wiśnie, herbatę, oliwki, brokoły, seler i rośliny strączkowe, zaś najobficiej występuje w liściach pietruszki oraz kwiatach rumianku [112]. Jest słabo rozpuszczalna w wodzie i rozpuszczalnikach niepolarnych, natomiast rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak dimetylosulfotlenek (DMSO) [113].

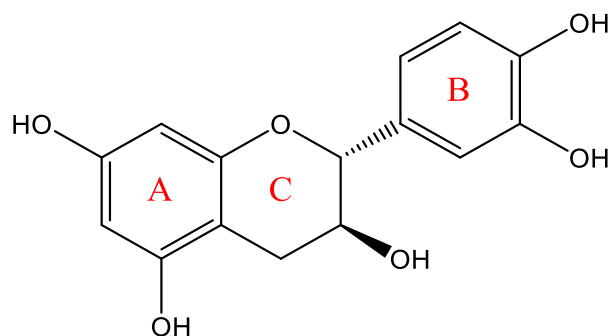


Rysunek 2. Struktura chemiczna apigeniny.

Flawony oraz ich pochodne są dobrze znane ze swoich działań biologicznych i terapeutycznych, w tym przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwnowotworowych, przeciwgenotoksycznych, przeciwalergicznych, neuroprotekcyjnych i kardioprotekcyjnych [114]. W licznych badaniach udowodniono silny potencjał terapeutyczny apigeniny, polegający m. in. na działaniu cytostatycznym i cytotoksycznym wobec różnych komórek nowotworowych [115], działaniu przeciwmiażdżycowym i ochronnym w nadciśnieniu, przerście serca oraz autoimmunologicznym zapaleniu mięśnia sercowego [116]. Wykazano, że apigenina hamuje wzrost komórek rakowych, uwrażliwia komórki rakowe na eliminację przez apoptozę i hamuje rozwój naczyń krwionośnych rosnącego guza. Apigenina jest w stanie zmniejszać wychwyty glukozy przez komórki nowotworowe, hamować przebudowę macierzy zewnątrzkomórkowej i wzrost nowotworu [116].

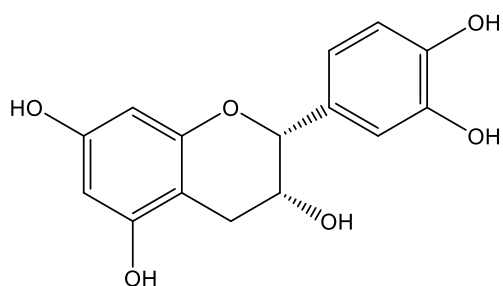
4.3. Katechiny

Katechiny są aglikonami należącymi do grupy polifenoli o silnym potencjale antyoksydacyjnym. Ich szkielet podstawowy jest zbudowany z 15 atomów węgla, które tworzą ugrupowania C₆-C₃-C₆. Zgodnie z układem flawonoli, do których zaliczana jest katechina, w jej strukturze można wyróżnić 3 pierścienie, których położenie przedstawiono na Rysunku 3 [117].

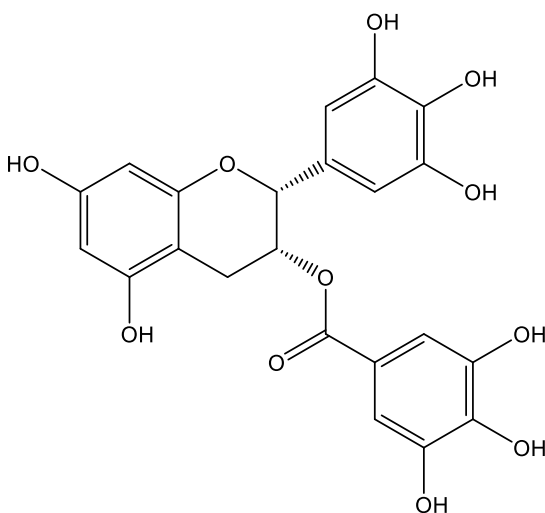


Rysunek 3. Struktura chemiczna (+)-katechiny.

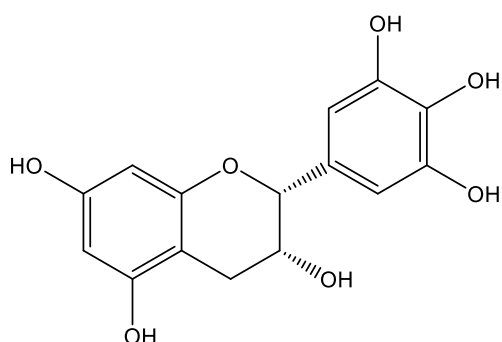
Dwa pierścienie benzenowe (zwane pierścieniami A i B) oraz heterocykl dihydropirany (pierścień C) z grupą hydroksylową na węglu 3. W cząsteczce znajdują się dwa centra chiralne, dlatego ma ona cztery diastereoizomery. Dwa z izomerów są w konfiguracji trans i nazywane są katechiną, zaś w konfiguracji cis nazywane są epikatechiną. Modyfikacje w obrębie pierścieni pozwalają na wyodrębnienie związków przedstawionych na Rysunku 4. Należą do nich wolne katechiny: (-)-epikatechina (EC) i (-)-epigalokatechina (EGC), oraz katechiny w formie związanej: (-)-galusan epikatechiny (ECG) i (-)-galusan epigalokatechiny (EGCG) [118].



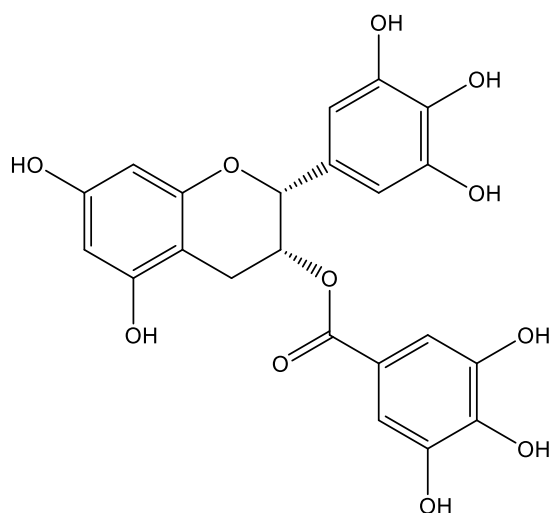
(-)-Epikatechina



(-)-Galusan epikatechiny



(-)-Epigalokatechina



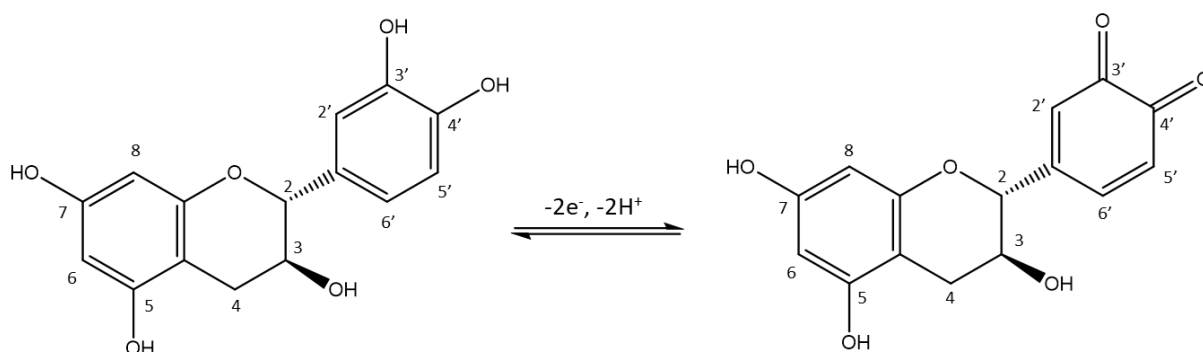
(-)-Galusan epigalokatechiny

Rysunek 4. Struktury chemiczne głównych katechin występujących w herbacie.

Katechiny obecne są w wysokich stężeniach w świeżych liściach herbaty, roślinach strączkowych (fasoli, soczewicy i bobie), a także w owocach, m.in. w czarnych winogronach, jabłkach, jagodach i truskawkach oraz w ziarnach kakao [119].

Katechiny są jednymi z najsilniejszych przeciwutleniaczy. Badania wykazały, że mogą znacząco hamować nadmierny stres oksydacyjny poprzez bezpośrednie lub pośrednie działanie [120] oraz wykazywać działanie przeciwnowotworowe, przeciwcukrzycowe, przeciwinfekcyjne, hepatoprotekcyjne i neuroprotektoryjne [118]. Wykazano również zdolności ochronne katechin przed promieniowaniem ultrafioletowym. Związki te są zdolne do

zwiększania fotostabilności i ochrony skóry przed promieniami UV [120]. Eksperymenty elektrochemiczne pokazują, że mechanizm utleniania katechin przebiega w kolejnych etapach związanych z grupami katecholowymi i rezorcynolowymi, a utlenianie jest zależne od pH. Utlenianie katecholowych 3',4'-dihydroksylovych grup elektronodonorowych zachodzi najpierw przy bardzo niskich dodatnich potencjałach i jest reakcją odwracalną (Schemat 12). Wykazano, że grupy hydroksylowe ugrupowania rezorcynolu, utleniane przy wyższych potencjałach, ulegają nieodwracalnej reakcji utleniania [121].



Schemat 12. Schemat utleniania (+)-katechiny.

III. Część doświadczalna

1. Materiały i aparatura

1.1. Wykaz odczynników stosowanych w badaniach

- aceton (DMK), 99,5%, Honeywell
- akrylan *n*-butylu (*n*BA), 99%, Sigma-Aldrich
- akrylan *tert*-butylu (*t*BA), 98%, Sigma-Aldrich
- α -bromizomaślan etylu (EBiB), 98%, Sigma-Aldrich
- bromek miedzi(II) ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$), 99,99%, Sigma-Aldrich
- bromek sodu (NaBr), 99%, Acros Organics
- chlorek litu (LiCl), 99%, Acros Organics
- chloroform deuterowany (CDCl_3), 99,8%, Deutero
- *N,N*-dimetylformamid (DMF), 99%, Honeywell
- dodekanosiarczan sodu (SDS), 99%, Sigma-Aldrich
- *n*-heksadekad (HD), 99%, Sigma-Aldrich
- galusan epigallokatechiny (EGCG), 95%, Thermo Scientific
- katechina ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$), >96%, Chemat
- kofeina ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$), 99%, Fluka
- kwas gallusowy ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$), 97%, Sigma-Aldrich
- kwas siarkowy (H_2SO_4), >95%, Chempur
- metakrylan *n*-butylu (*n*BMA), 99%, Sigma-Aldrich
- metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu (DMAEMA), 98%, Sigma-Aldrich
- metakrylan glicydylu (GMA), >97,0%, Sigma-Aldrich
- metakrylan metylu (MMA), 99%, Sigma-Aldrich
- metakrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego (OEGMA₅₀₀), Sigma Aldrich
- metanol (MeOH), 99,9%, Honeywell
- siarczan magnezu (MgSO_4), bezwodny cz.d.a., Chempur
- teobromina ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$), 99%, Sigma-Aldrich

- teofilina (C₇H₈N₄O₂), 99%, Sigma-Aldrich
- tetrahydrofuran (THF), 99,9%, Honeywell
- tlenek glinu (Al₂O₃), neutralny, Honeywell
- tlenek glinu (Al₂O₃), zasadowy, Acros Organics
- tris(2-pirydylometylo)amina (TPMA), 99,9%, syntezowany przez zespół Chmielarz Research Group zgodnie z procedurą opisaną w pracach [D2 i D3]
- woda deuterowana (D₂O), 99,9%, Sigma-Aldrich

1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- Chromatograf cieczowy Agilent 1100 HPLC, wyposażony w detektor VWD
- Chromatograf cieczowy 1200 Infinity HPLC, wyposażony w detektor DAD
- Chromatografy żelowe GPC firmy Shimadzu wyposażone w detektor refraktometryczny
- Mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą i regulacją obrotów (AREX-6 DigitaPro)
- Myjka ultradźwiękowa, Polsonic
- Potencjostat, Metrohm Autolab
- Sonikator, VCX 130, Sonics
- Szkło laboratoryjne
- Spektrometr NMR Bruker Avance (500 MHz)
- Spektrofotometr UV-Vis z matrycą diodową HP-8453, Hewlett Packard
- Suszarka próżniowa, SPU-200, Colector
- Waga laboratoryjna, Radwag, WTB200
- Waga laboratoryjna, OHAUS seria PA
- Zetasizer Nano ZS Malvern Panalytical

2. Metody pomiarowe

2.1. Chromatografia żelowa (GPC)

W celu określenia mas cząsteczkowych oraz rozrzutu mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wykonano chromatografię żelową (*ang. Gel Permeation Chromatography*) przy użyciu dwóch chromatografów firmy Shimadzu różniących się zastosowaną fazą ruchomą. Chromatograf żelowy, w którym fazę ruchomą stanowił *N,N*-dimetyloformamid (czystość HPLC, z dodatkiem 0,1 M LiCl, przepływ 1 mL/min, czas trwania analizy: 45 minut) wyposażony jest w kontroler CBN-40L, degazer DGU-403, autosampler SIL-20AHT, detektor refraktometryczny RID-20A oraz kombinację kolumn PSS GRAM ze stali nierdzewnej (V4A) o rozmiarze porów 10 μm złożoną z prekolumny, jednej kolumny 100 \AA i dwóch kolumn 3000 \AA , których temperatura utrzymywana jest na poziomie 35°C w termostacie CTO-40C. Natomiast chromatograf żelowy, w którym fazę ruchomą stanowił tetrahydrofuran (czystość HPLC, przepływ 1 mL/min, czas trwania analizy: 40 minut) wyposażony jest w kontroler SCL-40, degazer DGU-403, autosampler SIL-20AHT, detektor refraktometryczny RID-20A oraz kombinację kolumn Repro-Gel o rozmiarze porów 5 μm złożoną z prekolumny 500 \AA , kolumny 500 \AA , kolumny 10000 \AA oraz kolumny 100000 \AA , których temperatura utrzymywana jest na poziomie 35°C w termostacie CTO-40C.

2.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (spektroskopia NMR)

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR (*ang. Nuclear Magnetic Resonance*) wykonano za pomocą spektrometru firmy Bruker Avance przy częstotliwości 500 MHz. Przesunięcia chemiczne sygnałów podano w ppm. Próbki przygotowano w rozpuszczalnikach deuterowanych: chloroformie (CDCl_3) i wodzie deuterowanej (D_2O).

2.3. Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Pomiary promieni hydrodynamicznych otrzymanych miceli wykonano metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS, Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical) w temperaturze 22°C.

2.4. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)

- Analiza zawartości kofeiny

Analizę mieszanin w kontekście zawartości kofeiny wykonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) przy użyciu chromatografu cieczowego 1290 Infinity LC z detektorem DAD, wyposażonym w kolumnę Agilent Zorbax Eclipse Plus C18, Rapid Resolution HT, 90 Å, (4,6 × 50 mm, 1,8 μm, 600 bar) termostatowaną w 30°C. Analizę chromatogramów wykonano za pomocą programu LC OpenLab (Agilent Technologies). Warunki eksperymentu były następujące: fazą ruchomą był roztwór wody (75%) i metanolu (25%), natężenie przepływu 1,0 mL·min⁻¹, długość fali detekcji 272 nm.

- Analiza zawartości antyoksydantów

Analizę mieszanin w kontekście zawartości antyoksydantów wykonano za również pomocą chromatografii cieczowej przy użyciu chromatografu cieczowego Agilent 1100 Series z detektorem VWD. Zastosowano kolumnę Kromasil C18 (4,6 x 250 mm, 5 μm) termostatowaną w 30°C. Analizę chromatogramów wykonano za pomocą oprogramowania Chemstation (Agilent Technologies). Warunki analizy były następujące: fazą ruchomą stanowił roztwór wody (70%) i metanolu (30%), natężenie przepływu 1,0 mL·min⁻¹, długość fali detekcji 278 nm.

2.5. Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV)

Analizę woltamperometrii impulsowej różnicowej (DPV) przeprowadzono na potencjostacie Metrohm Autolab z układem elektrod: elektrody pracującej (WE) elektrody z węgla szklanego (GCE) ($A = 1,71 \text{ cm}^2$), elektrody chlorosrebrowej (o potencjale 0 V w odniesieniu do potencjału nasyconej elektrody kalomelowej (SCE)) jako elektrody odniesienia (RE) i drutu platynowego ($l = 7 \text{ cm}$, $d = 1 \text{ mm}$) jako przeciwelektrody (CE). Parametry analizy DPV: potencjał impulsu 50 mV, czas impulsu 50 ms i szybkość skanowania 50 mV·s⁻¹.

2.6. Analiza *foot-of-the-wave* (FOWA)

Analizę woltamperometryczną *foot-of-the-wave* (FOWA) przeprowadzono na

potencjostacie Metrohm Autolab z układem elektrod: elektrody platynowej ($A = 1,71 \text{ cm}^2$) jako elektrody pracującej (WE), elektrody chlorosrebrowej (o potencjale 0 V w odniesieniu do potencjału nasyconej elektrody kalomelowej (SCE)) jako elektrody odniesienia (RE) i drutu aluminiowego ($l = 9 \text{ cm}$, $d = 1 \text{ mm}$) jako przeciwelektrody (CE). Przeprowadzono serię pomiarów CV w układzie miniemulsyjnym, w którym bromek sodu (0,1 M) pełnił rolę elektrolitu.

3. Synteza polimerów rozgałęzionych w układach dyspersyjnych

3.1. Synteza szczotek polimerowych z rdzenia bromowanej ryboflawiny

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D2] akrylan *n*-butylu (*n*BA; 6,75 mL, 46,9 mmol) przefiltrowano przez złożę zasadowego tlenku glinu, po czym zmieszano z bromowaną ryboflawiną (Rib-Br₂; 316 mg, 0,469 mmol) i heksadekanem (HD; 842 μL, 2,86 mmol). Równocześnie przygotowano roztwór kompleksu katalitycznego (940 μL 0,05 M roztworu Cu^{II}Br₂/TPMA w wodzie destylowanej), odważono odpowiednie ilości NaBr (346,8 mg, 3,37 mmol) oraz SDS (370 mg, 1,28 mmol) i rozpuszczono w 31,5 mL wody destylowanej. Roztwory wodne i organiczne zmieszano i poddano działaniu ultradźwięków w atmosferze powietrza. Reakcję prowadzono w łaźni ultradźwiękowej (40 kHz, 250 W) w atmosferze argonu. Próbkę pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych (MWD) otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC.

3.2. Synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy

- Synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej sacharozy

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D3] akrylan *n*-butylu (1,68 mL, 11,7 mmol) przefiltrowano przez złożę zasadowego tlenku glinu, po czym zmieszano z bromowaną sacharozą (Sucr-Br₈; 75 mg, 0,049 mmol) oraz heksadekanem (HD; 210 μL, 0,71 mmol). W drugiej zlewce odważono NaBr (87 mg, 0,85 mmol) i SDS (93 mg, 0,32 mmol), rozpuszczono w 7,94 mL wody destylowanej i dodano 160 μL roztworu Cu^{II}Br₂/TPMA

(0,05 M w wodzie destylowanej). Roztwory wodne i organiczne zmieszano i poddano homogenizacji za pomocą ultradźwięków postępując analogicznie jak w przypadku procedury z bromowaną ryboflawiną. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych (MWD) otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC.

- Synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej laktulozy

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D3] akrylan *n*-butylu (1,68 mL, 11,7 mmol) przefiltrowano przez złożę zasadowego tlenku glinu, po czym zmieszano z bromowaną laktulozą (Lact-Br₈; 90 mg, 0,058 mmol) oraz heksadekanem (HD; 210 μL, 0,71 mmol). Równocześnie przygotowano roztwór kompleksu katalitycznego (93 μL 0,05 M roztworu Cu^{II}Br₂/TPMA w wodzie destylowanej), odważono odpowiednie ilości NaBr (87 mg, 0,85 mmol) oraz SDS (93 mg, 0,32 mmol) i rozpuszczono w 8,0 mL wody destylowanej. Roztwory wodne i organiczne zmieszano i poddano homogenizacji za pomocą ultradźwięków postępując analogicznie jak w przypadku procedury z bromowaną ryboflawiną i sacharozą. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych (MWD) otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC.

4. Synteza polimerów liniowych w roztworach kawy

4.1. Przygotowanie ekstraktów kawowych

- Ekstrakt równowagowej mieszanki kawy Arabika i Robusta

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] odważono odpowiednio 5 g, 7,5 g oraz 10 g kawy Segafredo Espresso Casa (równowagowa mieszanka kawy arabskiej oraz kongijskiej) i dopełniono do 100 g gorącą wodą destylowaną. Po 1 godzinie ekstrakt przefiltrowano na lejku Büchnera i otrzymano roztwory o stężeniach odpowiednio 5%, 7,5% oraz 10%.

- Ekstrakt kawy Arabiki

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] odważono 7,5 g kawy Segafredo Arabika (czysta mieszanka kawy arabskiej) i dopełniono do 100 g gorącą wodą destylowaną. Po 1 godzinie ekstrakt przefiltrowano na lejku Büchnera i otrzymano roztwór o stężeniu 7,5%.

4.2. Analiza ilościowa zawartości kofeiny w przygotowanych ekstraktach kawowych techniką HPLC

Analizę mieszanin w kontekście zawartości kofeiny wykonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej przy użyciu systemu 1290 Infinity LC z detektorem DAD (szczegóły w punkcie 2.4 w części III). Krzywą kalibracyjną wyznaczono dla próbek kofeiny w zakresie stężeń od 0,05 do 1,68 mM, przygotowanych przez rozpuszczenie czystej kofeiny w fazie ruchomej. Stwierdzono dobrą liniowość w całym badanym zakresie stężeń. Do analizy próbek kawy napoje rozcieńczano w stosunku 1:20 w fazie ruchomej. Otrzymane w ten sposób roztwory przed analizą przefiltrowano przez złożę aminowe (100 mg) z wykorzystaniem filtrów nylonowych o średnicy porów 0,45 μm (Agilent Technologies). Stężenie kofeiny określono z wykorzystaniem wcześniej opisanej krzywej kalibracyjnej. Dla każdej próbki przeprowadzono dwukrotną analizę HPLC, w wyniku której przyjęto średnią z tych dwóch wartości [D1].

4.3. Analiza ilościowa zawartości kofeiny w przygotowanych ekstraktach kawowych techniką DPV

Analizę DPV przeprowadzono na potencjostacie Metrohm Autolab zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 2.5 w części III. Podczas rejestracji woltamperogramów wykonywano skanowanie anodowe w celu określenia maksymalnego prądu anodowego kofeiny utlenionej w roztworze elektrolitu podtrzymującego (0,1 M H_2SO_4 w wodzie dejonizowanej). Krzywą kalibracyjną dla próbek kofeiny wyznaczono na podstawie siedmiu różnych stężeń kofeiny (od 0,2 do 1,4 mM) rozpuszczonej w 0,1 M wodnym roztworze kwasu siarkowego. Dla każdego punktu krzywej wykonano trzy niezależne skany DPV i jako wartość punktu przyjęto średnią wartość prądu z pomiarów. Analizę DPV próbek kawy przeprowadzono standardową metodą dodatku wzorca. Próbki ekstraktów kawowych rozcieńczono w stosunku 1:10 w 0,1 M wodnym roztworze H_2SO_4 , a następnie wzbogacono 200, 400 i 600 μL 10 mM roztworem wzorcowym kofeiny w 0,1 M H_2SO_4 . Dla każdej próby zarejestrowano trzy niezależne skany DPV i jako wynik końcowy przyjęto średnią z trzech pomiarów [D1].

4.4. Synteza polimerów hydrofilowych

- Synteza PDMAEMA w wodzie

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 82,3 mg NaBr (0,8 mmol), 4,0 mL wody destylowanej, 3,2 mL DMAEMA (19 mmol) i 139 μ L 10% roztworu 2-bromoizomaślanu etylu (EBiB) w DMF. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) wprowadzono 23,8 μ L roztworu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w wodzie destylowanej (0,05 M). Syntezę prowadzono przy intensywnym mieszaniu (800 obr/min) w temperaturze pokojowej (22°C). Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych (MWD) otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC (z użyciem DMF + 10 mM LiCl jako eluentu).

- Synteza PDMAEMA w wodnym ekstrakcie kawy

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 82,3 mg NaBr (0,8 mmol), 4,0 mL wodnego ekstraktu kawy, 3,2 mL DMAEMA (19 mmol) i 139 μ L 10% roztworu 2-bromoizomaślanu etylu (EBiB) w DMF. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) wprowadzono 23,8 μ L roztworu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w wodzie destylowanej (0,05 M). Syntezę prowadzono postępując analogicznie jak w przypadku procedury polimeryzacji w środowisku wodnym (podrozdział „Synteza PDMAEMA w wodzie”).

- Synteza PGMA w wodnym ekstrakcie kawy

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 82,3 mg NaBr (0,8 mmol), 4,0 mL wodnego ekstraktu kawy, 3,2 mL GMA (24 mmol) i 178 μ L 10% roztworu 2-bromoizomaślanu etylu (EBiB) w DMF. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) wprowadzono 25,2 μ L roztworu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w wodzie destylowanej (0,05 M). Syntezę prowadzono postępując analogicznie jak w przypadku procedury polimeryzacji w środowisku wodnym (podrozdział „Synteza PDMAEMA w wodzie”).

- Synteza POEGMA w wodnym ekstrakcie kawy

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 82,3 mg NaBr (0,8 mmol), 4,0 mL wodnego ekstraktu kawy, 3,2 mL OEGMA (7 mmol) i 51 μ L 10% roztworu 2-bromoizomaślanu etylu (EBiB) w DMF. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) wprowadzono 25 μ L roztworu Cu^{II}Br₂/TPMA w wodzie destylowanej (0,05 M). Syntezę prowadzono postępując analogicznie jak w przypadku procedury polimeryzacji w środowisku wodnym (podrozdział „Synteza PDMAEMA w wodzie”).

4.5. Synteza polimerów hydrofobowych

- Synteza PnBA w miniemulsji przygotowanej z roztworu kawy

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D1] do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono mieszaninę reakcyjną – nBA (2,02 mL, 14,0 mmol), EBiB (71,2 μ L, 0,14 mmol), HD (0,21 mL, 0,73 mmol), 0,05 M wodny roztwór Cu^{II}Br₂/TPMA (200 μ L), NaBr (105 mg, 1,02 mmol), SDS (112 mg, 0,39 mmol) i roztwór kawy (9,5 mL, 10% ekstrakt mieszanki Arabika i Robusta) – uprzednio poddaną działaniu ultradźwięków (130 W, 20 kHz) przy użyciu sonifikatora (VCX 130, Sonics) przez 20 minut. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) syntezę prowadzono przy intensywnym mieszaniu (950 obr/min) w temperaturze 55°C. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC (z użyciem THF jako eluentu).

5. Synteza polimerów hydrofobowych w roztworach miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty

5.1. Przygotowanie naparu z herbaty

Odważono 3 g liści herbaty i przeniesiono do kolby stożkowej. Następnie dodano 70,0 mL gorącej wody destylowanej o temperaturze 90°C (najczęściej używanej do przygotowania naparów roślinnych). Po 1 godzinie ekstrakt przefiltrowano na lejku Büchnera.

5.2. Analiza ilościowa zawartości antyoksydantów w przygotowanych naparach herbat techniką HPLC

Analizę mieszanin w kontekście zawartości antyoksydantów w przygotowanych naparach herbat wykonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej przy użyciu systemu Agilent 1100 Series z detektorem VWD (szczegóły w punkcie 2.4 w części III). Krzywą kalibracyjną wyznaczono dla sześciu oznaczanych związków poprzez rozpuszczenie odpowiednich ilości w fazie ruchomej. Stwierdzono dobrą liniowość krzywych kalibracyjnych w całym badanym zakresie stężeń. Do analizy próbek herbat napoje rozcieńczano w stosunku 1:10 w fazie ruchomej. Otrzymane w ten sposób roztwory przed analizą przefiltrowano przez złożę aminowe (100 mg) z wykorzystaniem filtrów nylonowych o średnicy porów 0,45 μm (Agilent Technologies). Stężenie każdej substancji określono z wykorzystaniem wcześniej opisanych krzywych kalibracyjnych. Dla każdej próbki przeprowadzono dwukrotną analizę HPLC, w wyniku której przyjęto średnią z tych dwóch wartości.

