



Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.



Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied

VI. česko – slovenská konference

POLYMERY 2010

Liblice, 4. - 7. října 2010



Programová brožura



Programová brožura konference

Vydává Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.

ISBN 978-80-85009-64-4

Texty abstraktů (kromě záhlaví) neprošly redakční úpravou.

VI. česko – slovenská konference

POLYMERY 2010

Vědecký výbor

František RYPÁČEK

Karel ULBRICH

Pavol HRDLOVIČ

Mária OMASTOVÁ

Štefan CHMELA

Jana KOVÁŘOVÁ

Jozef RYCHLÝ

Ivan FORTELNÝ

Organizátor

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, v. v. i.

František RYPÁČEK ředitel ústavu

Jiří BRUS zástupce ředitele

Jana KOVÁŘOVÁ předsedkyně konference

Josef JÚZA informačně-technická spolupráce

Petra LÁTALOVÁ webové stránky

Daniela ILLNEROVÁ, Marie RODOVÁ kancelář organizace konferencí

Obsah

Informace.....	5
Rozvrh konference.....	6
Program.....	8
Seznam přednášek.....	11
Seznam posterů.....	13
Abstrakty přednášek.....	15
Abstrakty posterů.....	78
Seznam účastníků.....	143
Autorský rejstřík.....	145

INFORMACE

Všeobecné informace

Vítejte na VI. česko-slovenské konferenci POLYMERY 2010 na zámku v Liblicích. Pokračujeme v tradici setkávání českých a slovenských odborníků zabývajících se makromolekulární chemií a fyzikou, přebíráme pro tento rok štafetový kolík z rukou loňského úspěšného organizátora – Ústavu polymerov SAV, Bratislava.

K hlavním přínosům setkání Polymery 2010 patří vzájemná informovanost o projektech a výsledcích nejen akademického, univerzitního ale i aplikovaného a cíleného výzkumu. Vědeckým pracovníkům na začátku kariéry a studentům univerzit má konference poskytnout příležitost k prezentaci své práce, poskytnutí zpětné vazby od zkušenějších kolegů. V neposlední řadě jsou Polymery 2010 i prostorem pro vzájemná lidská setkávání, navazování neformálních pracovních kontaktů.

Registrace

Proběhne v zámeckém hotelu v Liblicích v pondělí 4. 10. 2010 od 16:00 do 18:30 hod. a v úterý 5. 10. 2010 od 8:00 do 9:00 hod.

Konferenční poplatek

Zahrnuje ve výši 8200 Kč ubytování ve dvoulůžkových a trojlůžkových pokojích na zámku a v přílehlé depandanci, celodenní chutné stravování v zámeckém hotelu v Liblicích po dobu konference, účast na všech zasedáních a sborník. Nezahrnuje jakýkoliv druh pojištění. Pro zájemce o ubytování v jednolůžkovém pokoji se konferenční poplatek navýšil o 1000.

Ubytování a stravování

Je zajištěno v **Konferenčním centru AV ČR - zámek Liblice**

Liblice 61

277 32 Byšice

Slavnostní zahájení konference se koná 4. 10. 2010 v 19:00 hod. na uvítací večeři. Odborný program bude zahájen 5. 10. 2010 v 9:00 hod. v Konferenčním sále.

Přejeme vám zajímavý a příjemný pobyt na konferenci POLYMERY 2010 v blízkosti romantického a divokého Kokořínského údolí.

ÚMCH AV ČR, v. v. i.

Organizační tým Polymery 2010

ROZVRH KONFERENCE

Pondělí 4. října	16:30 – 18:30 19:00	Registrace <i>Raut</i>	
Úterý 5. října	9:00 – 9:25 9:25 – 9:45 9:45 – 10:10 10:10 – 10:35 10:35 – 11:05 11:05 – 11:30 11:30 – 11:55 11:55 – 12:30 12:30 – 14:00 14:00 – 14:25 14:25 – 14:50 14:50 – 15:15 15:15 – 15:40 15:40 – 16:10 16:10 – 16:35 16:35 – 17:00 17:00 – 19:00 19:00	ZAHÁJENÍ KONFERENCE L-01 L-02 L-03 <i>Přestávka na kávu</i> L-04 L-05 L-06 <i>Polední přestávka</i> L-07 L-08 L-09 L-10 <i>Přestávka na kávu</i> L-11 L-12 Posterová sekce (P-01 – P-27) <i>Večeře a hudební vystoupení</i>	F. Rypáček I. Lacík P. Hrdlovič I. Janigová J. Rychlý L. Rychlá L. Audouin T. Etrych H. Kostková M. Pechar D. Mocinecová L. Učňová E. Papajová
Středa 6. října	9:00 – 9:25 9:25 – 9:50 9:50 – 10:15 10:15 – 10:45 10:45 – 11:10 11:10 – 11:35 11:35 – 12:00 12:00 – 12:25 12:25 – 14:00 14:00 – 18:00 19:30	L-13 L-14 L-15 <i>Přestávka na kávu</i> L-16 L-17 L-18 L-19 <i>Polední přestávka</i> <i>odpolední výlet na Kokořín a okolí</i> <i>Slavnostní večeře</i>	M. Stach M. Števiar I. Novák J. Kronek J. Spěváček E. Minko K. Czaniková