5.3. Analiza ilościowa zawartości kofeiny w przygotowanych naparach herbat kawowych techniką DPV

Analizę DPV przeprowadzono na potencjostacie Metrohm Autolab zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 2.5 w części III. Podczas rejestracji woltamperogramów wykonywano skanowanie anodowe w celu określenia maksymalnego prądu anodowego kofeiny utlenionej w roztworze elektrolitu podtrzymującego (0,1 M H_2SO_4 w wodzie dejonizowanej). Krzywą kalibracyjną dla próbek kofeiny wyznaczono na podstawie siedmiu różnych stężeń kofeiny (od 0,2 do 1,4 mM) rozpuszczonej w 0,1 M wodnym roztworze kwasu siarkowego. Dla każdego punktu krzywej wykonano trzy niezależne skany DPV i jako wartość punktu przyjęto średnią wartość prądu z pomiarów. Analizę DPV próbek herbaty przeprowadzono standardową metodą dodatku wzorca. Analizowane próbki herbat rozcieńczono w 0,1 M wodnym roztworze H_2SO_4 w stosunku objętościowym 1:20 i wzbogacano odpowiednio 50, 150 i 200 μL wzorcowym roztworem 10 mM kofeiny podczas badania herbaty czarnej i zielonej oraz 25, 50 i 75 μL standardowym roztworem 10 mM kofeiny podczas badania herbaty czerwonej. Dla każdej próby zarejestrowano trzy niezależne skany DPV i jako wynik końcowy przyjęto średnią z trzech pomiarów.

5.4. Analiza *foot-of-the-wave* (FOWA)

Analizę FOWA wykonano na potencjostacie Metrohm Autolab zgodnie z wcześniej opisaną procedurą (szczegóły w punkcie 2.6 w części III). Przeprowadzono serię pomiarów CV w układzie miniemulsyjnym o następującym składzie: *n*BA (1,8 mL, 12,3 mmol), HD (0,22 mL, 0,75 mmol), wodny roztwór kompleksu katalitycznego Cu^{II}Br₂/TPMA (0,5 mL, 0,05M), NaBr (91 mg, 0,88 mmol), SDS (100 mg, 0,35 mmol) i roztwór odpowiedniej herbaty (7,5 mL). Następnie wprowadzono inicjator (EBiB, 18 μL, 0,12 mmol) oraz TEMPO (97,5 mg, 0,62 mmol) i wykonano pomiary CV przy identycznych prędkości skanowania.

5.5. Zastosowanie herbaty w syntezie ARGET ATRP w roztworze miniemulsji

- Synteza *Pn*BA w miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty

Do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono mieszaninę reakcyjną – *n*BA (1,80 mL, 12,3 mmol), EBiB (18,0 μL, 0,12 mmol), HD (0,22 mL, 0,75 mmol), 0,05 M wodny roztwór Cu^{II}Br₂/TPMA (150 μL), NaBr (91 mg, 0,88 mmol), SDS (100 mg, 0,35 mmol) i ekstrakt herbaty odpowiednio czarnej, czerwonej oraz zielonej (8 mL) – uprzednio poddaną działaniu ultradźwięków (130 W, 20 kHz) przy użyciu sonifikatora (VCX 130, Sonics) przez 10 minut. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) syntezę prowadzono przy intensywnym mieszaniu (950 obr/min) w temperaturze 55°C. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC (z użyciem THF jako eluentu).

- Synteza *Pt*BA w miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty

Do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono mieszaninę reakcyjną – *t*BA (1,80 mL, 12,3 mmol), EBiB (18,0 μL, 0,12 mmol), HD (0,22 mL, 0,75 mmol), 0,05 M wodny roztwór Cu^{II}Br₂/TPMA (150 μL), NaBr (91 mg, 0,88 mmol), SDS (100 mg, 0,35 mmol) i ekstrakt czarnej herbaty (8 mL) – uprzednio poddaną działaniu ultradźwięków (130 W,

20 kHz) przy użyciu sonifikatora (VCX 130, Sonics) przez 10 minut. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) syntezę prowadzono przy intensywnym mieszaniu (950 obr/min) w temperaturze 55°C. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC (z użyciem THF jako eluentu).

- Synteza PMMA w miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty

Do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono mieszaninę reakcyjną – MMA (1,50 mL, 15,0 mmol), EBPA (26,3 μ L, 0,15 mmol), HD (0,21 mL, 0,71 mmol), 0,05 M wodny roztwór $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (180 μ L), NaBr (89 mg, 0,87 mmol), SDS (93 mg, 0,32 mmol) i ekstrakt czarnej herbaty (8 mL) – uprzednio poddaną działaniu ultradźwięków (130 W, 20 kHz) przy użyciu sonifikatora (VCX 130, Sonics) przez 10 minut. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) syntezę prowadzono przy intensywnym mieszaniu (950 obr/min) w temperaturze 55°C. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC (z użyciem THF jako eluentu).

5.6. Badanie wpływu antyoksydantów na przebieg polimeryzacji

- Synteza *Pn*BA w miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty czarnej z zastosowaniem 5-krotnego, 15-krotnego, 20-krotnego i 50-krotnego nadmiaru antyoksydantów w stosunku do ilości miedzi

Do kolby Schlenka wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono mieszaninę reakcyjną – *n*BA (1,80 mL, 12,3 mmol), EBiB (18,0 μ L, 0,12 mmol), HD (0,22 mL, 0,75 mmol), 0,05 M wodny roztwór $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (295 μ L dla 5-krotnego nadmiaru antyoksydantów, 96 μ L dla 15-krotnego nadmiaru antyoksydantów, 72 μ L dla 20-krotnego nadmiaru antyoksydantów, 29 μ L dla 50-krotnego nadmiaru antyoksydantów), NaBr (91 mg, 0,88 mmol), SDS (100 mg, 0,35 mmol) i ekstrakt herbaty odpowiednio czarnej, czerwonej oraz zielonej (8 mL) – uprzednio poddaną działaniu ultradźwięków (130 W, 20 kHz) przy użyciu sonifikatora (VCX 130, Sonics) przez 10 minut. Po odgazowaniu mieszaniny reakcyjnej (stosując argon) syntezę prowadzono przy intensywnym mieszaniu (950 obr/min)

w temperaturze 55°C. Próbki mieszaniny reakcyjnej pobierano okresowo w celu śledzenia konwersji monomeru za pomocą analizy grawimetrycznej. Liczbowo-średnią masę cząsteczkową (M_n) oraz rozrzut mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów wyznaczono za pomocą analizy GPC (z użyciem THF jako eluentu).

IV. Omówienie wyników i dyskusja

1. Synteza polimerów rozgałęzionych w roztworach miniemulsji

W niniejszym podrozdziale przedstawiono koncepcję syntez polimerów gwiaździstych oraz szczotek polimerowych, których szczegółowy opis zamieszczono w publikacjach naukowych które były częścią pracy doktorskiej dr inż. Izabeli Zaborniak:

- D2.** Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, *Journal of Applied Polymer Science* 2020, 137, 49275.
- D3.** Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Paweł Chmielarz: „Synthesis of sugar-based macromolecules via sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979.

Reakcje prowadzono w układzie miniemulsyjnym technikami sono-ATRP oraz ARGET ATRP stosując obniżoną ilość kompleksu katalitycznego.

1.1. Synteza szczotek polimerowych z rdzenia bromowanej ryboflawiny

W pierwszym etapie przygotowano trójfunkcyjną makrocząsteczkę w oparciu o strukturę ryboflawiny, poprzez częściową modyfikację łańcucha rybitolowego, uzyskując makroinicjator z dwoma miejscami inicjacji (zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D2] oraz pracy przeglądowej [D4]).

Otrzymany związek z wbudowanymi miejscami inicjacji (RF-Br₂) pełnił rolę:

- inicjatora polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu *n*BA (za sprawą atomów bromu obecnych w łańcuchu rybitolowym),

- związku redukującego kompleks dezaktywatora do aktywatora (ze względu na zachowane właściwości redoks niezmodyfikowanego pierścienia izoalloksazynowego),
- czynnika chemicznego, który umożliwił polimeryzację w atmosferze powietrza (nadmiar czynnika redukującego w stosunku do katalizatora efektywnie konsumuje tlen zawarty w układzie reakcyjnym) [D4].

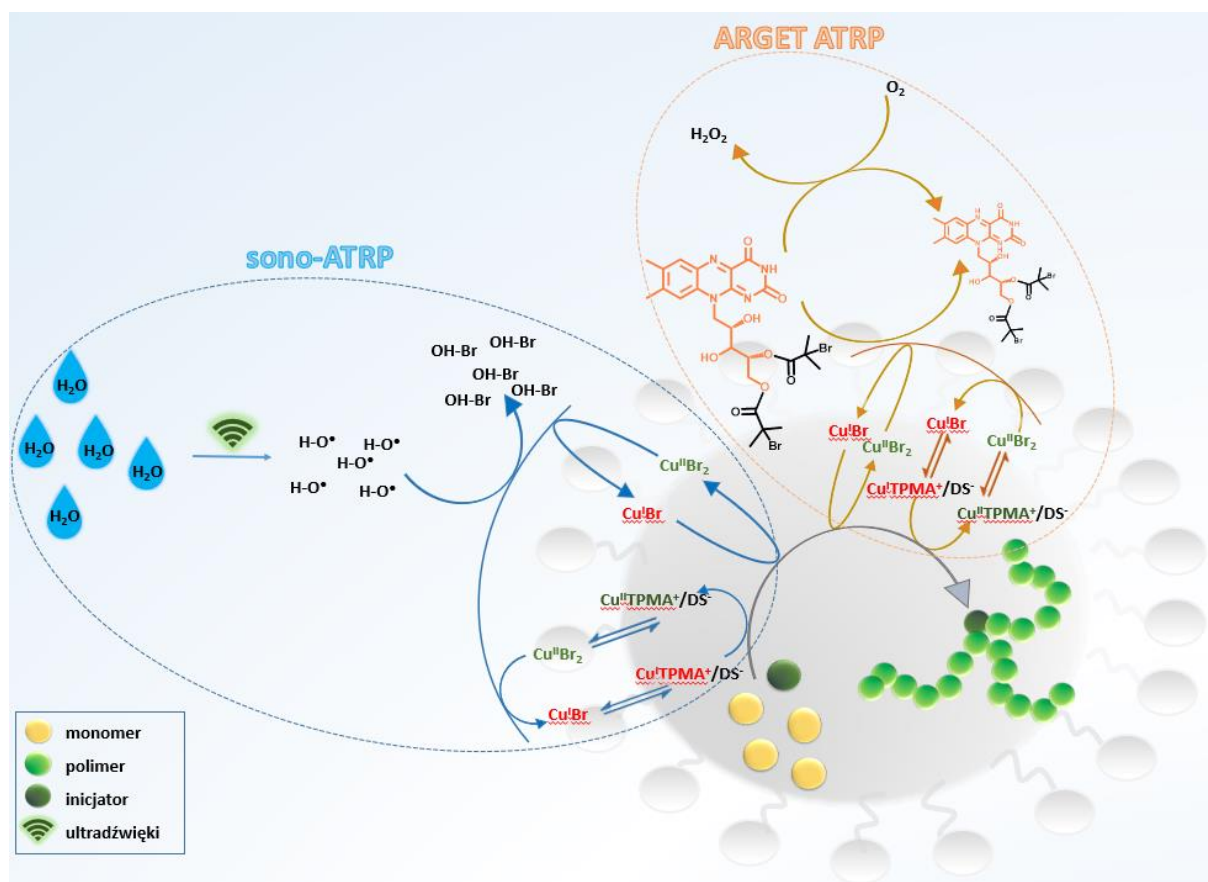
W tym przypadku dzięki zachowaniu niezmodyfikowanych dwóch grup hydroksylowych w łańcuchu rybitolowym ryboflawiny, omawiana strategia zakłada obecność makroinicjatora ATRP na granicy fazy dyspersyjnej i zdyspergowanej zgodnie z mechanizmem „pickering”, co dodatkowo stabilizuje krople monomeru oraz ze względu na obecność 95% kompleksu katalitycznego na powierzchni miceli – poprawia efektywność polimeryzacji (Schemat 13). Jest to o tyle istotne, iż taka makrocząsteczka umożliwia redukcję dezaktywatora do kompleksu aktywatora przez niezmodyfikowany pierścień izoalloksazynowy, który bez konieczności wnikania do wnętrza hydrofobowych miceli inicjuje polimeryzację za sprawą atomów bromu obecnych w łańcuchu rybitolowym [D2, D4].

Opracowanie – opisanego w pracy doktorskiej dr inż. Izabeli Zaborniak – ekonomicznego, a jednocześnie przyjaznego środowisku i atrakcyjnego przemysłowo rozwiązania w zakresie kontrolowanych technik polimeryzacji rodnikowej poprzez stosowanie miniemulsji jako środowiska reakcyjnego, oraz zastąpienie organicznych związków chemicznych powszechnie stosowanych w układach reakcyjnych ATRP strukturami występującymi w przyrodzie stanowi niewątpliwie istotny wkład w rozwój nauk inżyniersko-technicznych.

1.2. Synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy

Kolejnym etapem z przedstawionych prac badawczych – również opisanym w pracy doktorskiej dr inż. Izabeli Zaborniak – było wykorzystanie koncepcji sono-ATRP w środowisku miniemulsji do syntezy polimerów rozgałęzionych, optymalizując przy tym układy reakcyjne lub opracowując całkiem nowe rozwiązania syntetyczne [D3, D4]. W tym przypadku zmodyfikowana sacharoza oraz laktuloza posłużyły jako rdzenie (makroinicjatory ATRP z ośmioma miejscami inicjacji) w syntezie polimerów gwiaździstych z hydrofobowymi ramionami PnBA (Schemat 13). W każdej z omawianych reakcji stosowano jak najniższe

stężenie kompleksu katalitycznego, za każdym razem uzyskując związki wielkocząsteczkowe o wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych.



Schemat 13. Synteza polimerów rozgałęzionych technikami sono-ATRP oraz ARGET ATRP w miniemulsji [materiały zaczerpnięte z prac D2–D4].

2. Synteza polimerów liniowych w roztworach kawy

W niniejszym podrozdziale zaprezentowano wyniki opublikowane w pracy [D1], a dotyczące syntezy związków wielkocząsteczkowych o charakterze hydrofilowym oraz hydrofobowym w mieszkankach kawowych o różnym składzie oraz intensywności ekstraktu. Wybrane ekstrakty kawowe zastosowano jako środowisko reakcji ARGET ATRP, bez wprowadzania dodatkowych substancji redukujących kompleks dezaktywatora do aktywatora, gdyż rolę tę pełniły antyoksydanty zawarte w ziarnach kawy. Ilość kluczowego czynnika redukującego – kofeiny została wyznaczona za pomocą techniki DPV, a następnie potwierdzona z wykorzystaniem analizy HPLC. W tym miejscu warto nadmienić, iż ziarna kawy są również bogatym źródłem innych związków biologicznie czynnych, wśród których oprócz kofeiny

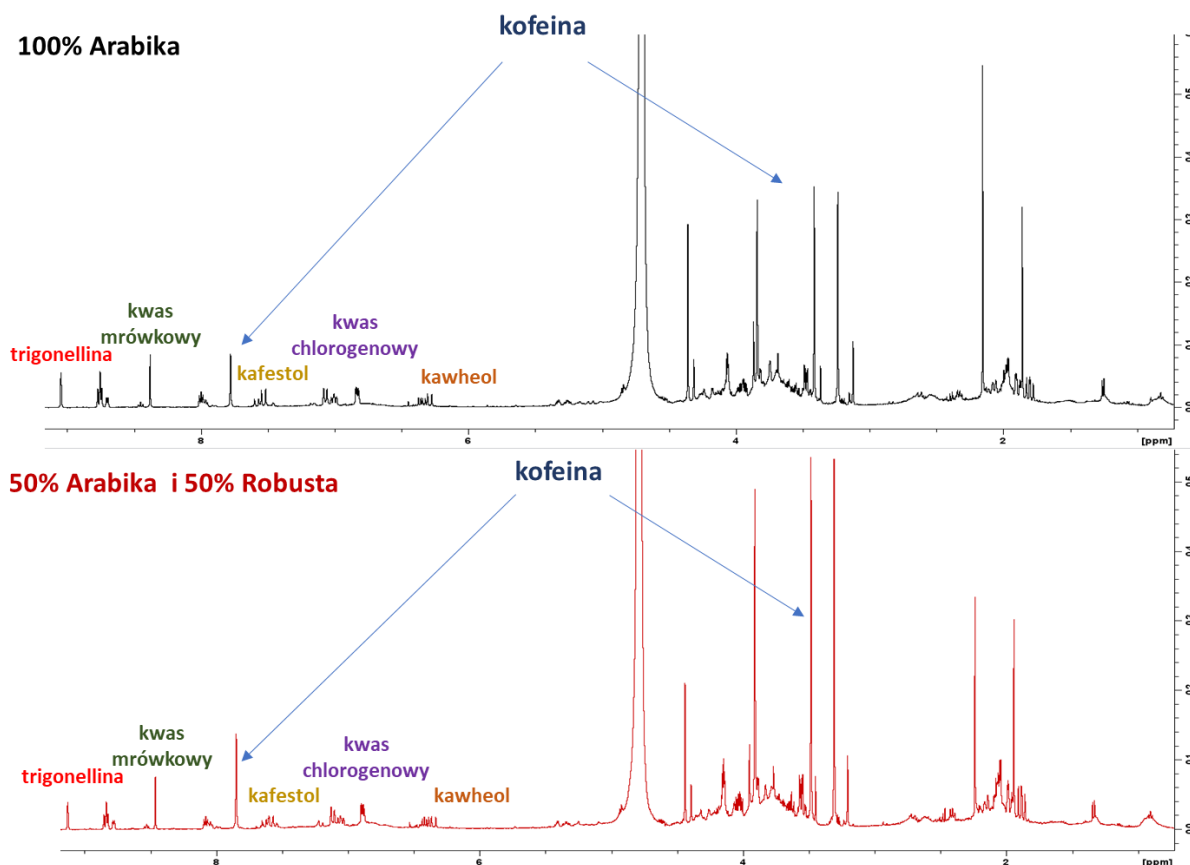
można wymienić kwas chlorogenowy, kwas mrówkowy, kafestol, kahweol i trigonelinę [122], których to obecność potwierdziły analizy ^1H NMR.

2.1. Analiza składu wybranych mieszanek kawowych

Na świecie znanych jest ponad pięćset rodzajów kawowców, wśród których dwa są uprawiane na wielką skalę [123]. Są to: kawa arabska (Arabica) oraz kawa kongijska (Robusta) [123]. Pochodząca z Etiopii odmiana Arabica jest ceniona przez baristów za delikatny smak, który wynika z relatywnie niskiej zawartości kofeiny, natomiast Robusta pochodząca z centralnej i zachodniej Afryki Subsaharyjskiej, ma dość ostry i wyrazisty aromat, ponieważ jej ziarna są bogatsze w kofeinę i związki fenolowe [124]. Należy jednak zauważyć, że również produkty uboczne przetwarzania kawy, tj. srebrna łuska kawy i ekstrakt wypalanej kawy zawierają dużą ilość antyoksydantów [122, 125, 126], których zagospodarowanie jest jednym z zadań „zielonej chemii”. W celach eksperymentalnych wybrano mieszanki popularnych, dostępnych komercyjnie kaw: czyste ziarna Arabiki oraz proporcjonalną mieszankę kawy kongijskiej i arabskiej. Kawę parzono metodą tradycyjną, zalewając odpowiednią ilość zmielonej kawy gorącą wodą destylowaną, otrzymując ekstrakty o stężeniach równych 5%, 7,5% oraz 10% fusów kawowych.

2.1.1. Analiza jakościowa metodą ^1H NMR

W celu określenia składu mieszanek kawowych zastosowano technikę protonowego rezonansu jądrowego (^1H NMR). W tym celu badany ekstrakt kawowy odparowano, a następnie rozpuszczono w wodzie deuterowanego (D_2O). Otrzymane widma przedstawiono na Rysunku 5.



Rysunek 5. Widmo ¹H NMR próbek kawy: Segafredo Arabica i Segafredo Espresso CASA przygotowanych w D₂O (500 MHz, 25°C).

Sygnaly charakterystyczne dla antyoksydantów zawartych w kawie opisano na podstawie literatury [127, 128]. W badanych ekstraktach występują:

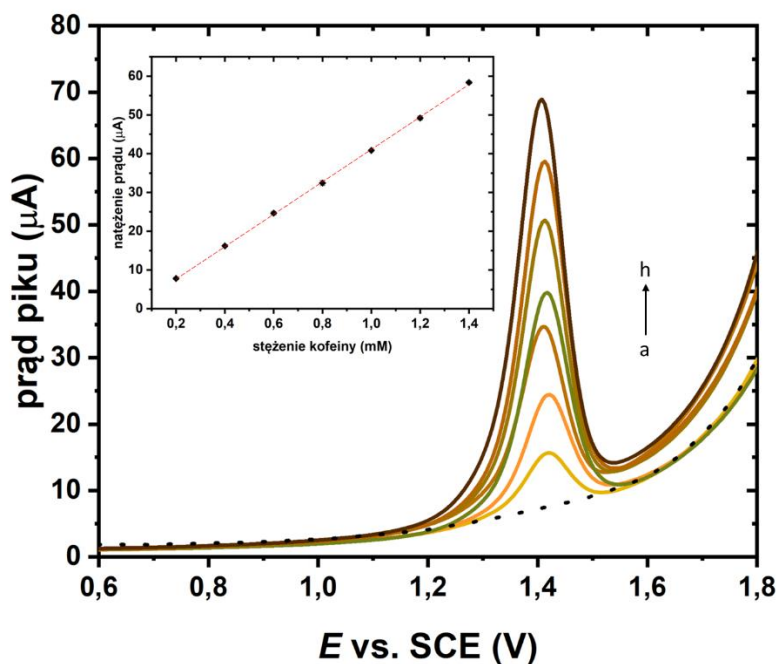
- kofeina o charakterystycznych sygnałach w postaci singletów przy przesunięciu chemicznym (δ): 3,22–3,25 ppm (3H, -CH₃), 3,39–3,42 ppm (3H, -CH₃) oraz 7,74–7,81 ppm (3H, -CH₃),
- kahweol o charakterystycznym dubletcie przy δ : 6,25–6,30 ppm (1H, -CH),
- kwas chlorogenowy o charakterystycznym dubletcie przy δ : 7,49–7,55 ppm (1H, -CH),
- kafestol o charakterystycznym dubletcie przy δ : 7,95–8,00 ppm (1H, -CH),
- kwas mrówkowy o charakterystycznym sygnale w postaci singletu przy δ : 8,36–8,39 ppm (1H, -CH),
- trigonellina o charakterystycznym singletcie przy δ : 9,03–9,06 ppm (1H, -CH).

Najintensywniejsze sygnaly w widmach ¹H NMR omawianych ekstraktów kawy

pochodziły od kofeiny. Ponadto związki o potencjale antyoksydacyjnym, takie jak kahweol, kafestol i trigonellina wykazywały rozdzielone i nienakładające się sygnały. Wyniki te są zgodne z badaniami publikowanymi w literaturze nt. analizy ^1H NMR kaw gatunku Arabika oraz Robusta [127, 128].

2.1.2. Analiza ilościowa

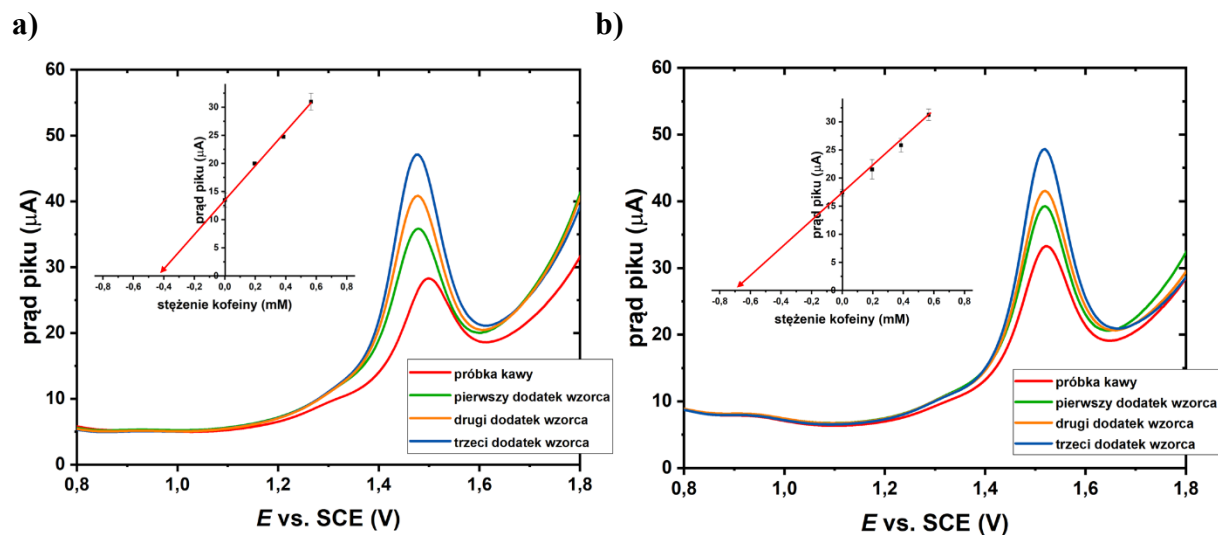
Zawartość kofeiny w przygotowanych ekstraktach kawowych wyznaczono za pomocą techniki DPV zgodnie z procedurą opisaną w pracy [129]. Zastosowano metodę dodatku wzorca wewnętrznego, jednocześnie wyznaczono krzywą kalibracji, potwierdzając prostoliniową zależność wysokości pików prądu anodowego kofeiny w funkcji jej stężenia dla badanego zakresu stężeń (od 0,2 do 1,4 mM). Uzyskaną krzywą kalibracji oraz woltamperogramy wzorców przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Woltamperogramy DPV otrzymane dla roztworów wzorcowych kofeiny o stężeniach 0,2 mM – 1,4 mM przygotowane w 0,1 M H_2SO_4 . Parametry DPV: elektroda pracująca: GCE, potencjał impulsu 50 mV, czas impulsu 50 ms, szybkość skanowania 50 mV/s.

Próbki ekstraktów kawowych rozcieńczonych w stosunku 1:10 w 0,1 M wodnym roztworze H_2SO_4 wzbogacono odpowiednio 200, 400 i 600 μl 10 mM roztworem wzorcowym

kofeiny (w 0,1 M H₂SO₄). Za każdym razem rejestrowano trzy niezależne skany DPV przyjmując za wynik końcowy średnią wartości prądu dla trzech pomiarów. Rysunek 7a oraz 7b przedstawia woltamperogram DPV dla próbki kawy arabskiej oraz mieszanki kawy kongijskiej i arabskiej przed i po wzbogaceniu odpowiednią ilością wzorca.



Rysunek 7. Woltamperogramy DPV otrzymane dla próbek kawy: a) 7,5% Arabiki oraz b) 7,5% Arabiki i Robusty (50/50%) 10-krotnie rozcieńczonych w 0,1 M wodnym roztworze H₂SO₄ metodą dodatku wzorca wewnętrznego (200, 400 i 600 µl 10 mM roztworu kofeiny). Parametry DPV: elektroda pracująca: GCE, potencjał impulsu 50 mV, czas impulsu 50 ms, szybkość skanowania 50 mV/s.

W celu dodatkowego potwierdzenia wyników analizy DPV, jedną próbkę 7,5% roztworu ekstraktu kawy Arabiki i Robusta oraz jedną próbkę 7,5% roztworu czystego ekstraktu kawy arabskiej przeanalizowano referencyjną metodą HPLC [129]. Wyniki zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie wyników analizy stężenia kofeiny uzyskanych dla różnych próbek ekstraktów kawowych za pomocą technik DPV oraz HPLC.

Rodzaj ekstraktu	Stężenie kofeiny [mM]	
	Analiza DPV	HPLC
7,5% Arabika	4,47 (s*: $7,64 \cdot 10^{-7}$)	4,31 (s: $7,28 \cdot 10^{-2}$)
5% Arabika i Robusta (50/50%)	4,65 (s: $1,20 \cdot 10^{-6}$)	-
7,5% Arabika i Robusta (50/50%)	7,00 (s: $1,14 \cdot 10^{-6}$)	7,08 (s: $1,56 \cdot 10^{-2}$)
10% Arabika i Robusta (50/50%)	7,23 (s: $1,35 \cdot 10^{-6}$)	-

*s – odchylenie standardowe próby dla trzech powtórzeń.

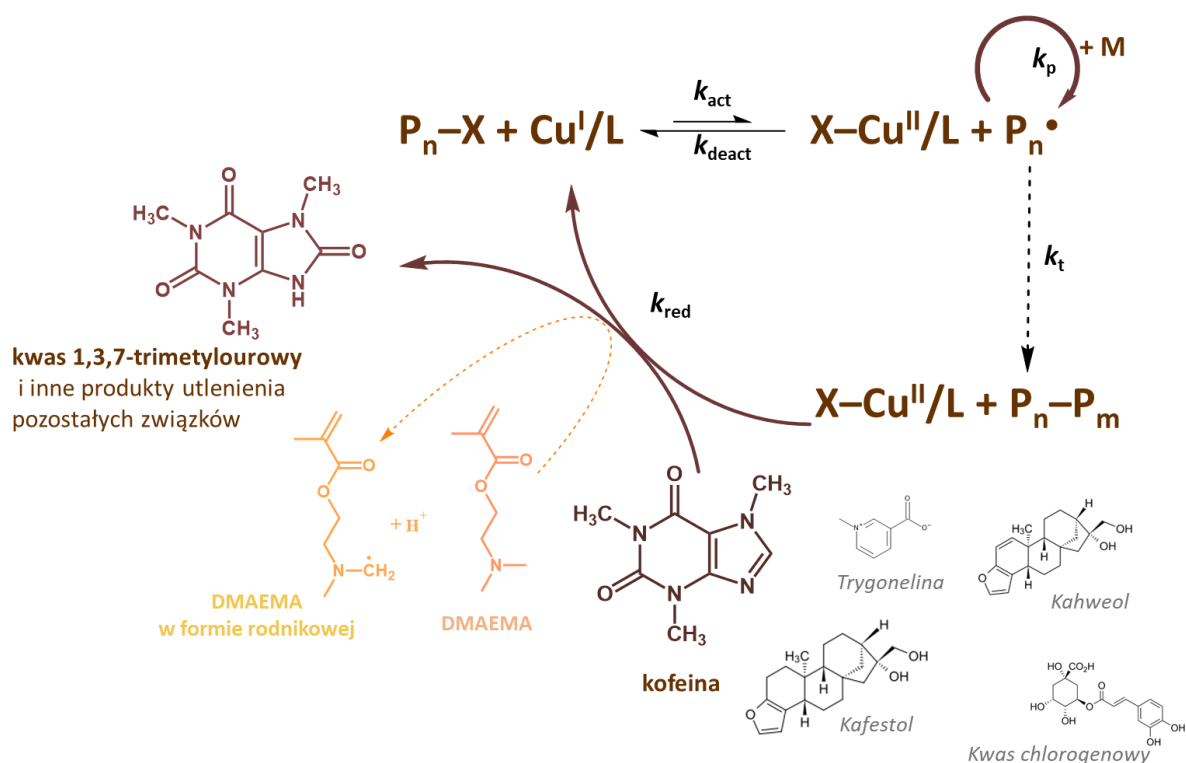
Dane przedstawione w Tabeli 1 potwierdzają, iż wyniki uzyskane techniką DPV (szczegóły dotyczące procedury analizy w rozdziałach 2.5 i 4.3 w części III) są zgodne z wynikami uzyskanymi metodą HPLC (szczegóły dotyczące procedury analizy w rozdziałach 2.4 i 4.2 w części III).

2.2. Omówienie mechanizmu ARGET ATRP w ekstrakcie kawowym

Przebieg polimeryzacji w ekstrakcie kawowym jest zgodny z mechanizmem ARGET ATRP, gdzie rolę czynnika redukującego pełni kofeina oraz pozostałe antyoksydanty. W środowisku reakcji cząsteczki kofeiny ulegają utlenieniu w wyniku reakcji z kompleksem katalitycznym dezaktywatora ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{TPMA}$). Efektem procesu redoks jest redukcja wspomnianego dezaktywatora do kompleksu aktywatora ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{TPMA}$) oraz utlenienie kofeiny do formy rodnikowej. Wspomniana forma rodnikowa reaguje z cząsteczkami wody, dając 8-hydroksykofeinę, która szybko ulega tautomeryzacji do końcowego produktu utleniania kofeiny – kwasu 1,3,7-trimetylourowego [130]. Zgodnie z mechanizmem ATRP, ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy aktywatora i dezaktywatora, która umożliwia zachowanie kontrolowanego charakteru procesu [11, 44].

Mechanizm polimeryzacji metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu charakteryzuje się dodatkową konkurencyjną reakcją, która wynika ze struktury monomeru. Trzeciorzędowe grupy aminowe DMAEMA działają również jako wewnętrzny czynnik redukujący nadmiar $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ do $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ zgodnie z mechanizmem ARGET ATRP [131], przedstawionym na

Schemacie 14.



Schemat 14. Schemat mechanizmu ARGET ATRP w ekstrakcie kawowym.

Główną wadą omawianej metody są jednak reakcje uboczne z udziałem związku redukującego prowadzące do przedwczesnej terminacji. W tym kontekście kompleks dezaktywatora utlenia trzeciorzędową grupę aminową ($RN(CH_3)_2$) DMAEMA do rodników ($R_1R_2N-\dot{C}H_2$), które stanowią dodatkowe miejsca inicjacji reakcji polimeryzacji. Ich obecność w rosnącym łańcuchu PDMAEMA powoduje powstawanie niepożądanych rozgałęzień, co przekłada się na wzrost rozrzutu mas cząsteczkowych otrzymywanych polimerów [131].

2.2.1. Wpływ bromku sodu na mechanizm ARGET ATRP

W związku z występowaniem reakcji ubocznych w środowisku wodnym [74, 132], szczególnie przy zastosowaniu niskiego stężenia katalizatora, zbadano wpływ dodatku NaBr na przebieg polimeryzacji w środowisku ekstraktu równowagowej mieszanki Arabiki i Robusty. W ATRP realizowanej w wodzie jednym z największych wyzwań jest udział niepożądanych reakcji ubocznych, takich jak – wspomnianych już w rozdziale 2 – dysocjacji dezaktywatora ($X-Cu^{II}/L$) do anionu fluorowca (X^-) i formy utlenionej kompleksu katalicznego niezdolnej do dezaktywacji rosnącego łańcucha polimerowego (Cu^{II}/L) oraz

dysproporcjonowanie aktywatora ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$) do kompleksu katalitycznego na wyższym stopniu utlenienia ($\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$) i metalicznej miedzi (Cu^0) [74, 75]. Aby ograniczyć wpływ powyższych czynników na przebieg ATRP konieczne jest zwiększenie stężenia Br^- poprzez dodatek np. bromku sodu, który skutecznie regeneruje $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$. Mając na uwadze powyższe zaplanowano szereg eksperymentów uwzględniający wpływ zmiany stężenia NaBr w układzie reakcyjnym (od 0 do 0,3 M NaBr).

Tabela 2. Wpływ stężenia NaBr na ARGET ATRP w 7,5% roztworze równowagowej mieszanki ziaren Arabiki i Robusty.

Nr ¹	NaBr ² [M]	Konwersja monomeru ³ (%)	DP _{app} ³	k _p ^{app} ³ (h ⁻¹)	M _{n,th} ⁴ (×10 ⁻³)	M _{n,app} ⁵ (×10 ⁻³)	<i>D</i> ⁵	f _i ⁶ (%)
1	0,0	29,5	59	0,70	9,5	78,0	2,04	12,2
2	0,1	70,9	142	2,55	22,6	62,8	1,63	36,0
3	0,3	58,0	116	1,71	18,5	41,3	1,92	44,8

¹ Warunki reakcji: [DMAEMA]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂]₀/[TPMA]₀: 200/1/0,01/0,02; (DMAEMA/ rozpuszczalnik = 0,4/0,6 v/v); T = 22°C; V_c = 8 mL; [DMAEMA]₀ = 19 mM, [I]₀ = 0,09 mM, [Cu^{II}Br₂]₀ = 1,19 μM.

² W ekstrakcie mieszanki kawy arabskiej i kongijskiej o stężeniu 7,5%.

³ Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy ¹H NMR.

⁴ M_{n,th} = ([M]₀/[I]₀) × konwersja monomeru × M_{monomer} + M_{inicjator}.

⁵ M_{n,app} oraz *D* określono na podstawie analizy GPC.

⁶ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) × 100%.

Brak dodatku NaBr skutkuje utratą kontroli nad procesem z powodu dysocjacji kompleksu dezaktywatora i nieefektywnej dezaktywacji propagujących rodników. Zwiększenie stężenia Br^- za sprawą obecności NaBr, jako źródła jonu halogenu umożliwiło w tym przypadku regenerację kompleksu $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$. Wspomniany zabieg [76-80] zapewnił utrzymanie odpowiedniej szybkości dezaktywacji, prowadząc do powstawania polimerów o niskiej dyspersyjności. Tym samym uzyskano kontrolę nad polimeryzacją, czego potwierdzeniem jest wzrost wartości wydajności inicjowania polimeryzacji (f_i), z blisko 12 do ponad 44% (Tabela 2).

2.2.2. Wpływ mieszanki kawowej na ATRP

Polimeryzacje przeprowadzono w roztworach otrzymanych z dwóch różnych mieszanek ziaren kawy czystej Arabiki oraz proporcjonalnej mieszanki kawy arabskiej i kongijskiej. Komercyjnie dostępne mielone mieszanki kawowe zakupiono z Segafredo Zanetti Corporation jako odpowiednio Segafredo Arabica oraz Espresso CASA (Tabela 3, Rysunek 8).

Tabela 3. ARGET ATRP metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu w różnych roztworach mieszanek kawy ziarnistej oraz w wodzie destylowanej.

Nr ¹	Rozpuszczalnik ²	Konwersja		k_p^{app} ³ (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ⁴ ($\times 10^{-3}$)	$M_{n,app}$ ⁵ ($\times 10^{-3}$)	\bar{D} ⁵	f_i ⁶ (%)
		monomeru ³ (%)	DP _{app} ³					
1	woda destylowana	18,2	36	0,094	5,9	51,3	1,63	11,5
2	Arabika i Robusta (50/50%)	70,9	142	2,55	22,6	62,8	1,63	36,0
3	Arabika (100%)	46,6	93	1,28	14,9	45,1	1,88	33,0
4	roztwór kofeiny (7 mM)	13,8	28	0,12	4,6	49,1	1,58	9,4

¹ Warunki reakcji: [DMAEMA]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂]₀/[TPMA]₀: 200/1/0,01/0,02; (DMAEMA/ rozpuszczalnik = 0,4/0,6 v/v); T = 22 C; V_c = 8 mL; [DMAEMA]₀ = 19 mM, [I]₀ = 0,09 mM, [NaBr]₀ = 0,1 M, [Cu^{II}Br₂]₀ = 1,19 μM.

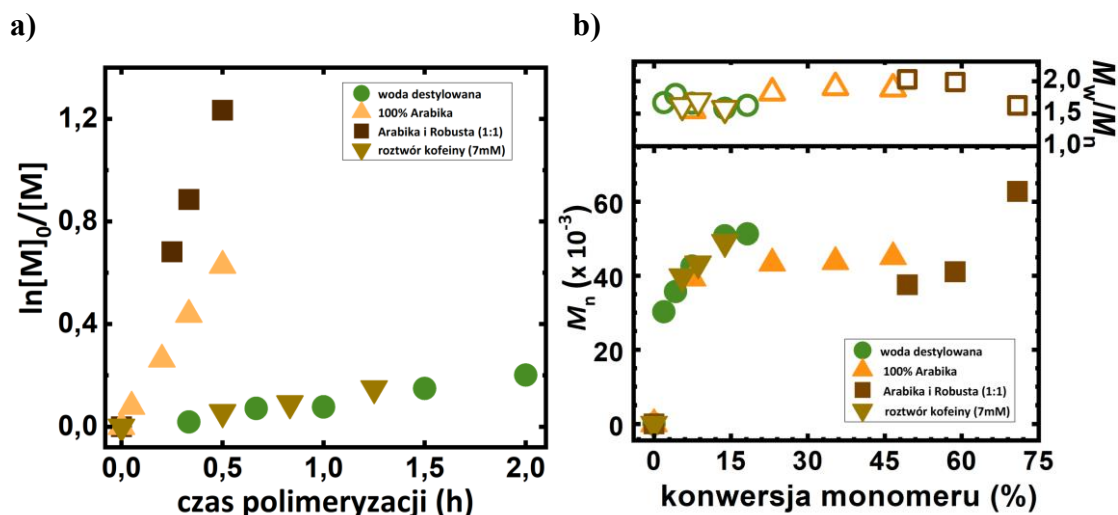
² Ekstrakt kawowy o stężeniu 7,5%.

³ Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy ¹H NMR.

⁴ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁵ $M_{n,app}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC

⁶ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: $f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) \times 100\%$.



Rysunek 8. a) Wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji DMAEMA; b) Zależność M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru w zastosowanych rozpuszczalnikach reakcji, zgodnie z Tabelą 3.

W przypadku syntezy PDMAEMA w czystej wodzie bez dodatku środka redukującego zaobserwowano liniową zależność logarytmiczną (Rysunek 8a), świadczącą o stałym stężeniu propagujących rodników w analizowanym czasie polimeryzacji, co wynika z właściwości redukujących DMAEMA, w której trzeciorzędowa grupa aminowa działa jako wewnętrzny czynnik redukujący zgodnie z mechanizmem ARGET ATRP. Niemniej jednak grupa $N-CH_2$ pozostaje jednocześnie dodatkowym miejscem inicjacji polimeryzacji rodnikowej, co skutkuje utratą kontroli nad procesem, na co wskazuje niska wartość f_i , równa 11,5% (Tabela 3, nr 1). Polimeryzacja monomerów trzeciorzędowych amin w ekstrakcie kawy zachodzi zgodnie z mechanizmem ARGET ATRP (omówionym w podrozdziale 2.2), w którym czynnikiem redukującym jest kofeina a rolę pomocniczego reduktora pełni sam monomer (Tabela 3, nr 2–3). Ten podwójnie kontrolowany system polimeryzacji umożliwia uzyskanie polimerów o wysokich masach cząsteczkowych z jednoczesnym zachowaniem kontrolowanego charakteru omawianego procesu. Co ciekawe, zastosowanie mieszanki Arabiki i Robusty (Tabela 3, nr 2) pozwala na uzyskanie znacznie dłuższych łańcuchów polimerowych ($M_n = 62\,800$) o węższym rozkładzie mas cząsteczkowych ($D = 1,63$) niż w reakcji z użyciem roztworu czystej Arabiki (Tabela 3, nr 3). Wyższa zawartość kofeiny oraz innych przeciwutleniaczy tj. kafestol, kahweol, czy kwas chlorogenowy w ziarnach Robusty umożliwia efektywną regenerację aktywatora (większą szybkość redukcji Cu^{II} do Cu^I). W rezultacie wzrasta szybkość polimeryzacji (R_p), ponieważ w układzie reakcyjnym obserwuje się wyższe stężenie P_n^* , a tym samym następuje szybka regeneracja aktywatora i wzrost szybkości terminacji rosnących

łańcuchów polimerowych. Obserwacje te potwierdza polimeryzacja prowadzona w identycznych warunkach, ale w czystym roztworze kofeiny o stężeniu 7 mM (Tabela 3, nr 4). Ze względu na brak innych przeciwutleniaczy w czystym roztworze kofeiny obserwujemy obniżenie szybkości polimeryzacji oraz spadek wydajności inicjowania ze względu na mniej efektywną regenerację aktywatora [D1].

2.2.3. Wpływ stężenia ekstraktu kawowego na ATRP

W dalszej części pracy podjęto próby analizy wpływu stężenia zastosowanego ekstraktu proporcjonalnej mieszanki Arabiki i Robusty na przebieg polimeryzacji. Przygotowano ekstrakty o stężeniach: 5%, 7,5% i 10% kawy w naparze. Wyniki podsumowano w Tabeli 4 oraz na Rysunkach 9a i 9b.

Tabela 4. ARGET ATRP metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu w ekstraktach proporcjonalnej mieszanki kawy Arabiki i Robusty przygotowanej w różnym stężeniu.

Nr ¹	Stężenie ekstraktu kawy ² (%)	Konwersja monomeru ³ (%)	DP _{app} ³	k_p^{app} ³ (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ⁴ (×10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁵ (×10 ⁻³)	\bar{D} ⁵
1	10	57,5	115	1,73	18,4	65,0	1,58
2	7,5	70,9	142	2,55	22,6	62,8	1,63
3	5	48,2	96	1,34	15,4	49,3	1,85

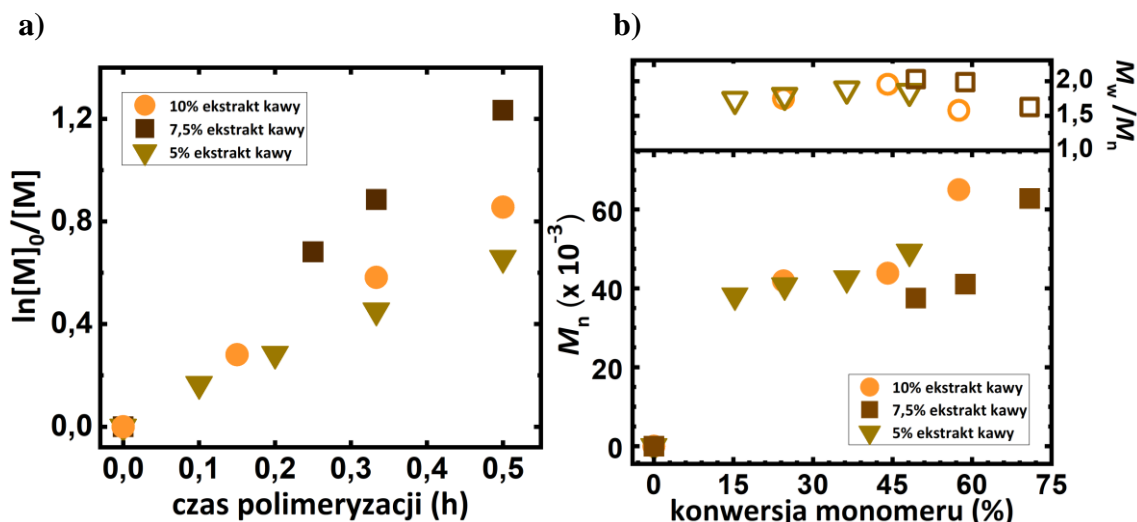
¹ Warunki reakcji: [DMAEMA]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂]₀/[TPMA]₀: 200/1/0,01/0,02; (DMAEMA/ rozpuszczalnik = 0,4/0,6 v/v); T = 22°C; V_c = 8 mL; [DMAEMA]₀ = 19 mM, [I]₀ = 0,09 mM, [NaBr]₀ = 0,1 M, [Cu^{II}Br₂]₀ = 1,19 μM

² Ekstrakt kawowy równowagowej mieszanki kawy arabskiej i kongijskiej.

³ Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy ¹H NMR.

⁴ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁵ $M_{n,app}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC.



Rysunek 9. a) Wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji DMAEMA; b) Zależność M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru w ekstraktach o różnej mocy proporcjonalnej mieszanki kawy arabskiej i kongijskiej, zgodnie z Tabelą 4.

W przypadku każdej z syntez zaobserwowano liniową zależność logarytmiczną w funkcji czasu polimeryzacji, świadcząca o stałym stężeniu propagujących rodników w analizowanym czasie reakcji (0,5 h) (Rysunek 9a). Rozpatrując zależności M_n w funkcji konwersji monomeru (Rysunek 9b) kontrolowany przebieg polimeryzacji zapewniony był przy zastosowaniu ekstraktu kawy do 7,5%. Redukując do 5% stężenie kawy w naparze, uzyskano produkty końcowe o szerszym rozrzucie mas cząsteczkowych. W tym przypadku zastosowanie zbyt niskiego stężenia czynnika redukującego, a tym samym zapewnienie niewielkiego udziału aktywatora spowodowało wolniejszą dezaktywację aktywnych form rodnikowych, stąd proces propagacji zachodził z niższą częstotliwością podczas poszczególnych cykli aktywacji–dezaktywacji. Stosując natomiast bardziej efektywną redukcję dezaktywatora do aktywatora (10% stężenie kawy w naparze) znacznie zmniejszono stężenie kompleksu Cu^{II} w mieszaninie reakcyjnej, co przełożyło się na powstawanie produktów końcowych o szerszym rozrzucie mas cząsteczkowych, zgodnie z zależnością (1):

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p [P_n - X]}{k_{da} [X - \text{Cu}^{\text{II}}/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1)$$

gdzie p – konwersja monomeru.

2.3. Syntezy poli(metakrylanów) w ekstrakcie kawowym

Opracowane optymalne warunki polimeryzacji dla DMAEMA (podrozdział 2.2.3 w części III, Tabela 4, nr 2) zastosowano także do syntezy innych rozpuszczalnych w wodzie poli(metakrylanów), takich jak poli(metakrylan eteru metylowego glikolu oligoetylenowego) (POEGMA) i poli(metakrylan glicydylu) (PGMA). Polimeryzacje prowadzono w środowisku ekstraktu mieszanki Arabiki i Robusty (7,5%) przy identycznej ilości kompleksu katalitycznego (9,5% wag.). Wyniki zestawiono w Tabeli 5 oraz na Rysunkach 10a i 10b.

Tabela 5. ARGET ATRP metakrylanów w ekstrakcie kawowym (7,5%) Arabiki i Robusty.

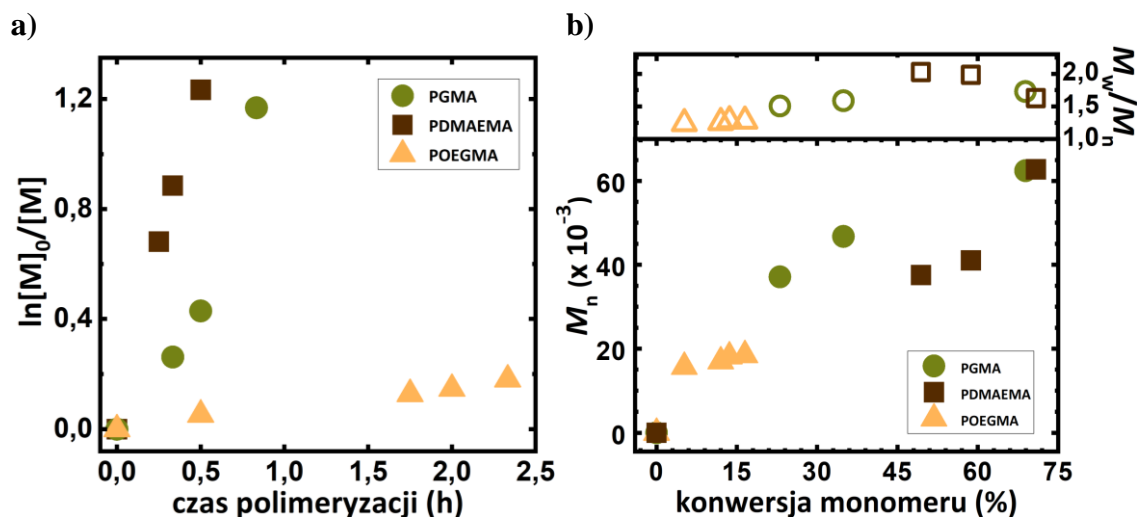
Nr ¹	Monomer	Czas polimeryzacji (h)	Konwersja monomeru ² (%)	DP _{app} ³	k_p^{app} ² (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ³ (×10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁴ (×10 ⁻³)	\bar{D} ⁴
1	DMAEMA	0,5	70,9	142	2,55	22,6	62,8	1,63
2	GMA	1	79,1	158	1,38	22,7	69,5	1,78
3	OEGMA	2,33	16,5	33	0,08	16,7	18,5	1,28

¹ Warunki reakcji: [Monomer]₀/[EBiB]₀: 200/1; [Cu^{II}Br₂]₀ = 9,5 ppm wag.; [NaBr] = 0,1 M, T = 22°C; V_c = 8 mL (monomer/rozpuszczalnik = 0,4/0,6 v/v).

² Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy ¹H NMR.

³ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁴ $M_{n,app}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC.

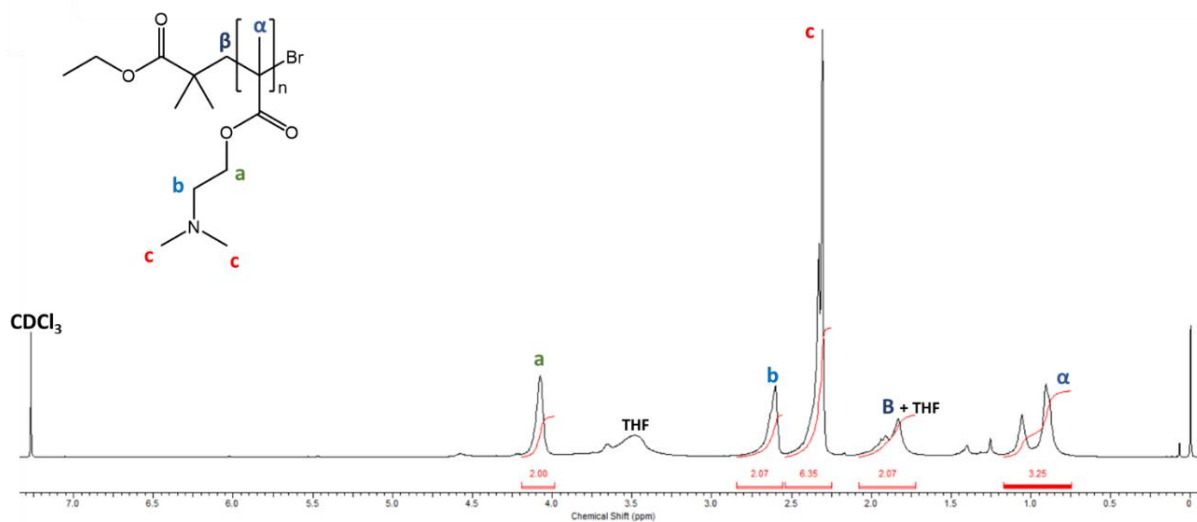


Rysunek 10. a) Wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji; b) Zależność M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru dla zastosowanych metakrylanów, zgodnie z Tabelą 5.

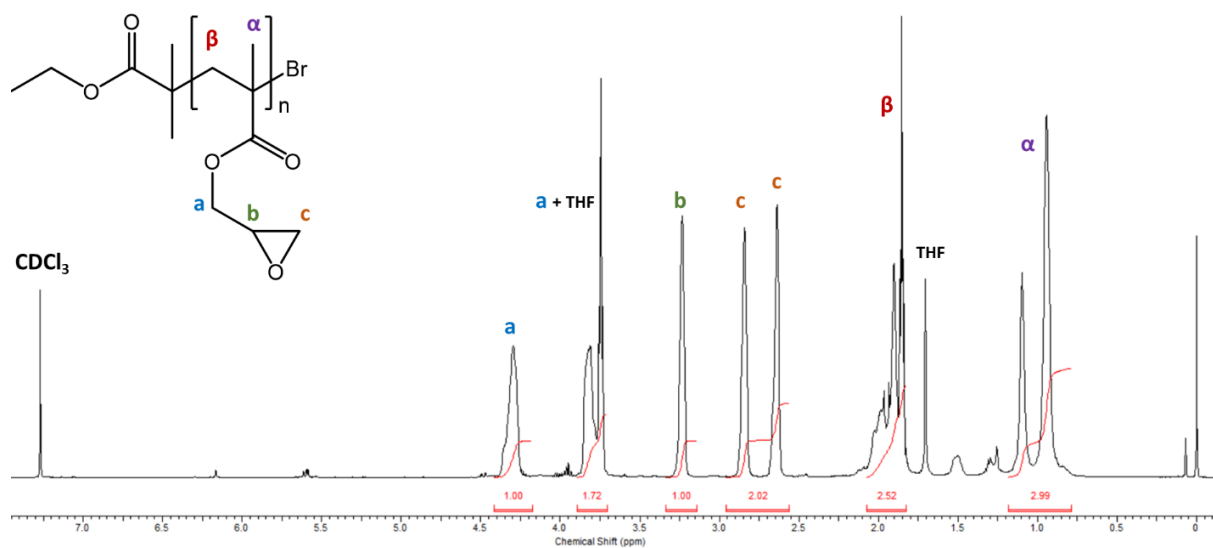
Uzyskane wyniki polimeryzacji GMA potwierdzają obecność reakcji terminacji związków wielkocząsteczkowych poprzez międzycząsteczkowe sprzężanie łańcuchów polimerowych, co skutkowało uzyskaniem końcowego produktu o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych (Tabela 5, nr 2). Natomiast stosując opracowane warunki w polimeryzacji OEGMA zaobserwowano liniową zależność logarytmiczną oraz liniowy przyrost M_n powstającego polimeru w funkcji konwersji monomeru, jednakże wzrost długości łańcuchów polimerowych uzyskanego produktu został zahamowany już na wczesnym etapie polimeryzacji, przy niskiej konwersji monomeru (Tabela 5, nr 3).

2.4. Struktura poli(metakrylanów) w świetle badań wykonanych metodą ^1H NMR

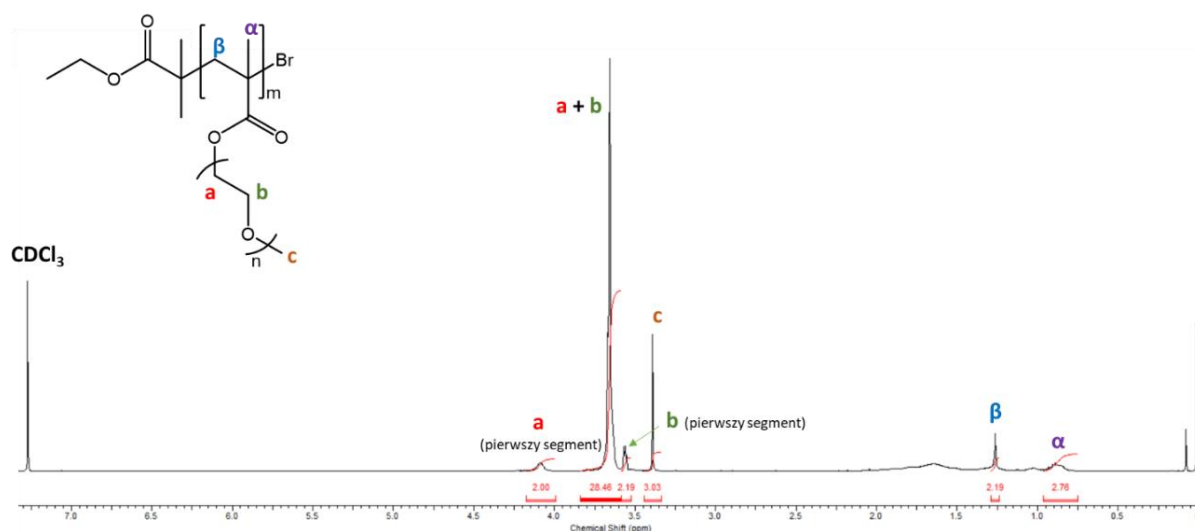
Strukturę otrzymanych produktów polimerowych potwierdzono przy pomocy spektroskopii ^1H NMR. Na rys. 11-13 przedstawiono widma ^1H NMR odpowiednio PDMAEMA, PGMA i POEGMA wraz z ich interpretacją zilustrowaną w postaci schematów poszczególnych struktur tworzących łańcuchy homopolimerów.



Rysunek 11. Widmo ^1H NMR homopolimeru PDMAEMA w CDCl_3 (500 MHz, 25°C) [D1].



Rysunek 12. Widmo ^1H NMR homopolimeru PGMA w CDCl_3 (500 MHz, 25°C) [D1].



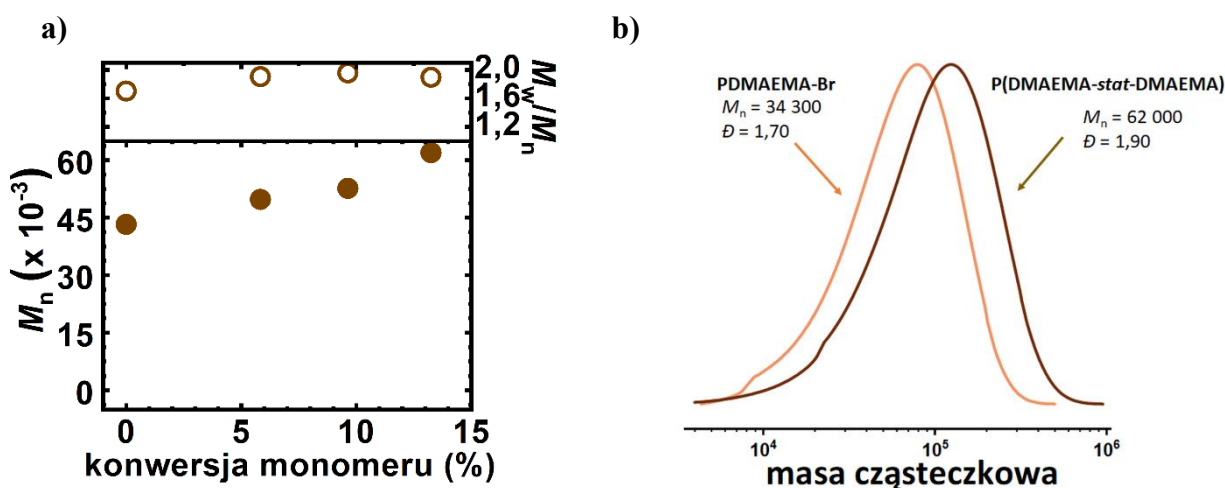
Rysunek 13. Widmo ^1H NMR homopolimeru POEGMA w CDCl_3 (500 MHz, 25°C) [D1].

W toku dalszych badań na widmach ^1H NMR potwierdzono obecność oczekiwanych sygnałów, pochodzących od fragmentów łańcuchów charakterystycznych dla:

- PDMAEMA (Rysunek 11) położenie grupy sygnałów, δ [ppm]: 0,72–1,15 (3H, $-\text{CH}_3$, α), 1,72–2,07 (2H, $-\text{CH}_2-$, β), 2,23–2,53 (6H, $2 \times -\text{CH}_3$, c), 2,57–2,84 (2H, $-\text{CH}_2-$, b) i 3,99–4,19 (2H, $-\text{CH}_2-$, a),
- PGMA (Rysunek 12) położenie grupy sygnałów, δ [ppm]: 0,80–1,18 (3H, $-\text{CH}_3$, α), 1,84–2,06 (2H, $-\text{CH}_2-$, β), 2,56–2,96 (2H, $-\text{CH}_2-$, c), 3,15–3,34 (1H, $-\text{CH}-$, b), 3,71–3,89 i 4,19–4,39 (2H, $-\text{CH}_2-$, a),
- POEGMA (Rysunek 13) położenie grupy sygnałów, δ [ppm]: 0,78–0,97 (3H, $-\text{CH}_3$, α), 1,23–1,30 (2H, $-\text{CH}_2-$, β), 3,34–3,44 (3H, CH_3- , c), 3,54–3,58 (2H, $-\text{CH}_2-$, b – pierwszego segmentu), 3,59–3,82 (28H, $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_2-$, a + b), oraz 4,01–4,17 (2H, $-\text{CH}_2-$, a – pierwszego segmentu).

2.5. Potwierdzenie funkcyjności końcowych grup halogenowych związków wielkocząsteczkowych

Dobudowanie kolejnego segmentu polimerowego z wykorzystaniem makroinicjatora PDMAEMA-Br (*in situ*) potwierdziło zachowaną funkcyjność końcowych grup halogenowych związków wielkocząsteczkowych, a tym samym efektywność zaproponowanego układu reakcyjnego w polimeryzacji DMAEMA (Rysunek 14).



Rysunek 14. a) Wykres zależności M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru dla zastosowanego monomeru na drugim etapie polimeryzacji; b) Rozkład masy cząsteczkowej homopolimeru PDMAEMA-Br i kopolimeru statystycznego po zakończeniu polimeryzacji P(DMAEMA-*stat*-DMAEMA).

Wspomniana zachowana funkcjonalność atomów bromu znajdujących się na zakończeniach łańcuchów PDMAEMA, umożliwia polimeryzację kolejnych segmentów polimerowych, czego przykładem jest uzyskany kopolimer statystyczny P(DMAEMA-*stat*-DMAEMA).

2.6. Synteza poli(akrylanu *n*-butylu) w roztworze miniemulsji

Przeprowadzono próbę polimeryzacji hydrofobowego *n*BA w środowisku miniemulsji utworzonej z wykorzystaniem 10% wodnego ekstraktu kawy. Wyniki polimeryzacji zestawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Synteza P*n*BA w roztworze miniemulsji z udziałem ekstraktu kawy arabskiej i kongijskiej.

Nr ¹	Czas polimeryzacji (h)	Konwersja monomeru ² (%)	DP _{app} ²	$k_p^{\text{app}2}$ (h ⁻¹)	$M_{n,\text{th}}^3$ ($\times 10^{-3}$)	$M_{n,\text{app}}^4$ ($\times 10^{-3}$)	\mathcal{D}^4	f_i^5 (%)
1	18	80,8	81	0,093	10,5	33,8	3,07	31,1

¹ Warunki reakcji: 18,3% monomeru w roztworze kawy (v/v); rozpuszczelnik 10% (v/v) ekstrakt kawy arabskiej i kongijskiej; T = 22°C; V_c = 12 mL, [Cu^{II}Br₂/TPMA]₀ = 0.82 mM, [SDS]₀ = 3,25 mM, [HD]₀ = 70,8 mM, [NaBr]₀ = 85 mM.

² Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy grawimetrycznej.

³ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

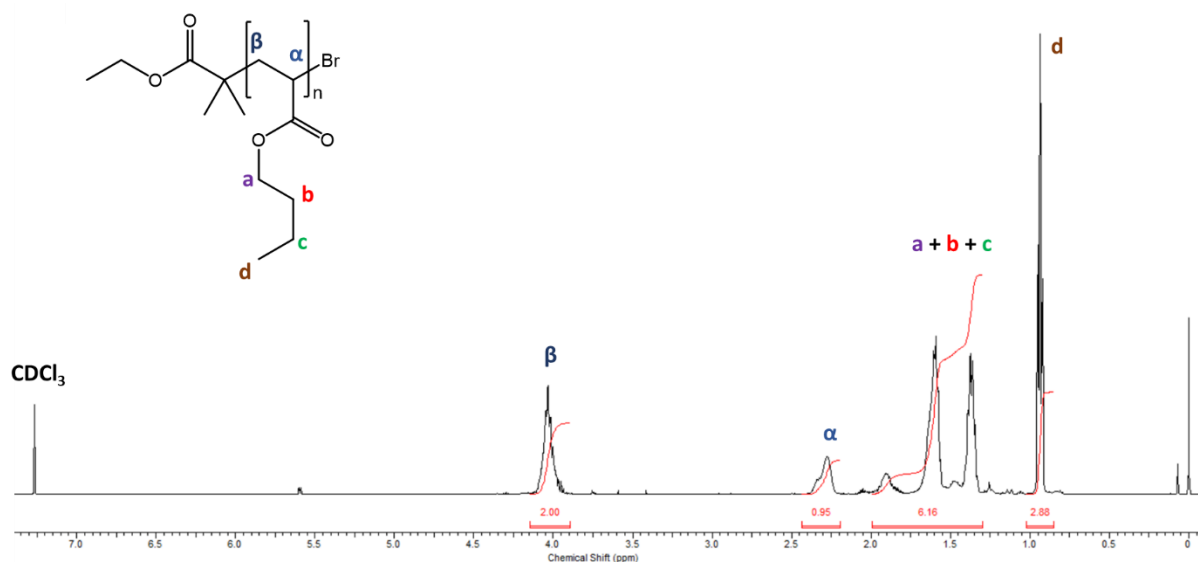
⁴ $M_{n,app}$ oraz D określono na podstawie analizy GPC.

⁵ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: $f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) \times 100\%$.

Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają brak kontroli nad polimeryzacją, ze względu na uzyskanie końcowego produktu o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych ($D = 3,07$). W tym przypadku przyczynę upatruje się w zbyt wysokim stężeniu przeciwutleniaczy w mieszaninie reakcyjnej, co skutkuje wysokim stężeniem propagujących rodników, a tym samym utratą kontroli nad procesem w danym układzie reakcyjnym.

Strukturę otrzymanego $PnBA$ potwierdzono przy pomocy spektroskopii 1H NMR. Na Rysunku 15 przedstawiono widmo 1H NMR $PnBA$ wraz z interpretacją zilustrowaną w postaci schematów poszczególnych struktur tworzących łańcuch homopolimeru:

- położenie grupy sygnałów, δ [ppm]: 0,85–1,01 (3H, $-CH_3$, d), 1,31–2,00 (6H, $-CH_2-$, a + b + c), 2,20–2,43 (1H, $-CH=$, α), 3,90–4,14 (2H, $-CH_2-$, β).



Rysunek 15. Widmo 1H NMR homopolimeru $PnBA$ w $CDCl_3$ (500 MHz, 25°C).

3. Synteza polimerów liniowych w roztworach herbat

W niniejszym podrozdziale zaprezentowano wyniki dotyczące analizy składu herbat oraz jego wpływu na polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji. Za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej określono ilości głównych składników herbaty czarnej, czerwonej *Pu-erh* oraz zielonej. Ilość kofeiny potwierdzono dodatkowo techniką DPV. Z naparu badanych herbat przygotowano miniemulsje, która stanowiła środowisko polimeryzacji (ARGET ATRP) oraz zapewniała ciągłą regenerację aktywatora dzięki zawartości substancji redukujących. W kolejnym etapie zbadano wpływ ilości składników aktywnych obecnych w środowisku dyspergującym na kinetykę polimeryzacji oraz jakość produktu końcowego. Potwierdzono stosowność zaproponowanego układu reakcyjnego do syntezy poliakrylanów oraz polimetakrylanów.

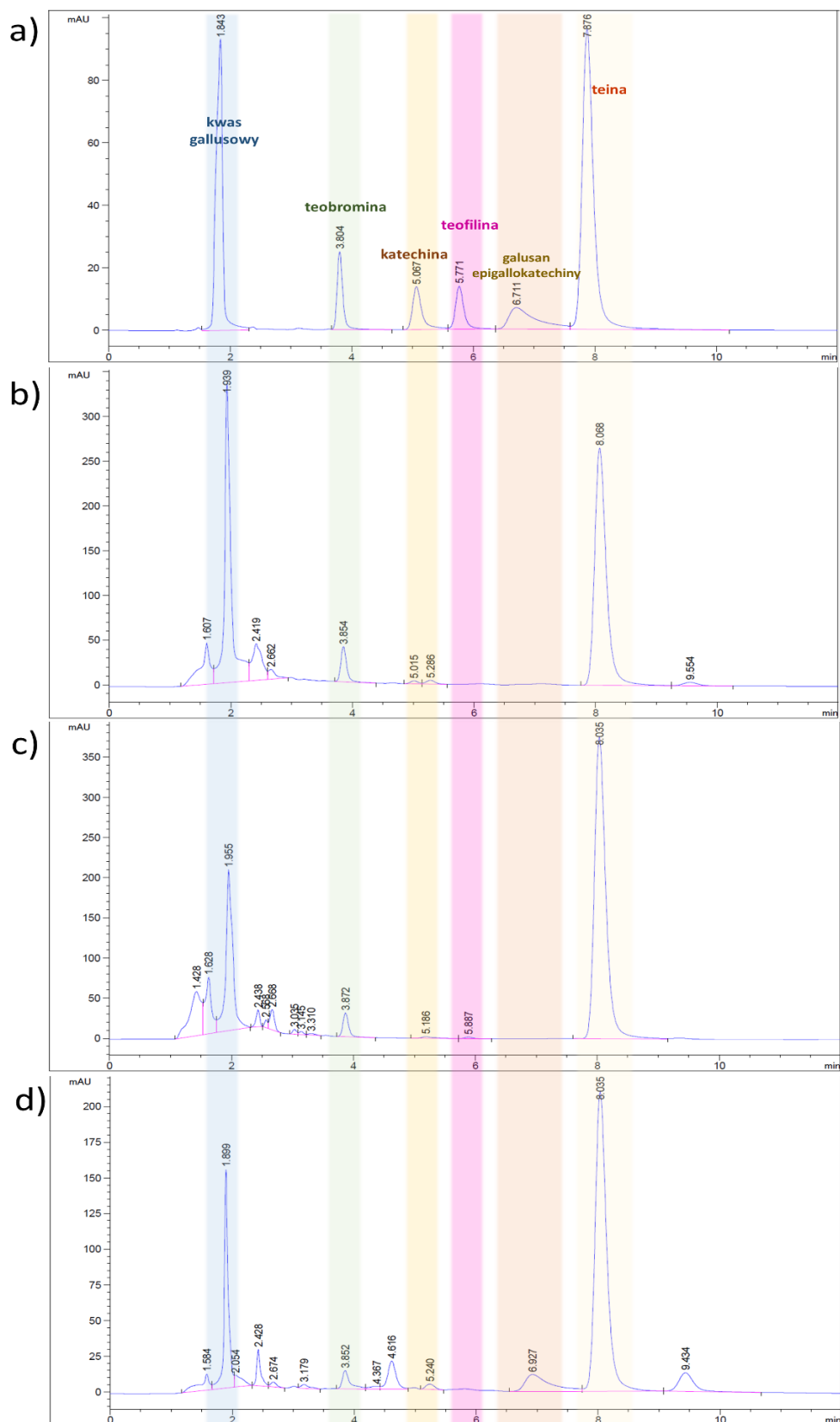
3.1. Analiza składu naparów herbat

Tradycyjny napar herbaciany charakteryzuje się wysoką zawartością polifenoli, wśród których wyróżnić można flawonoidy oraz kwasy fenolowe [133]. Flawonoidy to grupa produktów metabolizmu roślin, wśród których najważniejsze są antocyjany, katechiny, flawonole i izoflawony. Różnorodność struktur fenolowych nadaje im wyjątkową charakterystykę biologiczną i może odpowiadać za wiele korzyści zdrowotnych dzięki silnym właściwościom przeciwutleniającym i chelatującym metale, chroniąc w ten sposób komórki i tkanki przed rodnikami tlenowymi [134]. Kwasy fenolowe wyróżniają się również właściwościami bioaktywnymi, a ich działanie antyoksydacyjne opiera się na różnych mechanizmach, m. in. wiązaniu wolnych rodników, chelatowaniu jonów metali, hamowaniu oksydaz czy reakcji redukcji [135]. Dzięki zastosowaniu szerokiej gamy metod powstają różne rodzaje herbat, takie jak niesfermentowane (zielona i biała), częściowo fermentowane (oolong) oraz fermentowane (czarne i czerwone). Zielona herbata jest wytwarzana poprzez traktowanie liści gorącą parą, a następnie ich suszenie. W takich warunkach utlenianie polifenoli jest inaktywowane, co zapobiega ich utlenianiu. Dzięki temu surowiec pozostaje bogaty we flawonole, przykładowo katechinę, epikatechinę, epigallokatechinę, flawonoidy oraz proste kwasy fenolowe [136]. Fermentacja jest niezbędna do produkcji herbaty czarnej i czerwonej. Proces ten polega na utlenianiu enzymatycznym przez endogenne oksydazy polifenolowe i peroksydazy herbacianych polifenoli, które częściowo przekształcane są w teaflawiny

i tearubiginy, odpowiedzialne za charakterystyczny zapach i kolor tych herbat. Około 75% katechin zawartych w liściach ulega enzymatycznemu utlenieniu [137].

3.1.1. Analiza HPLC

Przeciwutleniacze to również grupa związków pochodzenia naturalnego, które znalazły zastosowanie w dziedzinie polimeryzacji, zwłaszcza w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Dzięki właściwościom redukującym związki te umożliwiają efektywną redukcję kompleksu dezaktywatora do aktywatora, co zapewnia skuteczne odtwarzanie kompleksu katalitycznego i kontrolę nad polimeryzacją. W związku z powyższym w tej części pracy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo sześć związków o działaniu antyoksydacyjnym, które występują w herbatach. Identyfikację pików związków w ekstraktach z herbat uzyskano porównując czasy retencji wzorców ze składnikami występującymi na chromatogramach przygotowanych ekstraktów herbat i kwantyfikacji poprzez krzywe kalibracyjne wyznaczone metodą wzorca zewnętrznego (szczegóły dotyczące procedury analizy w rozdziałach 2.4 i 5.2 w części III).



Rysunek 16. Chromatogramy HPLC uzyskane dla: a) roztworu wzorcowego, b) ekstraktu czarnej herbaty, c) ekstraktu czerwonej herbaty, d) ekstraktu zielonej herbaty.

Chociaż badane herbaty: czarna, zielona oraz czerwona *Pu-erh*, pochodzą z tej samej

rośliny *Camellia sinensis*, to różne metody przetwarzania prowadzą do powstania różnych ich rodzajów. Rozróżnia je sposób utleniania i czas fermentacji. Natychmiast po zebraniu liście zielonej herbaty są podgrzewane w celu zatrzymania procesu utleniania, zwykle przez gotowanie na parze lub wypalanie na patelni. Omawiana procedura zapewnia minimalne utlenianie, a jednocześnie zachowanie jasnozielonego koloru, co przekłada się na wyższą zawartość katechin wrażliwych na procesy utleniania. Tymczasem podczas produkcji herbaty czarnej liście są najpierw zwijane, a następnie wystawiane na działanie powietrza, aby zainicjować proces utleniania. Ta reakcja powoduje, że liście stają się ciemnobrązowe, co z kolei pozwala wzmocnić i zintensyfikować smak finalnego naparu. Natomiast liście herbaty czerwonej *Pu-erh* poddawane są dodatkowo postfermentacji – liście po wysuszeniu i zwinięciu przechodzą proces fermentacji mikrobiologicznej, w wyniku którego ciemnieją i zmieniają smak. Procesy te powodują enzymatyczne utlenienie około 75% katechin zawartych w liściach, co również obrazują otrzymane chromatogramy HPLC (Rysunek 16). W herbatach czarnej oraz *Pu-erh* obserwujemy znacznie wyższą zawartość kwasu gallusowego, natomiast brak pików od galusanu epigallokatechiny, którym jest cennym flawonoidem występującym w liściach herbaty zielonej [138, 139].

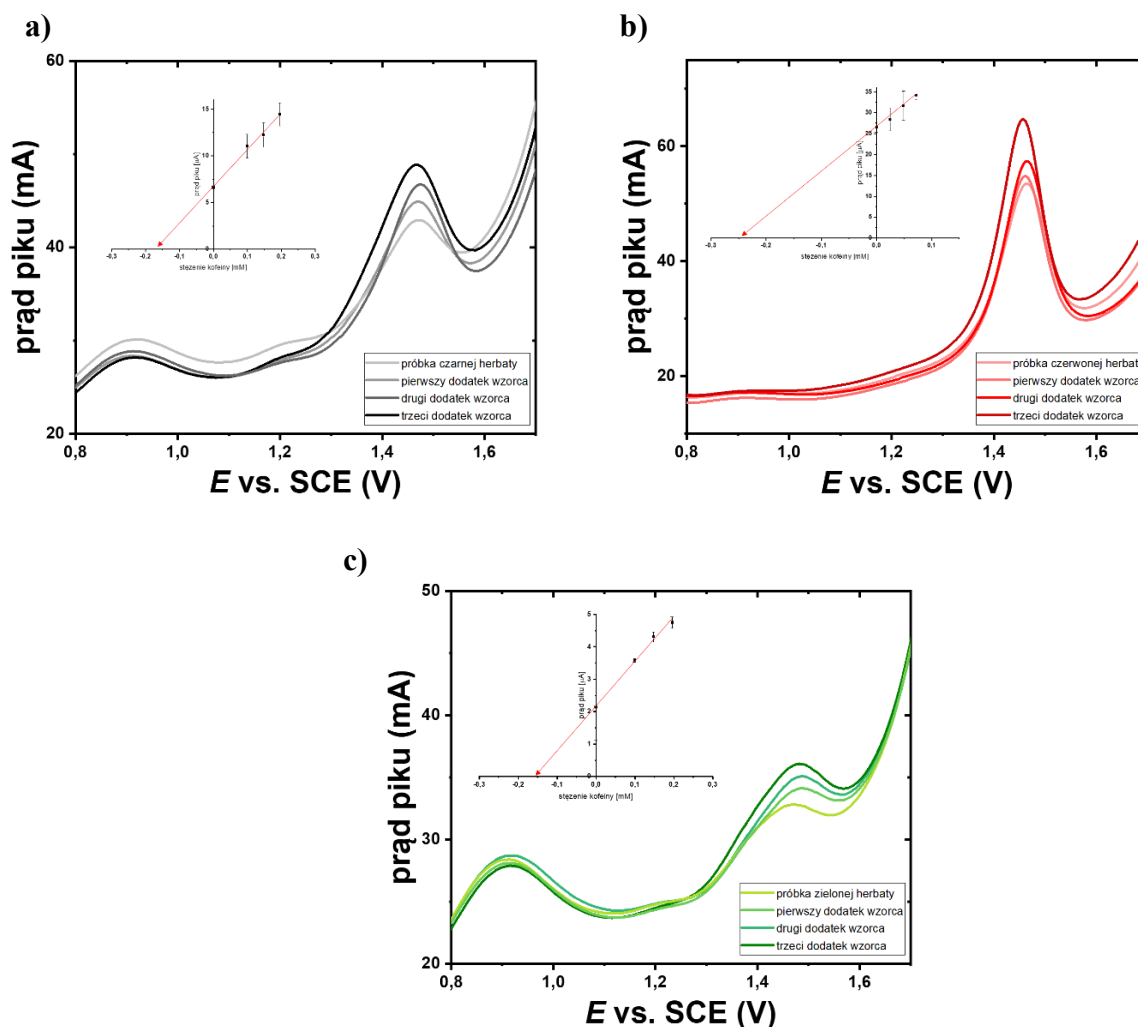
Tabela 7. Zawartość oznaczonych antyoksydantów w wybranych mieszankach herbat, wyznaczone metodą HPLC.

Rodzaj herbaty	Stężenie [mM]					
	kwas gallusowy	teobromina	katechina	teofilina	EGCG	teina
czarna	5,01 (s*: 0,626)	0,27 (s: 0,019)	0,21 (s: 0,006)	0,0	0,0	3,58 (s: 0,144)
czerwona <i>Pu-erh</i>	3,24 (s: 0,062)	0,18 (s: 0,004)	0,20 (s: 0,085)	0,02 (s: 0,001)	0,0	4,90 (s: 0,134)
zielona	1,96 (s: 0,195)	0,10 (s: 0,003)	0,22 (s: 0,035)	0,0	0,89 (s: 0,063)	3,10 (s: 0,367)

*s – odchylenie standardowe próby dla trzech powtórzeń.

3.1.2. Analiza DPV

Za pomocą techniki DPV potwierdzono ilość teiny w analizowanych ekstraktach herbat (szczegóły dotyczące procedury analizy w rozdziałach 2.5 i 5.3 w części III). Rysunek 17 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla poszczególnych rodzajów herbat metodą dodatku wzorca oraz graficzną interpretację uzyskanych wyników.



Rysunek 17. Woltamperogramy uzyskane techniką DPV w metodzie dodatku wzorca dla próbek herbat rozcieńczonych w 0,1 M wodnym roztworze H_2SO_4 w ilości 1:19: a) próbka herbaty czarnej i po dodaniu 50, 150 i 200 μ l standardowego roztworu 10 mM kofeiny, b) próbka herbaty czerwonej i po dodaniu 25, 50 i 75 μ l standardowego roztworu 10 mM kofeiny, c) próbka herbaty zielonej i po dodaniu 50, 150 i 200 μ l standardowego roztworu 10 mM kofeiny. Parametry DPV: potencjał impulsu 50 mV, czas impulsu 50 ms i szybkość skanowania 50 mV/s.

Tabela 8. Porównanie stężeń kofeiny uzyskanych dla naparów badanych herbat za pomocą technik DPV oraz HPLC.

Rodzaj herbaty	Stężenie kofeiny	
	[mM]	
	DPV	HPLC
czarna	3,45 (s*: $9,67 \cdot 10^{-7}$)	3,58 (s: $1,44 \cdot 10^{-1}$)
czerwona	4,80 (s: $2,12 \cdot 10^{-6}$)	4,90 (s: $1,34 \cdot 10^{-1}$)
zielona	3,21 (s: $3,48 \cdot 10^{-7}$)	3,10 (s: $3,67 \cdot 10^{-1}$)

*s – odchylenie standardowe próby dla trzech powtórzeń.

Dane przedstawione w Tabeli 8 potwierdzają, iż wyniki uzyskane techniką DPV (szczegóły dotyczące procedury analizy w rozdziałach 2.5 i 5.3 w części III) są zgodne z wynikami uzyskanymi metodą HPLC (szczegóły dotyczące procedury analizy w rozdziałach 2.4 i 5.2 w części III).

3.2. Polimeryzacja w miniemulsji

W kolejnym etapie przeprowadzono serię polimeryzacji *n*BA w środowisku badanych naparów roślin. Technika ARGET ATRP w miniemulsji – jak już wspomniano w rozdziale 3 w części II – opiera się na dwóch zasadniczych mechanizmach: katalizie międzyfazowej oraz katalizie związanej z powstawianiem neutralnej pary jonów, tworząc układ katalityczny z kompleksem metalu przejściowego o silnie hydrofilowej charakterystyce ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$). Pierwszy z wymienionych procesów zachodzi na powierzchni hydrofobowych miceli. W celu zapewnienia kontroli w metodzie ARGET ATRP w miniemulsji konieczny jest również transport kompleksu katalitycznego rozpuszczonego w fazie dyspersyjnej, do hydrofobowych kropli monomeru, w których obecny jest inicjator. Dlatego istotne jest wprowadzenie anionowego związku powierzchniowo czynnego (SDS), który tworzy neutralną parę jonową z kompleksem katalitycznym, wnikając do wnętrza miceli, co odzwierciedla drugi z wymienionych mechanizmów [140, 141].

Ze względu na konieczność tworzenia pary jonowej kompleksu katalitycznego z anionowym środkiem powierzchniowo czynnym, ważnym zagadnieniem jest dobór

odpowiedniego typu liganda, który stabilizuje metal przejściowy (w tym przypadku zaadoptowano doniesienia z wcześniejszych prac [78-80, 142, 143], stosując TPMA) oraz odpowiedniego czynnika redukującego kompleks dezaktywatora do aktywatora. I właśnie to drugie zagadnienie stało się motywacją do dalszych prac celem zastąpienia kwasu askorbinowego [78] innymi związkami, przykładowo polifenolowymi. W reakcjach redoks pomiędzy $X-Cu^{II}/L$ i wspomnianymi polifenolami dezaktywator jest redukowany do kompleksu aktywatora (Cu^I/L) w dwóch następujących po sobie etapach:



W pierwszym etapie (2) w reakcji z hydrochinonem (H_2Q) jest on utleniany do semichinonu (HQ). W drugim etapie (3) reakcji redoks semichinon (HQ) jest również utleniany przez $X-Cu^{II}/L$ do chinonu (Q) [144].

Tabela 9. Synteza PnBA w miniemulsji utworzonej z wybranych naparów herbat.

Nr ¹	Rodzaj herbaty	Czas polimeryzacji (h)	Konwersja monomeru ² (%)	k_p^{app} ² (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ³ ($\times 10^{-3}$)	$M_{n,app}$ ⁴ ($\times 10^{-3}$)	\bar{D} ⁴	f_i ⁵ (%)	$d_{z-ave, końcowe}$ ⁶ (nm)
1	czarna	22,5	85,4	0,107	11,1	11,2	1,22	99	117 ± 2
2	czerwona <i>Pu-erh</i>	23	77,1	0,083	10,1	10,1	1,28	100	108 ± 2
3	zielona	24	71,8	0,054	9,4	10,1	1,18	93	120 ± 2

¹ Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); T = 55°C; V_c = 10 mL, :

[nBA]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂]₀/[TPMA]₀: 100/1/0,06/0,12; [SDS]₀ = 34,7 mM, [HD]₀ = 75 mM, [NaBr]₀ = 88 mM.

² Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy grawimetrycznej.

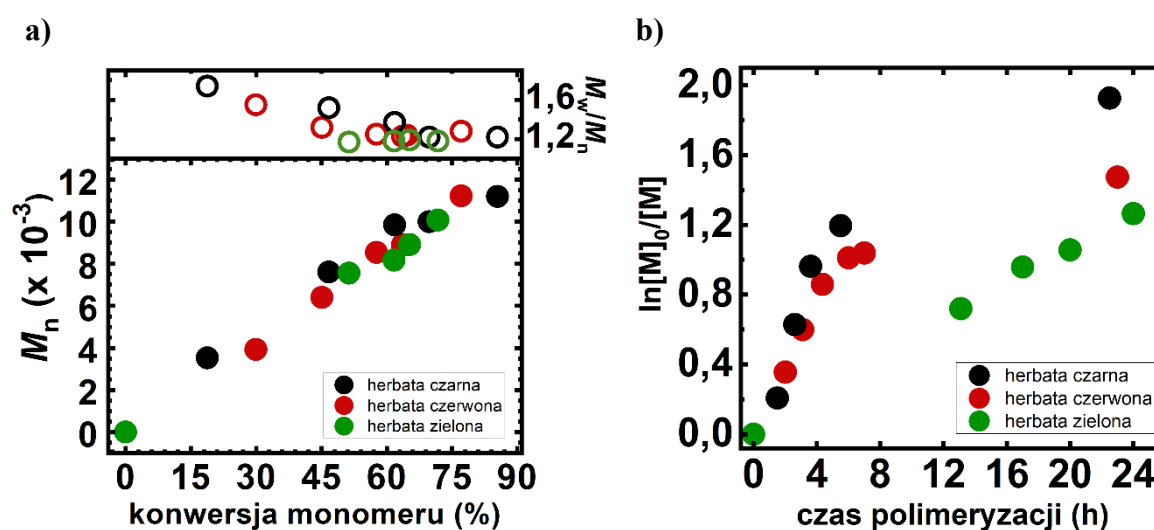
³ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁴ $M_{n,app}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC.

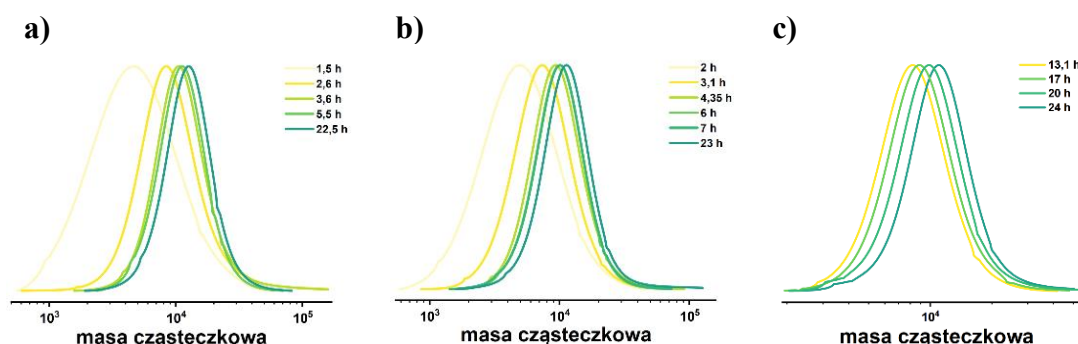
⁵ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: $f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) \times 100\%$.

⁶ Średnica hydrodynamiczna miceli została wyznaczona metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS), średnia obliczona z 5 pomiarów.

Technika ARGET ATRP w środowisku miniemulsji powstałej z wykorzystaniem badanych herbat: czarnej, czerwonej oraz zielonej zapewniła kontrolowany przebieg polimeryzacji *n*BA, co obrazują liniowe zależności $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji (Rysunek 18a), jak i przyrost mas cząsteczkowych polimerów wraz z konwersją monomeru, oraz wąskie rozrzuty mas cząsteczkowych produktów końcowych (Rysunek 18b i 19a-c, Tabela 9: $M_w/M_n = 1,18-1,28$). Przytoczone wyniki jednoznacznie potwierdzają redukujące właściwości związków zawartych w naparach roślinnych [110].

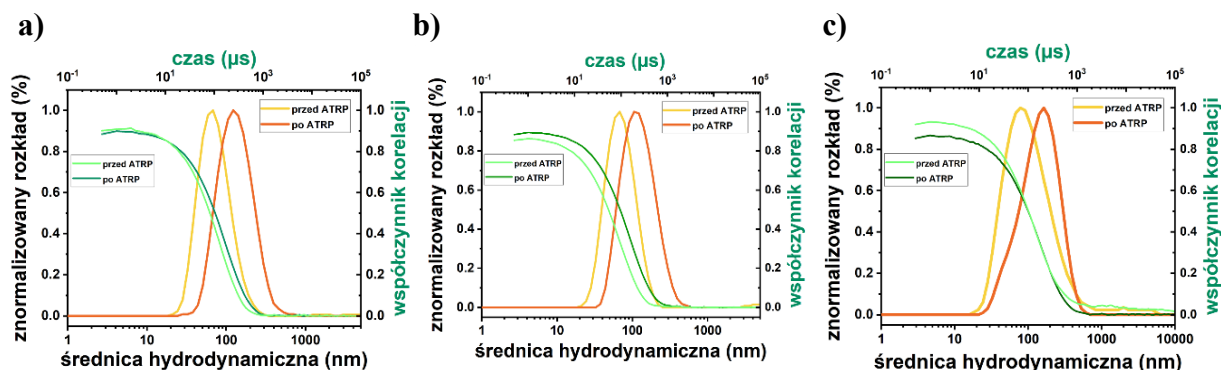


Rysunek 18. a) Wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji, b) Zależność M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru dla wybranych naparów herbat, zgodnie z Tabelą 9.



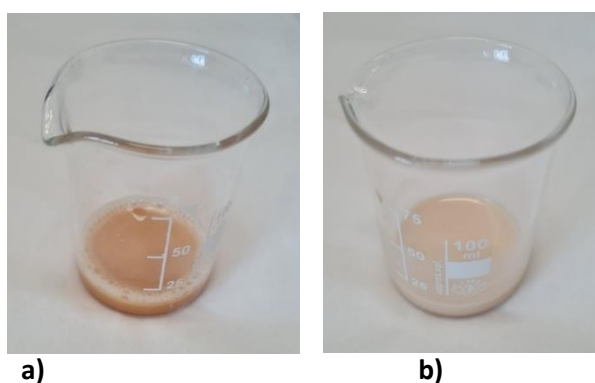
Rysunek 19. a) Krzywe rozkładu mas cząsteczkowych PnBA w analizowanym czasie polimeryzacji w miniemulsji utworzonej z: a) herbaty czarnej, b) herbaty czerwonej *Pu-erh* i c) herbaty zielonej.

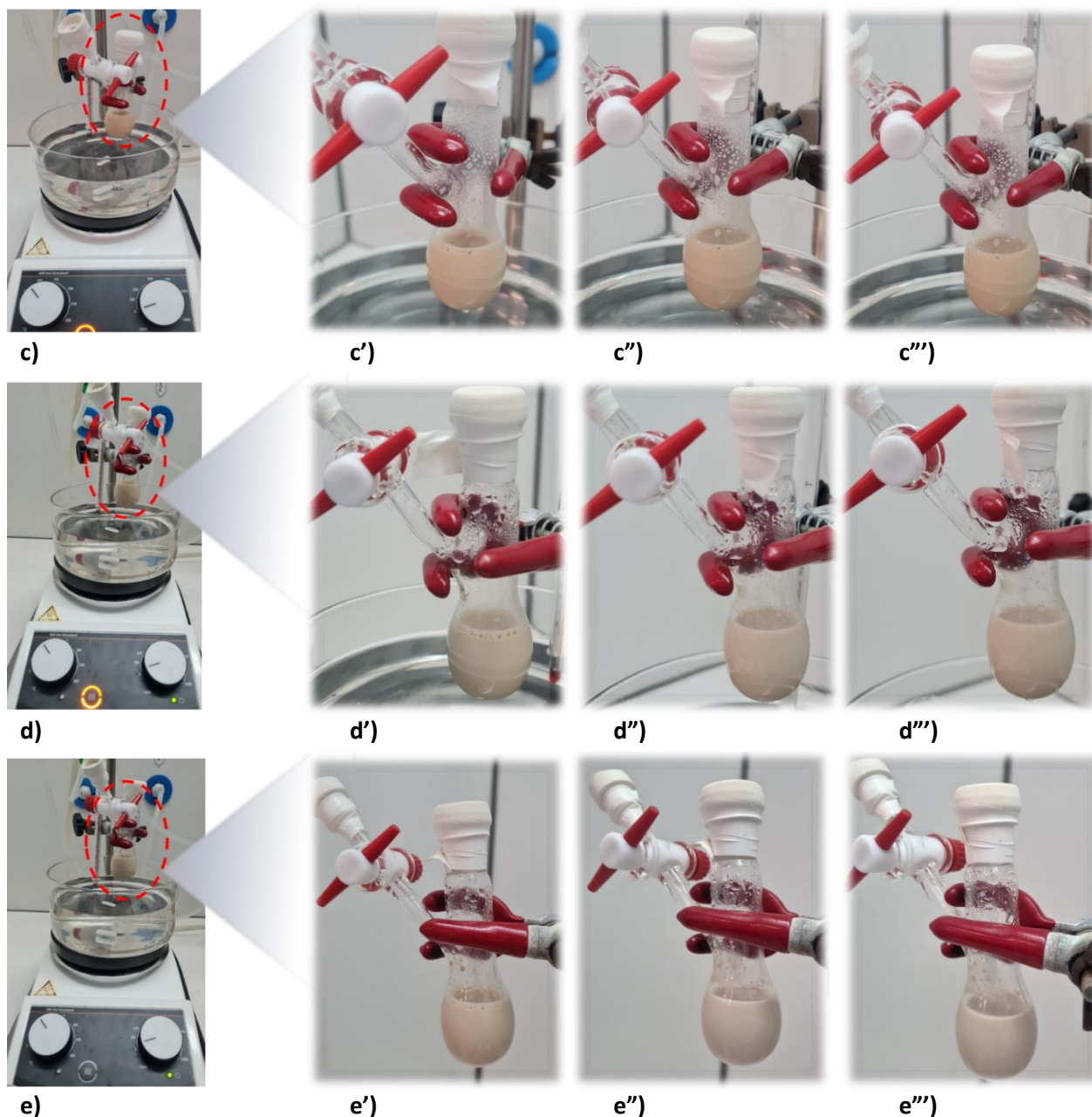
Również wzrost wielkości miceli miniemulsji przedstawiony w oparciu o pomiary DLS (Tabela 9, Rysunek 20) świadczy o polimeryzacji zachodzącej wewnątrz hydrofobowych kropli monomeru, które w trakcie procesu są stabilne i nie ulegają procesom flokulacji i koalescencji.



Rysunek 20. a) Rozkład wielkości średnic hydrodynamicznych miceli przed oraz po polimeryzacji *n*BA w miniemulsji utworzonej z: a) herbaty czarnej, b) herbaty czerwonej *Pu-erh* i c) herbaty zielonej.

Ważnym aspektem, było również zweryfikowanie stabilności miniemulsji uzyskanej z udziałem czarnej herbaty. W tym celu przeprowadzono serię eksperymentów polegających na zatrzymywaniu mieszania układu reakcyjnego w różnych odstępach czasu i obserwacji czy dochodzi do separacji fazy wodnej i organicznej (Rysunek 21). Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdziły, iż nawet po 4 godzinach bez intensywnego mieszania nie dochodzi do rozwarstwienia środowiska reakcyjnego.





Rysunek 21. Synteza PnBA w miniemulsji utworzonej z naparu czarnej herbaty: a) Mieszanina reakcyjna przed sonikacją; b) mieszanina reakcyjna po sonikacji; c) mieszanina reakcyjna po zatrzymaniu mieszania po 2 godzinach polimeryzacji: c') zdjęcie wykonane natychmiast po zatrzymaniu mieszania, c'') zdjęcie wykonane po 0,5 godziny od zatrzymania mieszania, c''') zdjęcie wykonane po 1 godzinie od zatrzymania mieszania; d) mieszanina reakcyjna po zatrzymaniu mieszania po 19 godzinach polimeryzacji: d') zdjęcie wykonane natychmiast po zatrzymaniu mieszania, d'') zdjęcie wykonane po 0,5 godziny od zatrzymania mieszania, d''') zdjęcie wykonane po 1 godzinie od zatrzymania mieszania; e) mieszanina reakcyjna po zatrzymaniu mieszania po 25 godzinach polimeryzacji: d') zdjęcie wykonane natychmiast po zatrzymaniu mieszania, d'') zdjęcie wykonane

po 2 godzinach od zatrzymania mieszania, d⁷) zdjęcie wykonane po 4 godzinach od zatrzymania mieszania.

Mając na uwadze powyższe przystąpiono do kolejnego etapu prac. Dobudowanie kolejnego segmentu polimerowego z wykorzystaniem makroinicjatora PnBA-Br potwierdziło zachowaną funkcyjność końcowych grup halogenowych związków wielkocząsteczkowych, a tym samym efektywność zaproponowanego układu reakcyjnego w polimeryzacji nBA w środowisku czarnej herbaty (Tabela 10, Rysunek 22 i 23: PnBA-Br o $\bar{D} = 1,21$, PnBA-*b*-PnBA-Br o $\bar{D} = 1,25$).

Tabela 10. Synteza kopolimeru blokowego PnBA-*b*-PnBA w miniemulsji utworzonej z herbaty czarnej.

Nr	Konwersja monomeru ³ (%)	DP _{app} ³	k_p^{app} ³ (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ⁴ (×10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁵ (×10 ⁻³)	\bar{D} ⁵	f_i ⁶ (%)	$d_{z-ave, końcowe}$ ⁷ (nm)
1° blok ¹	88,4	90	0,085	11,5	11,8	1,21	97	137 ± 5
2° blok ²	64,7	467	0,139	110,9	66,7	1,25	166	244 ± 3

¹ Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); T = 55°C; V_c = 10 mL;

[nBA]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂]₀/[TPMA]₀: 100/1/0,06/0,12; [SDS]₀ = 34,7 mM, [HD]₀ = 75 mM, [NaBr]₀ = 88 mM.

² Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); T = 55°C; V_c = 10 mL, [nBA]₀/[PnBA-Br]₀/[Cu^{II}Br₂]₀/[TPMA]₀: 1200/1/0,72/1,44; [SDS]₀ = 34,7 mM, [HD]₀ = 75 mM, [NaBr]₀ = 88 mM.

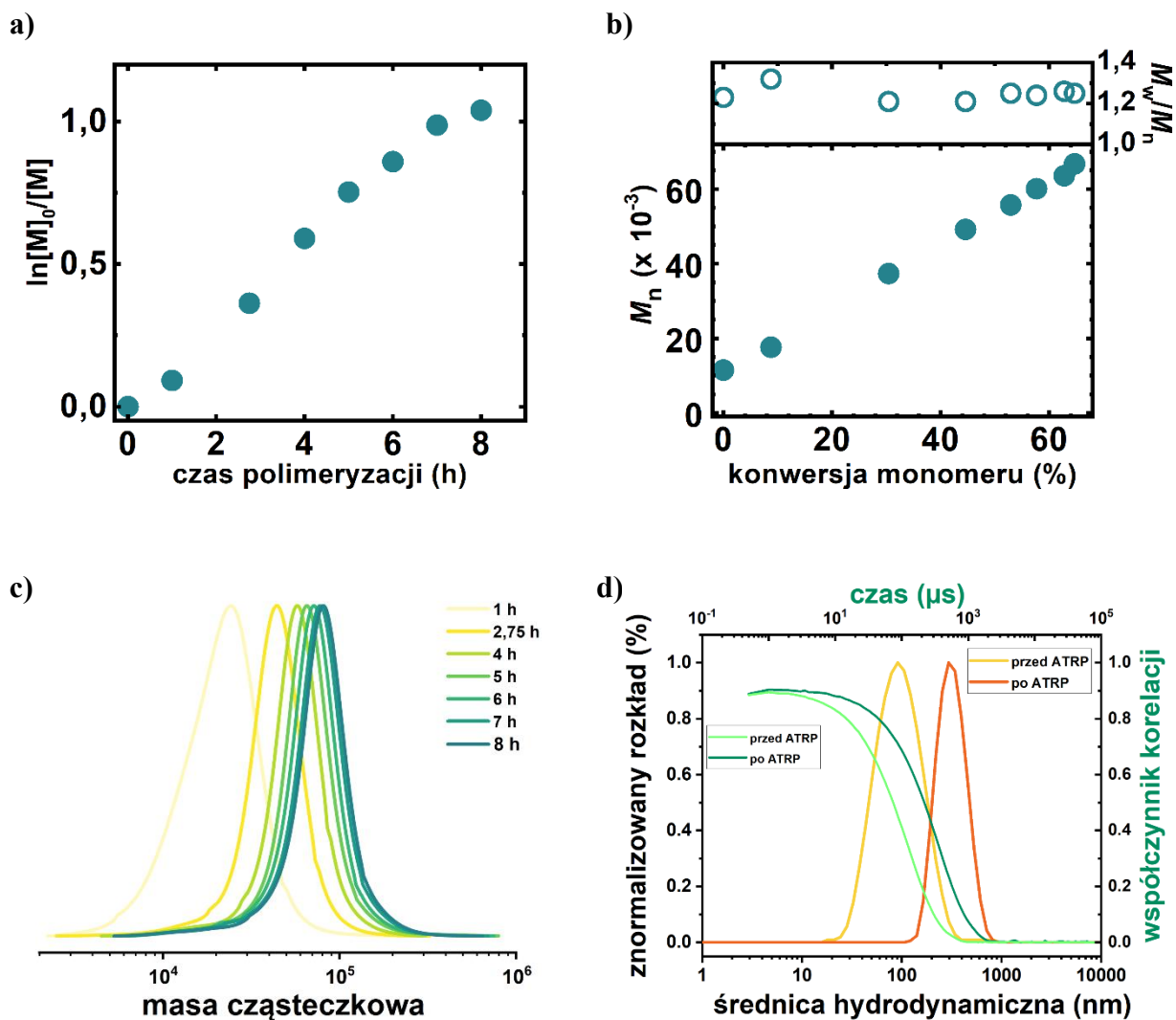
³ Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy grawimetrycznej.

⁴ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

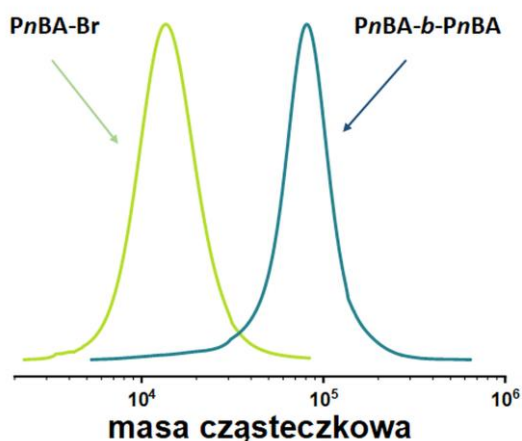
⁵ $M_{n,app}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC.

⁶ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: $f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) \times 100\%$.

⁷ Średnica hydrodynamiczna miceli została wyznaczona metodą DLS, średnia obliczona z 5 pomiarów.



Rysunek 22. Synteza kopolimeru blokowego $PnBA-b-PnBA$ w miniemulsji utworzonej z herbaty czarnej: a) zależność $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji, b) M_n oraz M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru, c) rozkład mas cząsteczkowych kopolimeru $PnBA-b-PnBA$ w czasie trwania reakcji i d) rozkład wielkości średnic hydrodynamicznych miceli przed oraz po polimeryzacji nBA , zgodnie z Tabelą 10.



Rysunek 23. Rozkład mas cząsteczkowych makroinicjatora *PnBA-Br* i kopolimeru blokowego *PnBA-*b*-PnBA* powstającego w wyniku kopolimeryzacji w miniemulsji utworzonej z czarnej herbaty.

W związku z powyższym, uzyskano związki wielkocząsteczkowe o porównywalnej dyspersyjności ($M_w/M_n = 1,21-1,25$), co potwierdza zachowaną funkcyjność atomów bromu znajdujących się na zakończeniach łańcuchów *PnBA*, umożliwiającą skuteczną polimeryzację kolejnych segmentów polimerowych.

3.3. Wpływ stężenia kompleksu katalitycznego

W kolejnym etapie zbadano wpływ stężenia kompleksu katalitycznego w mieszaninie reakcyjnej (również w kontekście stężenia antyoksydantów) na przebieg polimeryzacji w środowisku miniemulsji. Niezależnie od środowiska reakcyjnego, wyższe stężenie kompleksu katalitycznego – a tym samym niższy nadmiar czynnika redukującego do katalizatora – powodowało wzrost szybkości polimeryzacji (Tabela 11, Rysunek 24), co związane jest z efektywniejszą redukcją $X-Cu^{II}/L$ do Cu^I/L , czego efektem jest wyższe stężenie propagujących rodników $[P_n^\bullet]$ zgodnie z równaniem (4) i (5) [145].

$$R_p = k_p[M][P_n^\bullet] = k_p[M]K_{ATRP} \frac{[P_n-X][Cu^I/L]}{[X-Cu^{II}/L]} \quad (4)$$

$$[P_n^\bullet] = \sqrt{\frac{k_{red}[RA][X-Cu^{II}/L]}{2k_t}} \quad (5)$$

gdzie $[RA]$ – stężenie czynnika redukującego.

Zaobserwowano, że ze wzrostem początkowego stężenia kompleksu X-Cu^{II}/L, szybkość polimeryzacji wzrastała w przybliżeniu z pierwiastkiem kwadratowym [X-Cu^{II}/L], zgodnie z powyższym równaniem (4) [146]. Wzrost wartości R_p spowodowany jest wyższym stężeniem propagujących rodników [P_n^{*}], będącym efektem szybszej redukcji X-Cu^{II}/L do Cu^I/L. W przypadku każdej z syntez zaobserwowano również liniową zależność logarytmiczną, świadczącą o stałym stężeniu propagujących rodników w analizowanym czasie polimeryzacji (Rysunek 24a).

Tabela 11. Synteza PnBA w miniemulsji czarnej herbaty w zależności od nadmiaru molowego antyoksydantów.

Nr ¹	[X-Cu ^{II} /L]/ [antyoksydanty]	[X-Cu ^{II} /L] [ppm]	Konwersja monomeru ² (%)	k_p^{app} ² (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ³ ($\times 10^{-3}$)	$M_{n,app}$ ⁴ ($\times 10^{-3}$)	D ⁴	f_i ⁵ (%)	$d_{z-Ave,}$ końcowe ⁶ (nm)
1	1:5	1200	82,6	0,290	10,8	12,2	1,21	89	107 ± 1
2	1:10	600	85,4	0,230	11,1	11,2	1,22	99	117 ± 2
3	1:15	390	83,2	0,232	10,9	11,9	1,23	92	102 ± 1
4	1:20	294	80,0	0,265	10,5	9,5	1,27	111	91 ± 2
5	1:50	120	83,0	0,315	10,8	9,7	1,45	111	91 ± 2

¹ Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); [nBA]₀/[EBiB]₀ = 100/1; T = 55°C; V_c = 10 mL, [SDS]₀ = 34,7 mM, [HD]₀ = 75 mM, [NaBr]₀ = 88 mM.

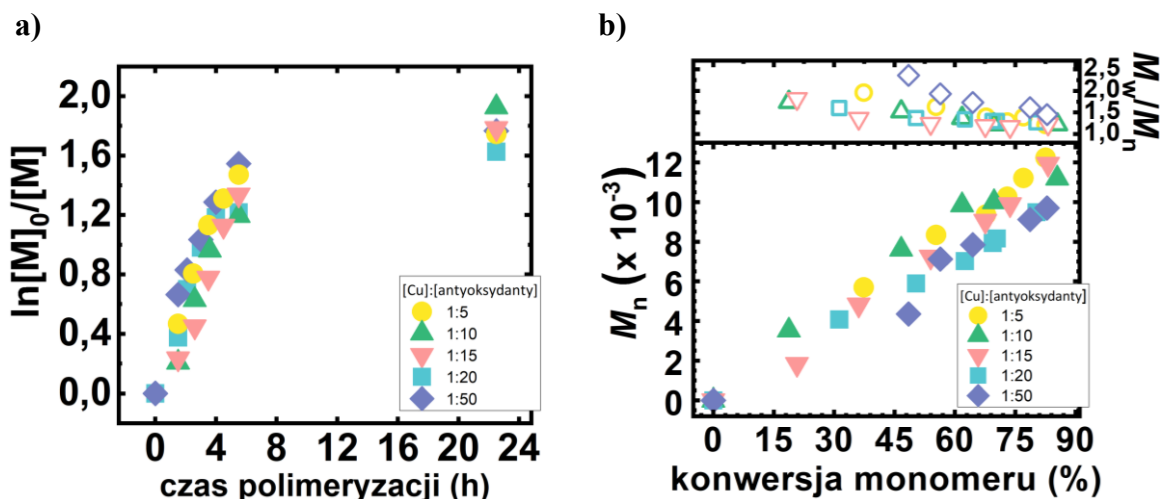
² Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy grawimetrycznej.

³ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁴ $M_{n,app}$ oraz D określono na podstawie analizy GPC.

⁵ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: $f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) \times 100\%$.

⁶ Średnica hydrodynamiczna miceli została wyznaczona metodą DLS, średnia obliczona z 5 pomiarów.



Rysunek 24. a) Wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji, b) Zależność M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru dla zastosowanego nadmiaru molowego antyoksydantów (różnego stężenia kompleksu katalitycznego), zgodnie z Tabelą 11.

Kontrolę nad polimeryzacją *n*BA uzyskano stosując stężenie kompleksu katalitycznego również na poziomie 120 ppm (Tabela 11, nr 5). Stosując niższe stężenie kompleksu katalitycznego podczas polimeryzacji uzyskiwano polimery charakteryzujące się szerszym MWD. Zależność ta wynika z wcześniej przytoczonego równania (1), zgodnie z którym niższe stężenie $X-Cu^{II}/L$ powoduje powstawanie polimerów o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych. Zastosowanie zbyt niskiego stężenia kompleksu katalitycznego spowoduje w tym przypadku wolniejszą dezaktywację aktywnych form rodnikowych, a tym samym proces propagacji zachodzić będzie z niższą częstotliwością podczas poszczególnych cykli aktywacji–dezaktywacji [147, 148].

3.4. Polimeryzacja akrylanów i metakrylanów w roztworze miniemulsji przygotowanej z naparu czarnej herbaty

W ramach serii kolejnych prac wskazano na przydatność techniki ARGET ATRP (w roztworze miniemulsji przygotowanej z naparu czarnej herbaty) w polimeryzacji szerokiego przedziału monomerów (*n*BA, *t*BA, MMA, *n*BMA), w większości przypadków uzyskując kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji i polimery charakteryzujące się wąskim MWD (Tabela 12, nr 1, 2 i 4: $\bar{D} = 1,22-1,46$), stosując nawet stosunkowo niskie stężenie katalizatora (120 ppm), o czym wspomiano już w poprzednich rozdziałach. Doskonałym

przykładem jest tu polimeryzacja *t*BA oraz *n*BMA, oprócz wcześniej już omówionej polimeryzacji *n*BA (Rysunek 25). Jedynie w przypadku prób polimeryzacji MMA wspomniany układ nie znalazł zastosowania. W tym przypadku pomimo pozornie liniowej zależności logarytmicznej w funkcji czasu polimeryzacji, nie zaobserwowano liniowego przyrostu M_n powstającego polimeru w funkcji konwersji monomeru, a uzyskany produkt końcowy charakteryzował się szerokim rozrzutem mas cząsteczkowych (Rysunek 25a, Tabela 12, nr 3: $\bar{D} = 6,12$). Wspomniany układ wymaga dalszej optymalizacji, głównie w kontekście doboru odpowiedniego inicjatora w miejsce zastosowanego EBPA. Inne rozwiązanie polegać może na zwiększeniu stężenia samego inicjatora, gdyż wyższe jego stężenie może zmniejszać frakcję zakończonych łańcuchów, a tym samym obniżać wartość MWD finalnego polimeru.

Tabela 12. Synteza poliakrylanów oraz polimetakrylanów w miniemulsji z udziałem czarnej herbaty.

Nr ¹	Monomer	Konwersja monomeru ² (%)	DP _{app} ²	k_p^{app} ² (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ³ (x 10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁴ (x 10 ⁻³)	\bar{D} ⁴	f_i ⁵ (%)	$d_{z-Ave, końcowe}$ ⁶ (nm)
1	<i>n</i> BA	85,4	100	0,078	11,1	11,2	1,22	99	110 ± 1
2	<i>t</i> BA	59,0	55	0,045	7,8	7,3	1,27	107	99 ± 1
3 ⁷	MMA	47,7	69	0,962	5,0	7,2	6,12	69	457 ± 6
4 ⁷	<i>n</i> BMA	79,2	77	0,519	11,5	11,1	1,46	103	103 ± 1

¹ Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); [monomer]₀/[inicjator]₀ = 100/1; T = 55°C; V_c = 10 mL, [SDS]₀ = 34,7 mM, [HD]₀ = 75 mM, [NaBr]₀ = 88 mM.

² Konwersję monomeru, k_p^{app} oraz DP_{app} określono na podstawie analizy grawimetrycznej.

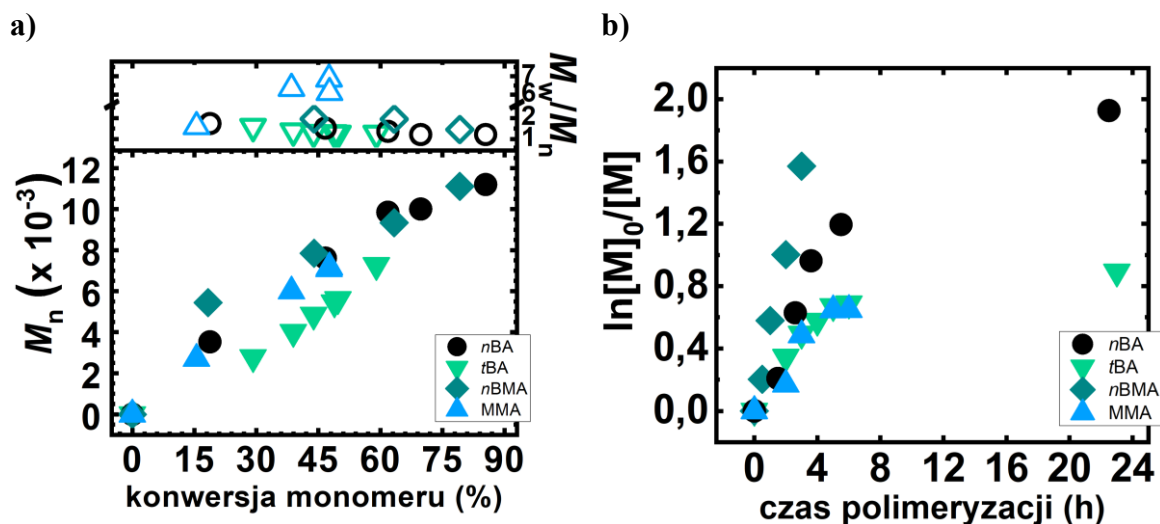
³ $M_{n,th} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁴ $M_{n,app}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC.

⁵ Wydajność inicjowania obliczona według zależności: $f_i = (M_{n,th}/M_{n,app}) \times 100\%$.

⁶ Średnica hydrodynamiczna miceli została wyznaczona metodą DLS, średnia obliczona z 5 pomiarów.

⁷ jako inicjator zastosowano EBPA.



Rysunek 25. a) Wykres zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji, b) Zależność M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomerów (*n*BA, *t*BA, MMA, *n*BMA), zgodnie z Tabelą 12.

Również i w tym przypadku (podobnie jak to opisano w rozdziale 3.2 dla polimeryzacji *n*BA) przeanalizowano czy dobudowanie kolejnego segmentu polimerowego z wykorzystaniem makroinicjatora (*Pn*BMA-Br) potwierdzi zachowaną funkcyjność końcowych grup halogenowych związków wielkocząsteczkowych, a tym samym efektywność zaproponowanego układu reakcyjnego w polimeryzacji *n*BMA w środowisku czarnej herbaty. Niemniej jednak uzyskane wyniki potwierdzają brak takiej kontroli w toku przedłużania łańcucha polimerowego, o czym świadczą szerokie rozrzuty mas cząsteczkowych uzyskiwanych kopolimerów blokowych (Tabela 13, Rysunek 26: *Pn*BMA-Br o $\bar{D} = 1,46$, *Pn*BMA-*b*-*Pn*BMA-Br o $\bar{D} = 3,58$). W związku z powyższym omawiana koncepcja (podobnie jak to miało miejsce w przypadku polimeryzacji MMA, Tabela 12, nr 3) stanowić będzie przedmiot dalszych optymalizacji układu reakcyjnego.

Tabela 13. Synteza kopolimeru blokowego *Pn*BMA-*b*-*Pn*BMA w miniemulsji utworzonej z herbaty czarnej.

Nr ¹	Konwersja monomeru ³ (%)	DP _{app} ³	k_p^{app} ³ (h ⁻¹)	$M_{n,th}$ ⁴	$M_{n,app}$ ⁵	\bar{D} ⁵	f_i ⁶ (%)	$d_{z-ave, końcowe}$ ⁷ (nm)
1° blok ¹	79,2	79	0,519	11,5	11,1	1,46	103	103 ± 1
2° blok ²	40,9	492	0,137	81,1	79,1	3,58	103	129 ± 3

¹ Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); T = 55°C; V_c = 10 mL;

$[n\text{BMA}]_0/[\text{EBPA}]_0/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]_0/[\text{TPMA}]_0$: 100/1/0,06/0,12; $[\text{SDS}]_0 = 34,7 \text{ mM}$, $[\text{HD}]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{NaBr}]_0 = 88 \text{ mM}$.

² Warunki reakcji: 19,3% monomeru w roztworze herbaty (v/v); $T = 55^\circ\text{C}$; $V_c = 10 \text{ mL}$; $[n\text{BMA}]_0/[\text{P}n\text{BMA-Br}]_0/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]_0/[\text{TPMA}]_0$: 1200/1/0,72/1,44; $[\text{SDS}]_0 = 34,7 \text{ mM}$, $[\text{HD}]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{NaBr}]_0 = 88 \text{ mM}$.

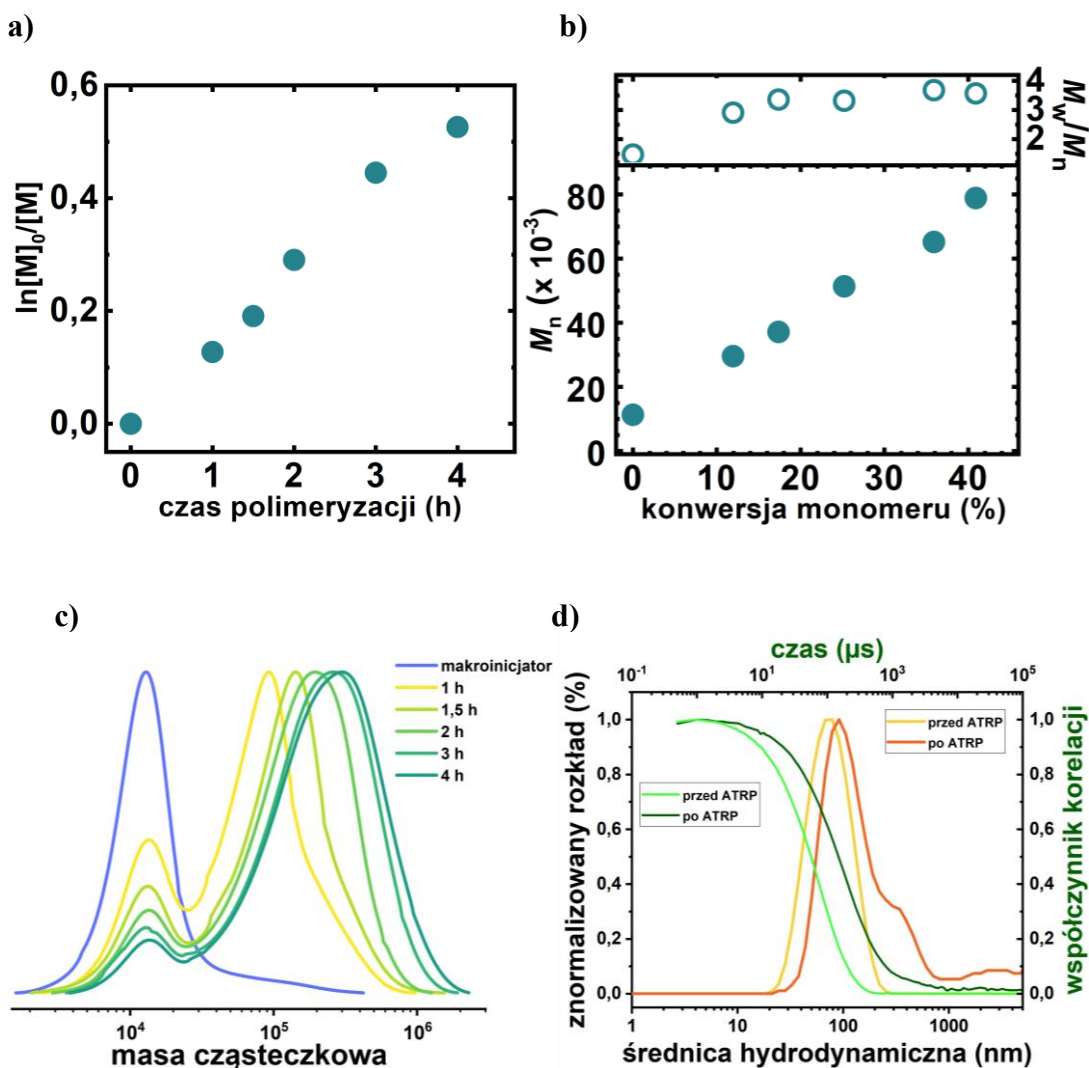
³ Konwersję monomeru, pozorną stałą szybkości propagacji (k_p^{app}) oraz DP_{app} określono na podstawie analizy grawimetrycznej

⁴ $M_{n,\text{th}} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{konwersja monomeru} \times M_{\text{monomer}} + M_{\text{inicjator}}$.

⁵ $M_{n,\text{app}}$ oraz \bar{D} określono na podstawie analizy GPC,

⁶ Wydajność inicjowania obliczona wg zależności: $f_i = (M_{n,\text{th}}/M_{n,\text{app}}) \times 100\%$.

⁷ Średnica hydrodynamiczna miceli została wyznaczona metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS), średnia obliczona z 5 pomiarów



Rysunek 26. Synteza kopolimeru blokowego PnBMA-*b*-PnBMA w miniemulsji utworzonej z herbaty czarnej:

a) zależność $\ln([M]_0/[M])$ od czasu polimeryzacji, b) M_n oraz M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru, c) rozkład

mas cząsteczkowych kopolimeru PnBMA-*b*-PnBMA w czasie trwania reakcji i d) rozkład wielkości średnic hydrodynamicznych miceli przed oraz po polimeryzacji nBMA, zgodnie z Tabelą 13.

3.5. Analiza *foot-of-the-wave* (FOWA) jako metoda analizy wpływu rodzaju zastosowanej herbaty do przygotowania miniemulsji na efektywność prowadzonej polimeryzacji

Istotnym zagadnieniem w syntezie polimerów w nowych układach reakcyjnych ATRP, w tym w miniemulsji jest analiza efektywności inicjowania polimeryzacji z wykorzystaniem modelowych struktur inicjatorów poprzez charakterystykę elektrochemiczną kompleksu katalitycznego w ich obecności. W związku z powyższym w celu analizy wpływu rodzaju zastosowanej herbaty do przygotowania miniemulsji na efektywność prowadzonej polimeryzacji wyznaczono stałą szybkości aktywacji w elektrochemicznym procesie katalitycznym ($k_{EC'}$). Mechanizm ATRP opiera się na koncepcji procesu katalitycznego, w związku z tym możemy go rozpatrywać również jako elektrochemiczny proces katalityczny (EC'), w którym kompleks katalityczny w postaci dezaktywatora jest redukowany do postaci aktywnej na drodze elektrochemicznej – przeniesienie elektronu za pomocą czynników zewnętrznych lub chemicznych czynników redukujących, natomiast proces utleniania aktywatora odbywa się na drodze reakcji chemicznej katalizatora z inicjatorem ATRP tworząc ponownie dezaktywator oraz propagujące rodniki. W związku z powyższym wartości $k_{EC'}$ wyznaczono w obecności hydrofilowego kompleksu katalitycznego miedzi(II), inicjatora EBiB oraz akrylanu *n*-butylu, stosując jako fazę ciągłą napar z herbat: czarnej, zielonej lub czerwonej *Pu-erh*. Przeprowadzono serię pomiarów woltamperometrii cyklicznej w układzie zawierającym wyłącznie kompleks katalityczny (bez inicjatora ATRP), następnie w układzie zawierającym zarówno katalizator, jak i inicjator ATRP oraz akceptor wolnych rodników – 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (TEMPO), wykonując pomiary przy różnych prędkościach skanowania [149]. W technice tej kluczową rolę odgrywa wspomniany akceptor wolnych rodników, który efektywnie reaguje z rodnikami alkilowymi powstającymi w wyniku aktywacji inicjatora przez aktywną formę kompleksu katalitycznego, zatem cały proces staje się nieodwracalny, co jest warunkiem koniecznym do wyznaczenia rzeczywistej wartości $k_{EC'}$. W tych warunkach, zakładając szybką dysocjację $Br-Cu^{I/L}$ do $Cu^{I/L}$ oraz Br^- , cały proces może być opisany w oparciu o koncepcję EC' z etapem aktywacji jako najwolniejszym etapem elementarnym procesu, zatem będącym etapem determinującym stałą szybkości aktywacji

[150].

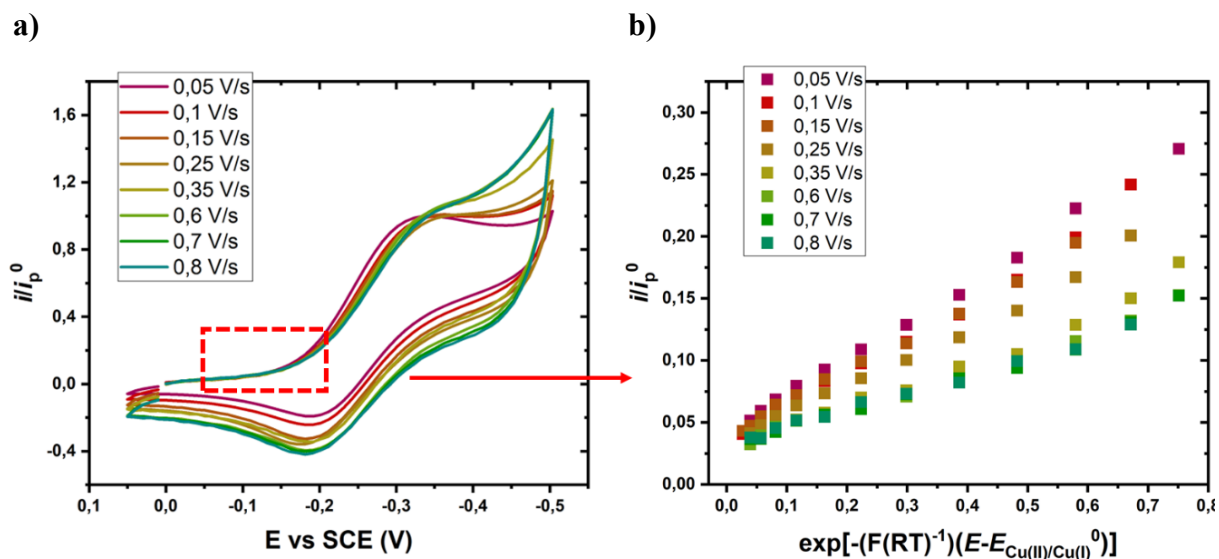
W metodzie FOWA analizowany jest zakres wartości prądu krzywej woltamperometrycznej, przy którym stała szybkości k_{EC} jest niezależna od prędkości skanowania. Wartość prądu katalitycznego (i , zarejestrowany w obecności inicjatora ATRP) jest normalizowana w stosunku do wartości prądu katodowego odwracalnej jednoelektronowej redukcji katalizatora, zarejestrowanego w układzie reakcyjnym bez inicjatora ATRP (i_p^0). Zależność tą opisuje równanie (6) [149-151]:

$$\frac{i}{i_p^0} = 2,24 \sqrt{\frac{k_{EC} C_A^0 RT}{Fv}} \exp\left(-\frac{F}{RT} [E - E_{Cu^{II}/Cu^I}^0]\right) \quad (6)$$

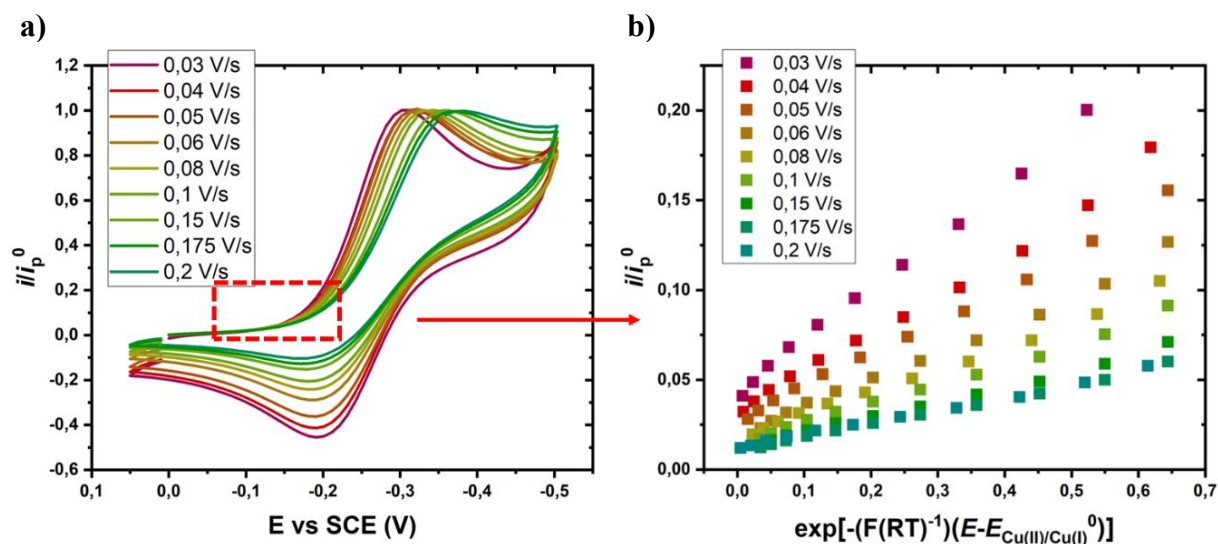
gdzie: C_A^0 stanowi początkowe stężenie inicjatora ATRP, F – stałą Faradaya, R – stałą gazową, $T = 298$ K, E_{Cu^{II}/Cu^I}^0 – potencjał półfali katalizatora. Stała szybkości elektrochemicznego procesu katalitycznego została obliczona na podstawie nachylenia (a) zależności $i/i_p^0 = f(\exp[-F\{E - E_{Cu(II)/Cu(I)}^0\}/RT])$ (7) [149-151]:

$$a = 2,24 \sqrt{\frac{k_{EC} C_A^0 RT}{Fv}} \quad (7)$$

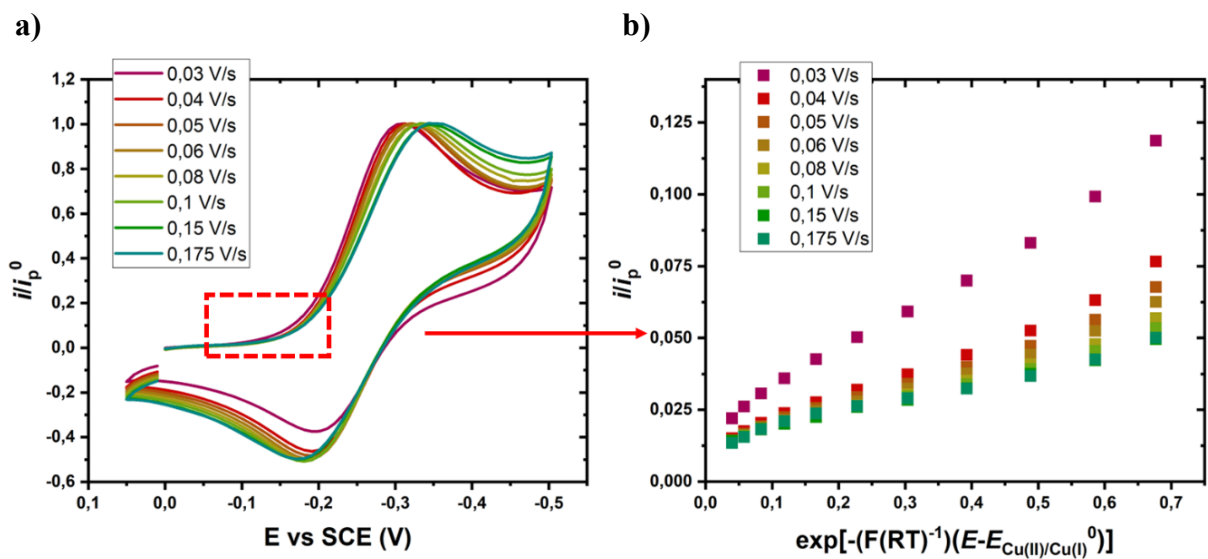
Otrzymane wykresy wykonane zgodnie z koncepcją FOWA wykonane w układach miniemulsyjnych przygotowanych odpowiednio z naparów herbaty czarnej, czerwonej oraz czarnej przedstawiono na Rysunkach 27-29.



Rysunek 27. a) Pomiar woltamperometrii cyklicznej wykonany w miniemulsji przygotowanej z czarnej herbaty, skład miniemulsji: $[EBiB]_0/[Cu^{II}Br_2]_0/[TPMA]_0/[TEMPO]_0 = 1/0,1/0,1/5$, $[Cu^{II}Br_2/TPMA]_0 = 1,4$ mM, $[NaBr]_0 = 0,2$ M, $[SDS]_0 = 32,3$ mM, $[nBA]_0 = 1,2$ M, $[HD]_0 = 71,4$ mM, $[TEMPO]_0 = 18,2$ mM, przy różnych prędkościach skanowania (podanych w legendzie); prąd znormalizowano względem prądu pikowego i_p^0 w układzie bez wprowadzonego inicjatora; b) Analiza *foot-of-the-wave*.



Rysunek 28. a) Pomiar woltamperometrii cyklicznej wykonany w układzie miniemulsji przygotowanej z czerwonej herbaty, skład miniemulsji: $[EBiB]_0/[Cu^{II}Br_2]_0/[TPMA]_0/[TEMPO]_0 = 1/0,1/0,1/5$, $[Cu^{II}Br_2/TPMA]_0 = 1,4$ mM, $[NaBr]_0 = 0,2$ M, $[SDS]_0 = 32,3$ mM, $[nBA]_0 = 1,2$ M, $[HD]_0 = 71,4$ mM, $[TEMPO]_0 = 18,2$ mM, przy różnych prędkościach skanowania (podanych w legendzie); prąd znormalizowano względem prądu pikowego i_p^0 w układzie bez wprowadzonego inicjatora; b) Analiza *foot-of-the-wave*.



Rysunek 29. a) Pomiar woltamperometrii cyklicznej wykonany w układzie miniemulsji przygotowanej z zielonej herbaty, skład miniemulsji: $[EBiB]_0/[Cu^{II}Br_2]_0/[TPMA]_0/[TEMPO]_0 = 1/0,1/0,1/5$, $[Cu^{II}Br_2/TPMA]_0 = 1,4$ mM, $[NaBr]_0 = 0,2$ M, $[SDS]_0 = 32,3$ mM, $[nBA]_0 = 1,2$ M, $[HD]_0 = 71,4$ mM, $[TEMPO]_0 = 18,2$ mM, przy różnych prędkościach skanowania (podanych w legendzie); prąd znormalizowano względem prądu pikowego i_p^0 w układzie bez wprowadzonego inicjatora; b) Analiza *foot-of-the-wave*.

Wartości stałych szybkości aktywacji w elektrochemicznym procesie katalitycznym (EC') w miniemulsji wytworzonej z naparów badanych herbat wynoszą odpowiednio: $(7,27 \pm 2,38) \times 10^{-1} M^{-1} s^{-1}$ dla czarnej herbaty, $(9,33 \pm 3,26) \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ dla czerwonej herbaty *Pu-erh* oraz $(2,34 \pm 0,67) \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ dla herbaty zielonej. Wyznaczone wartości $k_{EC'}$ są zaniżone ze względu na obecność procesów elektrochemicznego utleniania, co jest widoczne na woltamperogramach w postaci odwracalnego cyklu redoks kompleksu katalitycznego. Niemniej jednak wartości te potwierdzają znacznie niższą efektywność zastosowanego inicjatora ATRP (EBiB) w układzie dyspersyjnym w porównaniu do zazwyczaj stosowanych makroinicjatorów ATRP zawierających więcej niż jedno miejsce inicjacji polimeryzacji [D2, D3].

V. Podsumowanie i wnioski

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia nowe rozwiązania w zakresie doboru rozpuszczalnika polimeryzacji w syntezie precyzyjnie zdefiniowanych materiałów polimerowych o właściwościach hydrofilowych oraz hydrofobowych. Techniki ATRP ze zredukowaną ilością kompleksu katalitycznego z powodzeniem zostały zastosowane w syntezach polimerów charakteryzujących się wąskim rozrzutem mas cząsteczkowych, zarówno w środowisku wodnym, jak i miniemulsji.

W początkowej części pracy przedstawiono strategię syntezy dobrze zdefiniowanych polimerów rozgałęzionych w środowisku miniemulsji technikami sono-ATRP oraz ARGET ATRP. W tym celu zastosowano modyfikowane bromkiem α -bromoizobutyrylu cząsteczki odpowiednio ryboflawiny, sacharozy oraz laktulozy jako makroinicjatory ATRP.

Przełomowym osiągnięciem przedstawionym w niniejszej rozprawie doktorskiej jest opracowanie przyjaznego środowisku i ekonomicznego rozwiązania w postaci zastosowania ekstraktów kawowych bądź herbacianych w syntezie polimetakrylanów i poliakrylanów.

W tej części dysertacji zaprezentowano wyniki dotyczące syntezy związków wielkocząsteczkowych o charakterze hydrofilowym oraz hydrofobowym w mieszkankach kawy arabskiej oraz kongijskiej o różnym składzie i intensywności ekstraktu. Wybrane ekstrakty kawowe zastosowano jako środowisko reakcji ARGET ATRP, bez wprowadzania dodatkowych związków redukujących dezaktywator do aktywatora, gdyż rolę tę pełniły antyoksydanty zawarte w ziarnach kawy. Ilość kluczowego czynnika redukującego – kofeiny została wyznaczona za pomocą techniki DPV, a następnie potwierdzona z wykorzystaniem analizy HPLC.

Trzecia część rozprawy doktorskiej stanowi opis wyników dotyczących analizy składu herbat oraz jego wpływu na polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji. Za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej określono ilości głównych składników herbaty czarnej, czerwonej *Pu-erh* oraz zielonej. Obecne flawonoidy oraz związki fenolowe wraz z kofeiną odpowiadają za regenerację kompleksu katalitycznego i efektywną polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu zgodnie z mechanizmem ARGET. Ilość kofeiny potwierdzono dodatkowo techniką DPV. Z naparu badanych herbat przygotowano miniemulsje, która stanowiła środowisko polimeryzacji (ARGET ATRP) oraz zapewniała ciągłą regenerację aktywatora dzięki zawartości wspomnianych substancji redukujących. W kolejnym etapie zbadano wpływ ilości składników aktywnych obecnych w środowisku

dyspergującym na kinetykę polimeryzacji oraz jakość produktu końcowego. Jednoznacznie potwierdzono, iż najefektywniejszy układ reakcyjny w syntezie poliakrylanów oraz polimetakrylanów stanowił ekstrakt czarnej herbaty. Ponadto w celu analizy wpływu rodzaju zastosowanej herbaty do przygotowania miniemulsji na efektywność prowadzonej polimeryzacji wyznaczono stałą szybkości aktywacji w elektrochemicznym procesie katalitycznym (k_{EC}). Wyznaczone wartości k_{EC} potwierdzają znacznie niższą efektywność zastosowanego inicjatora (EBiB) w układzie dyspersyjnym w porównaniu do zazwyczaj stosowanych makroinicjatorów ATRP zawierających więcej niż jedno miejsce inicjacji polimeryzacji.

Podsumowując, do rezultatów badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej należy:

1. Opracowanie ekonomicznych i przyjaznych środowisku rozwiązań – w syntezie polimetakrylanów i poliakrylanów – poprzez zastosowanie wody lub miniemulsji z udziałem ekstraktów kawowych bądź herbacianych jako środowiska reakcyjnego, oraz zastąpienie organicznych związków chemicznych powszechnie stosowanych w układach reakcyjnych ATRP strukturami występującymi w przyrodzie.
2. Zastosowanie miniemulsji do syntezy związków wielkocząsteczkowych omawianą techniką, co sprzyja ich szerszemu zastosowaniu, ze względu na brak rozpuszczalników organicznych w układzie reakcyjnym, a co za tym idzie redukcję etapów oczyszczania uzyskiwanych polimerów.
3. Dodatkowo wykazano, że stosowane ekstrakty są bogatym źródłem antyoksydantów pełniących rolę środków redukujących aktywator na drodze przeniesienia elektronu w technice ARGET ATRP, co umożliwi istotne zmniejszenie stężenia kompleksu katalitycznego przy jednoczesnym zachowaniu kontrolowanego charakteru procesu, co jest korzystne z przemysłowego punktu widzenia, w szczególności do zastosowań w biomedycynie.
4. Uzyskanie biokompatybilnych materiałów polimerowych o szerokim spektrum specjalistycznych zastosowań przemysłowych, w tym w biomedycynie jako inteligentne systemy do uwalniania substancji aktywnych.

VI. Bibliografia

1. Qi, X.; Yan, H.; Li, Y. ATRP-based synthesis of a pH-sensitive amphiphilic block polymer and its self-assembled micelles with hollow mesoporous silica as DOX carriers for controlled drug release. *RSC Adv.* **2021**, *11* (48), 29986-29996.
2. Siegwart, D.J.; Oh, J.K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 18-37.
3. Matyjaszewski, K. Advanced materials by atom transfer radical polymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (23), 1706441.
4. Kang, H.; Jeong, W.; Hong, D. Antifouling surface coating using droplet-based SI-ARGET ATRP of carboxybetaine under open-air conditions. *Langmuir* **2019**, *35* (24), 7744-7750.
5. Zhang, T.; Lu, Q.; Zhang, X.; Liu, S.; Ye, Q.; Zhou, F. Fabrication of polyelectrolyte brush-functionalized two-dimensional covalent organic frameworks as additives for aqueous lubricants. *Tribol. Int.* **2022**, *174*, 107737.
6. Schröder, K.; Matyjaszewski, K.; Noonan, K.J.T.; Mathers, R.T. Towards sustainable polymer chemistry with homogeneous metal-based catalysts. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 1673-1686.
7. Dubé, M.A.; Salehpour, S. Applying the principles of green chemistry to polymer production technology. *Macromol. React. Eng.* **2014**, *8* (1), 7-28.
8. Zaborniak, I.; Chmielarz, P. Polymer-modified regenerated cellulose membranes: following the atom transfer radical polymerization concepts consistent with the principles of green chemistry. *Cellulose* **2023**, *30* (1), 1-38.
9. Ślusarczyk, K.; Flejszar, M.; Chmielarz, P. From non-conventional ideas to multifunctional solvents inspired by green chemistry: fancy or sustainable macromolecular chemistry? *Green Chem.* **2023**, *in press*.
10. Mendonca, P.V.; Oliveira, A.S.R.; Ribeiro, J.P.M.; Castilho, A.; Serra, A.C.; Coelho, J.F.J. Pushing the limits of robust and eco-friendly ATRP processes: untreated water as the solvent. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (8), 938-944.
11. Flejszar, M.; Chmielarz, P.; Smenda, J.; Wolski, K. Following principles of green chemistry: Low ppm photo-ATRP of DMAEMA in water/ethanol mixture. *Polymer* **2021**, *228*, 123905.
12. Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661-3688.
13. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmès, D.; Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 63-235.

14. Audran, G.; Bagryanskaya, E.G.; Marque, S.R.A.; Postnikov, P. New variants of nitroxide mediated polymerization. *Polymers* **2020**, *12* (7), 203-216.
15. Vebr, A.; Dallegre, M.; Autissier, L.; Drappier, C.; Le Jeune, K.; Gimes, D.; Kermagoret, A. Nitroxide mediated radical polymerization for the preparation of poly(vinyl chloride) grafted poly(acrylate) copolymers. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (22), 3275-3283.
16. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58* (6), 379-410.
17. Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (1), 93-146.
18. Li, K.R.; Dai, H.; Li, J.; Zhang, Q.; Wang, B. Development of recyclable pH-responsive magnetic nanospheres via RAFT polymerization and their application in Pickering emulsions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, *648*, 129281.
19. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a Cu(I) Cu(II) redox process. *Macromolecules* **1995**, *28* (23), 7901-7910.
20. Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom transfer radical polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
21. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015-4039.
22. Liu, R.X.; Ding, T.T.; Deng, P.P.; Yan, X.F.; Xiong, F.Q.; Chen, J.N.; Wu, Z.P. Structure and properties of nanoparticles: DES-lignin-g-PNVCL coated aspirin by self-assembly. *Biomater. Sci.* **2022**, *10*, 4284-4292.
23. Matyjaszewski, K.; Paik, H.J.; Zhou, P.; Diamanti, S.J. Determination of activation and deactivation rate constants of model compounds in atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2001**, *34* (15), 5125-5131.
24. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5614-5615.
25. Matyjaszewski, K. Inner sphere and outer sphere electron transfer reactions in atom transfer radical polymerization. *Macromol. Symp.* **1998**, *134* (1), 105-118.
26. Fischer, H. The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3581-3610.
27. Fantin, M.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Understanding the fundamentals of aqueous ATRP and defining conditions for better control. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 6862-6875.

28. Lepoittevin, B.; Matmour, R.; Francis, R.; Taton, D.; Gnanou, Y. Synthesis of dendrimer-like polystyrene by atom transfer radical polymerization and investigation of their viscosity behavior. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3120-3128.
29. Jankova, K.; Bednarek, M.; Hvilsted, S. Star polymers by ATRP of styrene and acrylates employing multifunctional initiators. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43* (17), 3748-3759.
30. Zaborniak, I.; Chmielarz, P.; Flejszar, M.; Surmacz, K.; Ostatek, R. Preparation of hydrophobic tannins-inspired polymer materials via low-ppm ATRP methods. *Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31* (5), 913-921.
31. Flejszar, M.; Chmielarz, P.; Wolski, K.; Grześ, G.; Zapotoczny, S. Polymer brushes via surface-initiated electrochemically mediated ATRP: Role of a sacrificial initiator in polymerization of acrylates on silicon substrates. *Materials* **2020**, *13* (16), 3559.
32. Fu, L.; Jafari, H.; Gießl, M.; Yerneni, S.S.; Sun, M.; Wang, Z.; Liu, T.; Kapil, K.; Cheng, B.C.; Yu, A.; Averick, S.E.; Matyjaszewski, K. Grafting polymer brushes by ATRP from functionalized poly(ether ether ketone) microparticles. *Polym. Adv. Technol.* **2021**, *32* (10), 3948-3954.
33. Siegwart, D.J.; Oh, J.K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 18-37.
34. Liu, X.; Chen, Q.; Yang, G.; Zhang, L.; Liu, Z.; Cheng, Z.; Zhu, X. Magnetic nanomaterials with near-infrared pH-activatable fluorescence via iron-catalyzed AGET ATRP for tumor acidic microenvironment imaging. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3* (14), 2786-2800.
35. Krys, P.; Matyjaszewski, K. Kinetics of atom transfer radical polymerization. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89*, 482-523.
36. Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N.E. Controlled/"Living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules* **1997**, *30* (26), 8161-8164.
37. Parkatzidis, K.; Boner, S.; Wang, H.S.; Anastasaki, A. Photoinduced Iron-catalyzed ATRP of renewable monomers in low-toxicity solvents: a greener approach. *Acs Macro Lett.* **2022**, *11*, 841-846.
38. Konkolewicz, D.; Wang, Y.; Zhong, M.; Krys, P.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. A critical assessment of the SARA ATRP and SET-LRP mechanisms. *Macromolecules* **2013**, *46* (22), 8749-8772.
39. Krys, P.; Ribelli, T.G.; Matyjaszewski, K.; Gennaro, A. Relation between overall rate of ATRP and rates of activation of dormant species. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2467-2476.
40. Chmielarz, P. Synthesis of inositol-based star polymers through low ppm ATRP methods. *Polym. Adv. Technol.* **2017**, *28* (12), 1804-1812.

41. Jakubowski, W. Adapting atom transfer radical polymerization to industrial scale production: the ultimate ATRP SM technology. *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*. **2012**, American Chemical Society; pp. 203-216.
42. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (27), 4482-4486.
43. Chen, H.; Yang, L.; Liang, Y.; Hao, Z.; Lu, Z. ARGET ATRP of acrylonitrile catalyzed by FeCl₃/isophthalic acid in the presence of air. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47* (12), 3202-3207.
44. Shao, M.; Yue, X.; Yue, T.; He, J. Regulating gelation time and kinetics analysis based on the ARGET ATRP mechanism. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (4), 519-527.
45. Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103* (42), 15309-14.
46. Williams, V.A.; Ribelli, T.G.; Chmielarz, P.; Park, S.; Matyjaszewski, K. A silver bullet: Elemental silver as an efficient reducing agent for atom transfer radical polymerization of acrylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1428-1431.
47. Wang, J.; Han, J.; He, D.; Peng, H.; Xue, Z.; Xie, X. Active, effective, and “green” iron(III)/polar solvent catalysts for AGET ATRP of methyl methacrylate with various morphologies of elemental silver as a reducing agent. *RSC Adv.* **2016**, *6* (91), 88490-88497.
48. Chmielarz, P.; Król, P. PSt-*b*-PU-*b*-PSt copolymers using tetraphenylethane-urethane macroinitiator through SARA ATRP. *Express Polym. Lett.* **2016**, *10* (4), 302-310.
49. Yuan, M.; Cui, X.T.; Zhu, W.X.; Tang, H.D. Development of environmentally friendly atom transfer radical polymerization. *Polymers* **2020**, *12* (9), 1987.
50. Park, S.; Chmielarz, P.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Simplified electrochemically mediated atom transfer radical polymerization using a sacrificial anode. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (8), 2388-2392.
51. Chmielarz, P.; Fantin, M.; Park, S.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Magenau, A.J.D.; Sobkowiak, A.; Matyjaszewski, K. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (*e*ATRP). *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *69*, 47-78.
52. Pan, X.C.; Fantin, M.; Yuan, F.; Matyjaszewski, K. Externally controlled atom transfer radical polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (14), 5457-5490.
53. Kutahya, C.; Schmitz, C.; Strehmel, V.; Yagci, Y.; Strehmel, B. Near-infrared sensitized photoinduced atom-transfer radical polymerization (ATRP) with a copper(II) catalyst concentration in the ppm range. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (26), 7898-7902.

54. Kutahya, C.; Meckbach, N.; Strehmel, V.; Gutmann, J.S.; Strehmel, B. NIR light-induced ATRP for synthesis of block copolymers comprising UV-absorbing moieties. *Eur. J. Chem.* **2020**, *26* (46), 10444-10451.
55. Wang, Z.H.; Pan, X.C.; Li, L.C.; Fantin, M.; Yan, J.J.; Wang, Z.Y.; Wang, Z.H.; Xia, H.S.; Matyjaszewski, K. Enhancing mechanically induced ATRP by promoting interfacial electron transfer from piezoelectric nanoparticles to Cu catalysts. *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7940-7948.
56. Cvek, M.; Kollar, J.; Mrlik, M.; Masar, M.; Suly, P.; Urbanek, M.; Mosnacek, J. Surface-initiated mechano-ATRP as a convenient tool for tuning of bidisperse magnetorheological suspensions toward extreme kinetic stability. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (35), 5093-5105.
57. Wang, Z.H.; Wang, Z.H.; Pan, X.C.; Fu, L.Y.; Lathwal, S.; Olszewski, M.; Yan, J.J.; Enciso, A.E.; Wang, Z.Y.; Xia, H.S.; Matyjaszewski, K. Ultrasonication-induced aqueous atom transfer radical polymerization. *Acs Macro Lett.* **2018**, *7* (3), 275-280.
58. Zaborniak, I.; Chmielarz, P. Temporally controlled ultrasonication-mediated atom transfer radical polymerization in miniemulsion. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220* (17), 1900285.
59. Pal, A.; Das, D.; Sarkar, A.K.; Ghorai, S.; Das, R.; Pal, S. Synthesis of glycogen and poly (acrylic acid)-based graft copolymers via ATRP and its application for selective removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 33-46.
60. Kubotera, A.; Saito, R. Synthesis of well-defined 3-arm and 6-arm poly(acrylic acid)s via ATRP of methyl acrylate and hydrolyses of 3-arm and 6-arm poly(methyl acrylate)s. *Polym. J.* **2016**, *48* (5), 611-619.
61. Zaborniak, I.; Chmielarz, P.; Wolski, K. Riboflavin-induced metal-free ATRP of (meth)acrylates. *Eur. Polym. J.* **2020**, *140*, 110055.
62. Jones, G.R.; Li, Z.; Anastasaki, A.; Lloyd, D.J.; Wilson, P.; Zhang, Q.; Haddleton, D.M. Rapid synthesis of well-defined polyacrylamide by aqueous Cu(0)-mediated reversible-deactivation radical polymerization. *Macromolecules* **2016**, *49* (2), 483-489.
63. Tanaka, K.; Matyjaszewski, K. Copolymerization of (meth)acrylates with olefins using activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization (ARGET ATRP). *Macromol. Symp.* **2008**, *261* (1), 1-9.
64. Borsari, M.; Braidì, N.; Buffagni, M.; Ghelfi, F.; Parenti, F.; Porcelli, N.; Serafini, G.; Isse, A.A.; Bonifaci, L.; Cavalca, G.; Longo, A.; Morandini, I.; Pettenuzzo, N. Copper-catalyzed ARGET ATRP of styrene from ethyl alpha-haloisobutyrate in EtOAc/EtOH, using ascorbic acid/Na₂CO₃ as reducing system. *Eur. Polym. J.* **2021**, *157*, 110675.
65. Cunningham, M.F. Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (4), 365-398.

66. Gharieh, A.; Khoee, S.; Mahdavian, A.R. Emulsion and miniemulsion techniques in preparation of polymer nanoparticles with versatile characteristics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, *269*, 152-186.
67. Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N.V. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (4), 276-288.
68. Forbes, D.C.; Creixell, M.; Frizzell, H.; Peppas, N.A. Polycationic nanoparticles synthesized using ARGET ATRP for drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2013**, *84* (3), 472-478.
69. Zaborniak, I.; Macior, A.; Chmielarz, P. Smart, naturally-derived macromolecules for controlled drug release. *Molecules* **2021**, *26* (7), 1-16.
70. Zaborniak, I.; Chmielarz, P. Riboflavin-mediated radical polymerization – Outlook for eco-friendly synthesis of functional materials. *Eur. Polym. J.* **2021**, *142*, 110152.
71. Zaborniak, I.; Chmielarz, P. Comestible curcumin: From kitchen to polymer chemistry as a photocatalyst in metal-free ATRP of (meth)acrylates. *J. Ind. Eng. Chem.* **2022**, *105*, 481-490.
72. Tsarevsky, N.V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents. *Macromolecules* **2004**, *37* (26), 9768-9778.
73. Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Magenau, A.J.D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Controlled aqueous atom transfer radical polymerization with electrochemical generation of the active catalyst *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (48), 11391-11394.
74. Simakova, A.; Averick, S.E.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K. Aqueous ARGET ATRP. *Macromolecules* **2012**, *45* (16), 6371-6379.
75. Wang, H.S.; Parkatzidis, K.; Harrison, S.; Truong, N.P.; Anastasaki, A. Controlling dispersity in aqueous atom transfer radical polymerization: rapid and quantitative synthesis of one-pot block copolymers. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (43), 14376-14382.
76. Chmielarz, P.; Park, S.; Simakova, A.; Matyjaszewski, K. Electrochemically mediated ATRP of acrylamides in water. *Polymer* **2015**, *60*, 302-307.
77. Chmielarz, P.; Krys, P.; Park, S.; Matyjaszewski, K. PEO-b-PNIPAM copolymers via SARA ATRP and eATRP in aqueous media. *Polymer* **2015**, *71*, 143-147.
78. Fantin, M.; Chmielarz, P.; Wang, Y.; Lorandi, F.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Harnessing the interaction between surfactant and hydrophilic catalyst to control eATRP in miniemulsion. *Macromolecules* **2017**, *50* (9), 3726-3732.
79. Wang, Y.; Lorandi, F.; Fantin, M.; Chmielarz, P.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Miniemulsion ARGET ATRP via interfacial and ion-pair catalysis: From ppm to ppb of residual copper. *Macromolecules* **2017**, *50* (21), 8417-8425.

80. Yin, R.; Chmielarz, P.; Zaborniak, I.; Zhao, Y.; Szczepaniak, G.; Wang, Z.; Liu, T.; Wang, Y.; Sun, M.; Wu, H.; Tarnsangpradit, J.; Bockstaller, M.R.; Matyjaszewski, K. Miniemulsion SI-ATRP by interfacial and ion-pair catalysis for the synthesis of nanoparticle brushes *Macromolecules* **2022**, *55* (15), 6332-6340.
81. Konkolewicz, D.; Magenau, A.J.D.; Averick, S.E.; Simakova, A.; He, H.K.; Matyjaszewski, K. ICAR ATRP with ppm Cu catalyst in water. *Macromolecules* **2012**, *45* (11), 4461-4468.
82. Wang, G.; Schmitt, M.; Wang, Z.Y.; Lee, B.; Pan, X.C.; Fu, L.Y.; Yan, J.J.; Li, S.P.; Xie, G.J.; Bockstaller, M.R.; Matyjaszewski, K. Polymerization-induced self-assembly (PISA) using ICAR ATRP at low catalyst concentration. *Macromolecules* **2016**, *49* (22), 8605-8615.
83. Cohen-Karni, D.; Kovaliov, M.; Ramelot, T.; Konkolewicz, D.; Graner, S.; Averick, S. Grafting challenging monomers from proteins using aqueous ICAR ATRP under bio-relevant conditions. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (27), 3992-3998.
84. Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103* (42), 15309-15314.
85. Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Magenau, A.J.D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Controlled Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization with Electrochemical Generation of the Active Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (48), 11391-11394.
86. Michieletto, A.; Lorandi, F.; De Bon, F.; Isse, A.A.; Gennaro, A. Biocompatible polymers via aqueous electrochemically mediated atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (1), 114-123.
87. Konkolewicz, D.; Krys, P.; Gois, J.R.; Mendonca, P.V.; Zhong, M.J.; Wang, Y.; Gennaro, A.; Isse, A.A.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. Aqueous RDRP in the presence of Cu-0: the exceptional activity of Cu-I confirms the SARA ATRP mechanism. *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 560-570.
88. Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. Visible light and sunlight photoinduced ATRP with ppm of Cu catalyst. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (10), 1219-1223.
89. Pan, X.C.; Malhotra, N.; Simakova, A.; Wang, Z.Y.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K. Photoinduced atom transfer radical polymerization with ppm-level Cu catalyst by visible light in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (49), 15430-15433.
90. Pan, X.; Malhotra, N.; Zhang, J.; Matyjaszewski, K. Photoinduced Fe-based atom transfer radical polymerization in the absence of additional ligands, reducing agents, and radical initiators. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 6948-6954.
91. Min, K.; Yu, S.; Lee, H.I.; Mueller, L.; Sheiko, S.S.; Matyjaszewski, K. High yield synthesis of molecular brushes via ATRP in miniemulsion. *Macromolecules* **2007**, *40* (18), 6557-6563.

92. Wang, Y.; Dadashi-Silab, S.; Matyjaszewski, K. Photoinduced miniemulsion atom transfer radical polymerization. *Acs Macro Lett.* **2018**, *7* (6), 720-725.
93. Gao, H. A personal journey on using polymerization in aqueous dispersed media to synthesize polymers with branched structures. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30* (12), 1996-2002.
94. Nandi, A.; Khakhar, D.V.; Mehra, A. Coalescence in surfactant-stabilized emulsions subjected to shear flow. *Langmuir* **2001**, *17* (9), 2647-2655.
95. Gao, H. A personal journey on using polymerization in aqueous dispersed media to synthesize polymers with branched structures. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30* (12), 1996-2002.
96. Fantin, M.; Park, S.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K. Electrochemical atom transfer radical polymerization in miniemulsion with a dual catalytic system. *Macromolecules* **2016**, *49* (23), 8838-8847.
97. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (10), 2083-2134.
98. Wei, Y.; Liu, P.; Wang, W.-J.; Li, B.-G.; Zhu, S. Well-controlled and stable emulsion ATRP of MMA with low surfactant concentration using surfactant–ligand design as the copper capture agent. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (15), 2837-2843.
99. Rusen, E.; Diacon, A.; Mocanu, A.; Culita, D.C.; Dinescu, A.; Zecheru, T. “A real” emulsion polymerization using simple ATRP reaction in the presence of an oligo-initiator with a dual activity of emulsifier and initiator. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *555*, 1-7.
100. Zaborniak, I.; Chmielarz, P. Temporally controlled ultrasonication-mediated atom transfer radical polymerization in miniemulsion. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220* (17), 1900285.
101. Baratloo, A.; Rouhipour, A.; Forouzanfar, M.M.; Safari, S.; Amiri, M.; Negida, A. The role of caffeine in pain management: A brief literature review *Anesth. Pain. Med.* **2016**, *6* (3), e33193.
102. Loomis, D.; Guyton, K.Z.; Grosse, Y.; Lauby-Secretan, B.; El Ghissassi, F.; Bouvard, V.; Benbrahim-Tallaa, L.; Guha, N.; Mattock, H.; Straif, K. Carcinogenicity of drinking coffee, mate, and very hot beverages. *The Lancet. Oncology* **2016**, *17* (7), 877-878.
103. Ahmed, S.; Brinkley, S.; Smith, E.; Sela, A.; Theisen, M.; Thibodeau, C.; Warne, T.; Anderson, E.; Van Dusen, N.; Giuliano, P.; Ionescu, K.E.; Cash, S.B. Climate change and coffee quality: Systematic review on the effects of environmental and management variation on secondary metabolites and sensory attributes of *coffea arabica* and *coffea canephora*. *Front. Plant Sci.* **2021**, *12*, 708013.
104. Iriondo-DeHond, A.; Elizondo, A.S.; Iriondo-DeHond, M.; Ríos, M.B.; Mufari, R.; Mendiola, J.A.; Ibañez, E.; del Castillo, M.D. Assessment of healthy and harmful

- maillard reaction products in a novel coffee cascara beverage: Melanoidins and acrylamide. *Foods* **2020**, *9* (5), 620.
105. Nathanson, J.A. Caffeine and related methylxanthines: possible naturally occurring pesticides. *Science* **1984**, *226* (4671), 184-7.
 106. Cornelis, M.C. The impact of caffeine and coffee on human health. *Trends Endocrinol. Metab.* **2019**, *11* (2), 416.
 107. Olechno, E.; Puścion-Jakubik, A.; Zujko, M.E.; Socha, K. Influence of various factors on caffeine content in coffee brews. *Foods* **2021**, *10* (6), 1208.
 108. Ky, C.L.; Louarn, J.; Dussert, S.; Guyot, B.; Hamon, S.; Noirot, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. *Food Chem.* **2001**, *75* (2), 223-230.
 109. Khan, N.; Mukhtar, H. Tea polyphenols in promotion of human health. *Nutrients* **2018**, *11* (1), 39.
 110. Dwyer, J.T.; Peterson, J. Tea and flavonoids: where we are, where to go next. *Am. J. Clin. Nutr.* **2013**, *98* (6 Suppl), 1611-1618.
 111. P. Telo, J.; J. S. C. Vieira, A. Mechanism of free radical oxidation of caffeine in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *2* (9), 1755-1758.
 112. Fidelis, Q.C.; Faraone, I.; Russo, D.; Aragão Catunda-Jr, F.E.; Vignola, L.; de Carvalho, M.G.; de Tommasi, N.; Milella, L. Chemical and biological insights of ouratea hexasperma (A. St.-Hil.) Baill.: a source of bioactive compounds with multifunctional properties. *Nat. Prod. Res.* **2019**, *33* (10), 1500-1503.
 113. Mülazımoğlu, İ.E.; Solak, A.O. A novel apigenin modified glassy carbon sensor electrode for the determination of copper ions in soil samples. *Anal. Methods* **2011**, *3* (11), 2534-2539.
 114. Salehi, B.; Venditti, A.; Sharifi-Rad, M.; Kręgiel, D.; Sharifi-Rad, J.; Durazzo, A.; Lucarini, M.; Santini, A.; Souto, E.B.; Novellino, E.; Antolak, H.; Azzini, E.; Setzer, W.N.; Martins, N. The therapeutic potential of apigenin. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20* (6), 1-26.
 115. Lefort, É.C.; Blay, J. Apigenin and its impact on gastrointestinal cancers. *Mol. Nutr. Food Res.* **2013**, *57* (1), 126-144.
 116. Ashrafizadeh, M.; Bakhoda, M.R.; Bahmanpour, Z.; Ilkhani, K.; Zarrabi, A.; Makvandi, P.; Khan, H.; Mazaheri, S.; Darvish, M.; Mirzaei, H. Apigenin as tumor suppressor in cancers: biotherapeutic activity, nanodelivery, and mechanisms with emphasis on pancreatic cancer. *Front Chem.* **2020**, *8*, 829.
 117. Dias, M.C.; Pinto, D.; Silva, A.M.S. Plant flavonoids: Chemical characteristics and biological activity. *Molecules* **2021**, *26* (17), 5377.
 118. Isemura, M. Catechin in human health and disease. *Molecules* **2019**, *24* (3), 528.

119. Bernatoniene, J.; Kopustinskiene, D.M. The role of catechins in cellular responses to oxidative stress. *Molecules* **2018**, *23* (4), 965.
120. Fan, F.Y.; Sang, L.X.; Jiang, M. Catechins and their therapeutic benefits to inflammatory bowel disease. *Molecules* **2017**, *22* (3), 484.
121. Koźmiński, P.; Maria Oliveira Brett, A. Reversed-phase high-performance liquid chromatography with electrochemical detection of anthocyanins. *Anal. Lett.* **2006**, *39* (14), 2687-2697.
122. Komes, D.; Bušić, A., Rozdział 3 - Antioxidants in coffee, *Processing and impact on antioxidants in beverages*, V. Preedy, Editor. 2014, Academic Press: San Diego; pp. 25-32.
123. Bicho, N.; F. Lidon, J. Ramalho, and Leita, A. Quality assessment of arabica and robusta green and roasted coffees - a review. *Emir. J. Food Agric.* **2013**, *25* (12), 945-950.
124. Shokouh, P.; Jeppesen, P.B.; Christiansen, C.B.; Mellbye, F.B.; Hermansen, K.; Gregersen, S. Efficacy of arabica versus robusta coffee in improving weight, insulin resistance, and liver steatosis in a rat model of type-2 diabetes. *Nutrients* **2019**, *11* (9), 2074.
125. Yen, W.-J.; Wang, B.-S.; Chang, L.-W.; Duh, P.-D. Antioxidant properties of roasted coffee residues. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53* (7), 2658-2663.
126. Aristizábal-Marulanda, V.; Chacón-Perez, Y.; Cardona Alzate, C.A., Rozdział 3 - The biorefinery concept for the industrial valorization of coffee processing by-products, *Handbook of Coffee Processing By-Products*, C.M. Galanakis, Editor. 2017, Academic Press; pp. 63-92.
127. Monakhova, Y.B.; Ruge, W.; Kuballa, T.; Ilse, M.; Winkelmann, O.; Diehl, B.; Thomas, F.; Lachenmeier, D.W. Rapid approach to identify the presence of Arabica and Robusta species in coffee using ¹H NMR spectroscopy. *Food Chem.* **2015**, *182*, 178-84.
128. Burton, I.W.; Martinez Farina, C.F.; Ragupathy, S.; Arunachalam, T.; Newmaster, S.; Berrué, F. Quantitative NMR methodology for the authentication of roasted coffee and prediction of blends. *J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68* (49), 14643-14651.
129. Redivo, L.; Stredanský, M.; De Angelis, E.; Navarini, L.; Resmini, M.; Švorc, Ľ. Bare carbon electrodes as simple and efficient sensors for the quantification of caffeine in commercial beverages. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5* (5), 172146.
130. Ahmed Fawzy, I.A.Z., Khalid S. Khairou, Layla S. Almazroai, Tahani M. Bawazeer, Badriah A. Al-Jahdali. Oxidation of caffeine by permanganate ion in perchloric and sulfuric acids solutions: a comparative kinetic study. *Sci. J. Chem.* **2016**, *4*, 19-28.
131. Sun, Y.; Zhai, G.Q. CuSO₄-catalyzed self-initiated radical polymerization of 2-(N,N-dimethylamino) ethyl methacrylate as an intrinsically reducing inimer. *Chinese J. Polym. Sci.* **2013**, *31* (8), 1161-1172.

132. Zhang, Q.; Wilson, P.; Li, Z.D.; McHale, R.; Godfrey, J.; Anastasaki, A.; Waldron, C.; Haddleton, D.M. Aqueous copper-mediated living polymerization: Exploiting rapid disproportionation of CuBr with Me₆TREN. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (19), 7355-7363.
133. Bartoszek, M.; Polak, J.; Chorążewski, M. Comparison of antioxidant capacities of different types of tea using the spectroscopy methods and semi-empirical mathematical model. *Eur. Food Res. Technol.* **2018**, *244* (4), 595-601.
134. Eng, Q.Y.; Thanikachalam, P.V.; Ramamurthy, S. Molecular understanding of epigallocatechin gallate (EGCG) in cardiovascular and metabolic diseases. *J. Ethnopharmacol.* **2018**, *210*, 296-310.
135. Hartley, L.; Flowers, N.; Holmes, J.; Clarke, A.; Stranges, S.; Hooper, L.; Rees, K. Green and black tea for the primary prevention of cardiovascular disease. *Cochrane Database Syst. Rev.* **2013**, *2013* (6), Cd009934.
136. Sobolev, A.P.; Di Lorenzo, A.; Circi, S.; Santarcangelo, C.; Ingallina, C.; Daglia, M.; Mannina, L. NMR, RP-HPLC-PDA-ESI-MSn, and RP-HPLC-FD characterization of green and oolong teas (*Camellia sinensis* L.). *Molecules* **2021**, *26* (17), 5125.
137. Abudurehman, B.; Yu, X.; Fang, D.; Zhang, H. Enzymatic oxidation of tea catechins and its mechanism. *Molecules* **2022**, *27* (3), 942.
138. Fernández, P.L.; Martín, M.J.; González, A.G.; Pablos, F. HPLC determination of catechins and caffeine in tea. Differentiation of green, black and instant teas. *Analyst* **2000**, *125* (3), 421-425.
139. Yuan, Y.; Song, Y.; Jing, W.; Wang, Y.; Yang, X.; Liu, D. Simultaneous determination of caffeine, gallic acid, theanine, (–)-epigallocatechin and (–)-epigallocatechin-3-gallate in green tea using quantitative ¹H-NMR spectroscopy. *Anal. Methods* **2014**, *6* (3), 907-914.
140. Teo, V.L.; Davis, B.J.; Tsarevsky, N.V.; Zetterlund, P.B. Successful miniemulsion ATRP using an anionic surfactant: minimization of deactivator loss by addition of a halide salt. *Macromolecules* **2014**, *47* (18), 6230-6237.
141. Enciso, A.E.; Lorandi, F.; Mehmood, A.; Fantin, M.; Szczepaniak, G.; Janesko, B.G.; Matyjaszewski, K. p-Substituted tris(2-pyridylmethyl)amines as ligands for highly active atrp catalysts: facile synthesis and characterization. *Macromol. React. Eng.* **2020**, *59* (35), 14910-14920.
142. Flejszar, M.; Chmielarz, P.; Oszejca, M. Red is the new green: Dry wine-based miniemulsion as eco-friendly reaction medium for sustainable atom transfer radical polymerization. **2023**, *140* (7), e53367.
143. Zaborniak, I.; Chmielarz, P. How we can improve ARGET ATRP in an aqueous system: Honey as an unusual solution for polymerization of (meth)acrylates. *Eur. Polym. J.* **2023**, *183*, 111735.

144. Chen, C.-H.; Liu, T.Z.; Chen, C.-H.; Wong, C.H.; Chen, C.-H.; Lu, F.-J.; Chen, S.C. The efficacy of protective effects of tannic acid, gallic acid, ellagic acid, and propyl gallate against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damages in IMR-90 cells. *Mol. Nutr. Food Res.* **2007**, *51* (8), 962-968.
145. Mastan, E.; Zhu, S. A molecular weight distribution polydispersity equation for the ATRP system: Quantifying the effect of radical termination. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6440-6449.
146. Chan, N.; Cunningham, M.F.; Hutchinson, R.A.ARGET ATRP of methacrylates and acrylates with stoichiometric ratios of ligand to copper. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209* (17), 1797-1805.
147. Tsarevsky, N.V.; Jakubowski, W. Atom transfer radical polymerization of functional monomers employing Cu-based catalysts at low concentration: Polymerization of glycidyl methacrylate. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49* (4), 918-925.
148. Woodruff, S.R.; Davis, B.J.; Tsarevsky, N.V. Epoxides as reducing agents for low-catalyst-concentration atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (2), 186-192.
149. Zaborniak, I.; Chmielarz, P.; Wolski, K.; Grześ, G.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Zapotoczny, S.; Sobkowiak, A. Tannic acid-inspired star-like macromolecules via temporally controlled multi-step potential electrolysis. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220* (13), 1900073.
150. Fantin, M.; Isse, A.A.; Matyjaszewski, K.; Gennaro, A. ATRP in water: Kinetic analysis of active and super-active catalysts for enhanced polymerization control. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 2696-2705.
151. Costentin, C.; Savéant, J.-M. Multielectron, multistep molecular catalysis of electrochemical reactions: Benchmarking of homogeneous catalysts. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (7), 1226-1236.

VII. Streszczenie

Streszczenie w języku polskim

Rozprawa doktorska przedstawia rozwiązania w zakresie doboru rozpuszczalnika polimeryzacji w syntezie związków wielkocząsteczkowych o właściwościach hydrofilowych oraz hydrofobowych. Techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowaną ilością kompleksu katalitycznego zostały zastosowane w syntezach polimerów charakteryzujących się wąskim rozrzutem mas cząsteczkowych, zarówno w środowisku wodnym, jak i miniemulsji.

Przełomowym osiągnięciem przedstawionym w rozprawie doktorskiej jest opracowanie przyjaznego środowisku i ekonomicznego rozwiązania w postaci zastosowania ekstraktów kawowych (mieszanek kawy arabskiej i kongijskiej), bądź herbacianych (herbaty czarnej, czerwonej *Pu-erh* i zielonej) w syntezie polimetakrylanów i poliakrylanów. Zastosowanie miniemulsji do syntezy związków wielkocząsteczkowych techniką ATRP, w której aktywatory są regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET ATRP) sprzyja redukcji etapów oczyszczania uzyskiwanych polimerów, ze względu na brak rozpuszczalników organicznych w układzie reakcyjnym. Wykazano również, że stosowane ekstrakty są bogatym źródłem antyoksydantów pełniących rolę środków redukujących aktywator na drodze przeniesienia elektronu w technice ARGET ATRP, co umożliwia zmniejszenie stężenia kompleksu katalitycznego przy jednoczesnym zachowaniu kontrolowanego charakteru procesu.

Potwierdzono, iż najefektywniejszy układ reakcyjny w syntezie poliakrylanów oraz polimetakrylanów stanowił ekstrakt czarnej herbaty. W celu analizy wpływu rodzaju zastosowanej herbaty do przygotowania miniemulsji na efektywność prowadzonej polimeryzacji wyznaczono stałą szybkości aktywacji w elektrochemicznym procesie katalitycznym (k_{EC}). Wyznaczone wartości k_{EC} potwierdzają znacznie niższą efektywność zastosowanego inicjatora niskocząsteczkowego (α -bromoizomaślan etylu) w układzie dyspersyjnym w porównaniu do zazwyczaj stosowanych makroinicjatorów ATRP zawierających więcej niż jedno miejsce inicjacji polimeryzacji.

Uzyskano biokompatybilne materiały polimerowe o szerokim spektrum (potencjalnych) specjalistycznych zastosowań przemysłowych, w tym w biomedycynie jako inteligentne systemy do uwalniania substancji aktywnych.

Streszczenie w języku angielskim

The doctoral dissertation presents solutions for the selection of a solvent for polymerization in the synthesis of macromolecular compounds with hydrophilic and hydrophobic properties. Atom transfer radical polymerization (ATRP) techniques with a reduced amount of catalytic complex were used in the synthesis of polymers characterized by narrow molecular weight distribution, both in aqueous media and in miniemulsion.

The breakthrough achievement presented in the doctoral dissertation is the development of an environmentally-friendly and economical solution in the form of the use of coffee extracts (mixtures of Arabic and Congolese coffee) or tea extracts (black, red *Pu-erh* and green tea) in the synthesis of polymethacrylates and polyacrylates. The use of miniemulsion for the synthesis of macromolecular compounds by the ATRP technique with the regeneration of activators according to the electron transfer mechanism (ARGET ATRP) favors the reduction of purification stages of the obtained polymers, due to the lack of organic solvents in the reaction system. It was also shown that the extracts are a rich source of antioxidants that act as agents reducing the activator by electron transfer in the ARGET ATRP technique, which allows for reducing the concentration of the catalytic complex while maintaining a controlled nature of the process.

The black tea extract was confirmed to be the most effective reaction system in the synthesis of polyacrylates and polymethacrylates. In order to analyze the effect of the type of tea used to prepare the miniemulsion on the efficiency of the polymerization, the activation rate constant in the electrochemical catalytic process (k_{EC}) was determined. The determined k_{EC} values confirm the significantly lower efficiency of the used low molecular weight initiator (ethyl α -bromoisobutyrate) in the dispersion system compared to the usually used ATRP macroinitiators containing more than one polymerization initiation site.

Biocompatible polymeric materials with a wide spectrum of (potential) specialized industrial applications were obtained, including in biomedicine as intelligent systems for the release of active substances.

VIII. Wykaz dorobku naukowego

Publikacje naukowe

1. **Karolina Surmacz**, Paweł Błoniarz, Paweł Chmielarz: „Coffee beverage: A new strategy for the synthesis of polymethacrylates *via* ATRP”, *Molecules* 2022, 27, 840.
DOI: [10.3390/molecules27030840](https://doi.org/10.3390/molecules27030840)
Impact Factor₂₀₂₂: 4,927; Impact Factor_{5-letni}: 5,110; Liczba cytowań: 3
2. Katarzyna Rydel-Ciszek, Tomasz Paczeński, Izabela Zaborniak, Paweł Błoniarz, **Karolina Surmacz**, Andrzej Sobkowiak, Paweł Chmielarz: „Iron-based catalytically active complexes in preparation of functional materials”, *Processes* 2020, 8, 1683.
DOI: [10.3390/pr8121683](https://doi.org/10.3390/pr8121683)
Impact Factor₂₀₂₀: 3,310 ; Impact Factor_{5-letni}: 3,338; Liczba cytowań: 3
3. Izabela Zaborniak, **Karolina Surmacz**, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, *Journal of Applied Polymer Science* 2020, 137, 49275.
DOI: [10.1002/app.49275](https://doi.org/10.1002/app.49275)
Impact Factor₂₀₂₀: 2,819; Impact Factor_{5-letni}: 2,813; Liczba cytowań: 14
4. Izabela Zaborniak, **Karolina Surmacz**, Paweł Chmielarz: „Synthesis of sugar-based macromolecules *via* sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979.
DOI: [10.1002/pat.4921](https://doi.org/10.1002/pat.4921)
Impact Factor₂₀₂₀: 3,332; Impact Factor_{5-letni}: 3,203; Liczba cytowań: 7
5. Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Monika Flejszar, **Karolina Surmacz**, Robert Ostatek: „Preparation of hydrophobic tannins-inspired polymer materials *via* low ppm ATRP methods”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 913-921.
DOI: [10.1002/pat.4825](https://doi.org/10.1002/pat.4825)
Impact Factor₂₀₂₀: 3,332; Impact Factor_{5-letni}: 3,203; Liczba cytowań: 10

6. **Karolina Surmacz**, Paweł Chmielarz: „Low ppm atom transfer radical polymerization in (mini)emulsion systems”, *Materials* 2020, 13, 1717.
DOI: [10.3390/ma13071717](https://doi.org/10.3390/ma13071717)
Impact Factor₂₀₂₀: 3,623; Impact Factor_{5-letni}: 4,042; Liczba cytowań: 9

Konferencje naukowe

1. **XIII International Conference Horizons of Science**, 4–5 VI 2022, Kraków
(Polska – wideokonferencja)
Patrycja Kata*, **Karolina Surmacz**, Paweł Chmielarz: „Turkish coffee as an innovative reaction medium in ATRP” – prezentacja posterowa dnia 5 czerwca 2022 r.
2. **POLY-CHAR 2022 – Virtual Conference**, 22–25 V 2022, Halle-Siegen
(Niemcy – wideokonferencja)
Karolina Surmacz*, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarz: „Coffee beverage: a new strategy for the synthesis of polymethacrylates” – prezentacja ustna dnia 25 maja 2022 r.
3. **Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT 2022**, 17 III 2022, Zabrze
(Polska – konferencja stacjonarna)
Karolina Surmacz*, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarz: „Low ppm ARGET ATRP in a cup of coffee” – prezentacja posterowa dnia 17 marca 2022 r.
4. **Virtual Milan Polymer Days International Congress - MIPOL2020**, 15–17 VII 2022, Mediolan
(Włochy – wideokonferencja)
Karolina Surmacz*, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin macromolecules as a macroinitiator, oxygen scavenger and reducing agent in miniemulsion ARGET ATRP” – prezentacja posterowa dnia 15 lipca 2020 r.

Projekty badawcze

- 18.06.2021 – Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym w ramach programu pn.
17.06.2022 „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Edukacji
Tytuł projektu: **SI-ATRP w syntezie funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich**
Numer umowy: SKN/SP/496557/2021
- 02.05.2022 – Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym w ramach programu pn.
01.05.2023 „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Edukacji
Tytuł projektu: **Syntezy przewodzących materiałów polimerowych inspirowane zasadami zielonej chemii**
Numer umowy: SKN/SP/534777/2022

Inna działalność w trakcie studiów doktoranckich

1. Przewodniczący Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” (01.2019–01.2021)
2. Wiceprzewodniczący Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” (01.2021–05.2022)
3. Uczestnictwo w XXVIII Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół do uczniów szkół średnich (licealnych i techników) z terenu województwa podkarpackiego (07.04.2020–8.04.2022, Rzeszów)
4. Uczestnictwo w XXVI Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół do uczniów szkół średnich (licealnych i techników) z terenu województwa podkarpackiego (13.02.2020–14.02.2020, Rzeszów)
5. Członkostwo w Polskim Towarzystwie Chemicznym – sekcja „Elektrochemia” oraz sekcja „Polimery” (01.2020–obecnie)

6. Członkostwo w European Chemical Society (01.2020–obecnie)

Zestawienie danych naukometrycznych

a) **Impact Factor = 22** (dla wszystkich publikacji, według bazy Web of Science)

praca		rok publikacji	mój wkład [%]	IF _{rok} opublikowania	IF _{5-letni}
1	D1*^α	2022	41	4,927	5,110
2	-	2020	2	3,310	3,338
3	D2*^β	2020	10	2,819	2,813
4	D3*^β	2020	14	3,332	3,203
5	-	2020	6	3,332	3,203
6	D4*^α	2020	50	3,623	4,042
Σ				17,720	21,709

(prace pogrubioną czcionką stanowią rozprawę doktorską)

b) **Liczba cytowań = 46** (według bazy Web of Science)

Liczba cytowań	wszystkie	46
	bez autocytowań	44

c) **Index Hirscha = 4** (według bazy Web of Science)

*^α Prace stanowiące rozprawę doktorską – osiągnięcie naukowe.

*^β Prace uzupełniające rozprawę doktorską – nie stanowiące osiągnięcia naukowego.

**IX. Oświadczenia współautorów prac
stanowiących rozprawę doktorską oraz prac
uzupełniających dysertację**

Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
Kierownik Katedry Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1809, E-mail: p_chmiel@prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Surmacz, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarz: „Coffee beverage: A new strategy for the synthesis of polymethacrylates *via* ATRP”, *Molecules* 2022, 27(3), 840 (1-14)

DOI: 10.3390/molecules27030840

Mój udział polegał na:

- Sformułowaniu koncepcji publikacji
- Dyskusjach merytorycznych
- Redagowaniu publikacji
- Opracowaniu odpowiedzi na recenzję i końcowej wersji publikacji

Mój udział oceniam na **41%**.

Podpis

Paweł Chmielarz
.....



Dr inż. Paweł Błoniarz
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1678, E-mail: bloniarz@prz.edu.pl

Rzeszów, 27 stycznia 2022

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Surmacz, Paweł Błoniarz, Paweł Chmielarz: „Coffee beverage: A new strategy for the synthesis of polymethacrylates *via* ATRP”, *Molecules* 2022, 27(3), 840 (1-14)

DOI: 10.3390/molecules27030840

Mój udział polegał na:

- Wyborze metodyki badań (DPV i HPLC)
- Przygotowaniu abstraktu graficznego
- Współplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów DPV i HPLC
- Współredagowaniu publikacji

Mój udział oceniam na **18%**.

Podpis


.....





Mgr inż. Karolina Surmacz
Szkoła Doktorska Nauk Inżyniersko-Technicznych
na Politechnice Rzeszowskiej
al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1810, E-mail: d503@stud.prz.edu.pl

Rzeszów, 27 stycznia 2022

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Surmacz, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarczyk: „Coffee beverage: A new strategy for the synthesis of polymethacrylates *via* ATRP”, *Molecules* 2022, 27(3), 840 (1-14)

DOI: 10.3390/molecules27030840

Mój udział polegał na:

- Wyborze metodyki badań
- Współplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów dotyczących syntezy polimerów
- Współredagowaniu publikacji
- Współpracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy

Mój udział oceniam na **41%**.

Podpis

Karolina Surmacz





Mgr inż. Karolina Surmacz
Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych
na Politechnice Rzeszowskiej
al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1810, E-mail: d503@stud.prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, Journal of Applied Polymer Science 2020, 137, 49275.

Mój udział polegał na:

- Przeprowadzaniu syntez polimerów oraz analizie kinetyki reakcji polimeryzacji techniką spektroskopii rezonansu magnetycznego (NMR) oraz chromatografii wykluczania (GPC)
- Współpracowaniu wyników analiz

Mój udział oceniam na **10%**.

Podpis

Karolina Surmacz





Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
Kierownik Katedry Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1809, E-mail: p_chmiel@prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, Journal of Applied Polymer Science 2020, 137, 49275.

Mój udział polegał na:

- Sformułowaniu koncepcji publikacji (problemu naukowego i koncepcji badań)
- Wyborze metodyki badań
- Współplanowaniu eksperymentów dotyczących syntezy polimerów
- Redagowaniu publikacji
- Opracowaniu odpowiedzi na recenzję i ostatecznej formy pracy
- Kierowaniu projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy

Mój udział oceniam na **40%**.

Podpis

Paweł Chmielarz





Mgr Monika Flejszar
Zakład Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1480, E-mail: d442@stud.prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, Journal of Applied Polymer Science 2020, 137, 49275.

Mój udział polegał na:

- Przeprowadzaniu syntez polimerów oraz analizie kinetyki reakcji polimeryzacji techniką spektroskopii rezonansu magnetycznego (NMR) oraz chromatografii wykluczania (GPC)
- Współpracowaniu wyników analiz

Mój udział oceniam na **10%**.

Podpis

Monika Flejszar.....





**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1100, e-mail: kancelaria@prz.edu.pl
<http://www.prz.edu.pl>

Dr inż. Izabela Zaborniak
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1822, E-mail: i.zaborniak@prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, Journal of Applied Polymer Science 2020, 137, 49275.

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu koncepcji publikacji (problemu naukowego i koncepcji badań)
- Wyborze metodyki badań
- Współplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów dotyczących syntezy makroinicjatorów ATRP i polimerów, oraz charakterystyki elektrochemicznej inicjatorów ATRP
- Współredagowaniu publikacji
- Współpracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy

Mój udział oceniam na **40%**.

Podpis

Izabela Zaborniak



WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1652, e-mail: chemia@prz.edu.pl
<http://wch.prz.edu.pl>



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1100, e-mail: kancelaria@prz.edu.pl
<http://www.prz.edu.pl>

Mgr inż. Karolina Surmacz
Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych
na Politechnice Rzeszowskiej
al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1810, E-mail: d503@stud.prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Paweł Chmielarz: „Synthesis of sugar-based macromolecules via sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979.

Mój udział polegał na:

- Przeprowadzaniu syntez polimerów oraz analizie kinetyki reakcji polimeryzacji techniką spektroskopii rezonansu magnetycznego (NMR) oraz chromatografii wykluczania (GPC)
- Współpracowaniu wyników analiz

Mój udział oceniam na **14%**.

Podpis

Karolina Surmacz



WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1652, e-mail: chemia@prz.edu.pl
<http://wch.prz.edu.pl>



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1100, e-mail: kancelaria@prz.edu.pl
<http://www.prz.edu.pl>

Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
Kierownik Katedry Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1809, E-mail: p_chmiel@prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Paweł Chmielarz: „Synthesis of sugar-based macromolecules via sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979.

Mój udział polegał na:

- Sformułowaniu koncepcji publikacji (problemu naukowego i koncepcji badań)
- Wyborze metodyki badań
- Współplanowaniu eksperymentów dotyczących syntezy polimerów
- Redagowaniu publikacji
- Opracowaniu odpowiedzi na recenzję i ostatecznej formy pracy
- Kierowaniu projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy

Mój udział oceniam na **43%**.

Podpis

Paweł Chmielarz



WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1652, e-mail: chemia@prz.edu.pl
<http://wch.prz.edu.pl>



Dr inż. Izabela Zaborniak
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1822, E-mail: i.zaborniak@prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Paweł Chmielarz: „Synthesis of sugar-based macromolecules via sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979.

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu koncepcji publikacji (problemu naukowego i koncepcji badań)
- Wyborze metodyki badań
- Współplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów dotyczących syntezy makroinicjatorów ATRP i polimerów, oraz charakterystyki elektrochemicznej inicjatorów ATRP
- Współredagowaniu publikacji
- Współpracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy

Mój udział oceniam na **43%**.

Podpis

.....*Izabela Zaborniak*.....





**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1100, e-mail: kancelaria@prz.edu.pl
<http://www.prz.edu.pl>

Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz
Kierownik Katedry Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1809, E-mail: p_chmiel@prz.edu.pl

Rzeszów, 9 stycznia 2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Surmacz, Paweł Chmielarz: „Low ppm atom transfer radical polymerization in (mini)emulsion systems”, *Materials* 2020, 13, 1717(1-16).

Mój udział polegał na:

- Sformułowaniu koncepcji publikacji
- Dyskusjach merytorycznych
- Redagowaniu publikacji
- Opracowaniu odpowiedzi na recenzję i końcowej wersji publikacji

Mój udział oceniam na **50%**.

Podpis

Paweł Chmielarz



WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1652, e-mail: chemia@prz.edu.pl
<http://wch.prz.edu.pl>



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1100, e-mail: kancelaria@prz.edu.pl
<http://www.prz.edu.pl>

Mgr inż. Karolina Surmacz
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
Tel: (17) 865 1810, E-mail: d503@stud.prz.edu.pl

Rzeszów, 26 lipca 2021

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Karolina Surmacz, Paweł Chmielarz: „Low ppm atom transfer radical polymerization in (mini)emulsion systems”, *Materials* 2020, 13, 1717(1-16).

Mój udział polegał na:

- Współpracowaniu koncepcji publikacji
- Współredagowaniu publikacji
- Współpracowaniu recenzji i końcowej wersji publikacji

Mój udział oceniam na **50%**.

Podpis

Karolina Surmacz



WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1652, e-mail: chemia@prz.edu.pl
<http://wch.prz.edu.pl>