Čtvrtek 7. října	9:00 – 9:25	L-20	M. Večeřa
	9:25 – 9:50	L-21	L. Prokůpek
	9:50 – 10:15	L-22	J. Jůza
	<i>10:15 – 10:45</i>	<i>Přestávka na kávu</i>	
	10:45 – 11:10	L-23	A. Šišková
	11:10 – 11:35	L-24	D. Berek
	11:35 – 12:00	L-25	K. Linhart
	12:00	ZAKONČENÍ KONFERENCE	
	<i>12:15 – 13:30</i>	<i>Oběd</i>	
	<i>13:30</i>	<i>Odjezd autobusu do Prahy na Hl. nádraží</i>	

PROGRAM

Úterý 5. října

9:00 ZAHÁJENÍ KONFERENCE **F. RYPÁČEK**, ředitel ÚMCH AV ČR, v. v. i.
J. KOVÁŘOVÁ, předsedkyně konference

Předsedající: **J. BRUS**
Š. CHMELA

9:25 L-01 I. LACÍK
Research activities at the Polymer Institute SAS

9:45 L-02 J. KOLLÁR, P. HRDLOVIČ, Š. CHMELA
Synthesis and spectral characteristics of fluorescence probes involving the intramolecular quenching; comparison of the efficiency of bi-radical and mono-radical based on substituted 1,8-naphthalimides

10:10 L-03 I. JANIGOVÁ, M. PORUBSKÁ, D. BABIČ, I. CHODÁK, M. ŠLOUF
Žiarenie ako modifikátor vlastností kompozitov na báze PA 6

10:35 - 11:05 *Přestávka na kávu*

11:05 L-04 J. RYCHLÝ, L. MATISOVÁ-RYCHLÁ, K. CSOMOROVÁ, I. JANIGOVÁ,
M. MALÍKOVÁ
Thermal analysis and chemiluminescence from polyurethanes

11:30 L-05 L. RYCHLÁ, A. EBRINGEROVÁ, I. SROKOVÁ, K. CSOMOROVÁ,
J. RYCHLÝ
Preparation of new cinnamoyl esters of various polysaccharides and their antioxidative properties

11:55 L-06 L. AUDOUIN, X. COLIN, J. VERDU
Kinetic modelling methodology of polyethylene materials lifetime predictions

12:30 – 14:00 *Polední přestávka*

Předsedající: **P. HRDLOVIČ**
J. RODA

14:00 L-07 T. ETRYCH, P. CHYTIL, J. STROHALM, L. KOVÁŘ, M. ŠÍROVÁ,
B. ŘÍHOVÁ, K. ULBRICH
Dendritické polymerní systémy pro léčbu neoplastických onemocnění

14:25 L-08 H. KOSTKOVÁ, T. ETRYCH, K. ULBRICH, B. ŘÍHOVÁ
Polymerní léčiva pro kombinovanou terapii lymfomů

14:50 L-09 M. PECHAR, R. POLA, K. ULBRICH, L. BEDNÁROVÁ, P. MALOŇ,
I. SIEGLOVÁ, M. FÁBRY
Využití coiled coil peptidů pro vazbu biologicky aktivních proteinů na polymerní léčiva

15:15 L-10 D. MOCINECOVÁ, G. KOLLÁRIKOVÁ, I. LACÍK, D. CHORVÁT Jr., Š. ŠUTÝ, D. DVORANOVÁ
Physico-chemical surface properties of polymeric microcapsules for pancreatic islets encapsulation

15:40 – 16:10 *Přestávka na kávu*

16:10 L-11 L. UČŇOVÁ, I. LACÍK, D. CHORVÁT Jr.
Propagation kinetics for free radical polymerization of *N*-vinylpyrrolidone in aqueous and organic solutions

16:35 L-12 E. PAPAJOVÁ, M. DANKO, D. CHORVÁT Jr., Z. KRONEKOVÁ, I. LACÍK
External and internal gelling method for preparation of planar alginate hydrogels

17:00 – 19:00 **POSTEROVÁ SEKCE (P-01 – P-27)**

Středa 6. října

Předsedající: **M. PECHAR**
M. OMASTOVÁ

9:00 L-13 M. STACH, Z. KRONEKOVÁ, P. KASÁK, J. KOLLÁR, M. PENTRÁK, M. MÍČUŠÍK, D. CHORVÁT Jr., T.S. NUNNEY, I. LACÍK
Functionalization of electroconductive surfaces by electrografting method

9:25 L-14 M. ŠTEVIAR, I. NOVÁK, A. POPELKA, A. KLEINOVÁ
Využitie polypropylénu modifikovaného dielektrickým povrchovým koplánárnym bariérovým výbojom

9:50 L-15 I. NOVÁK, M. LEHOCKÝ, A. ASADINEZHAD, I. CHODÁK, M. ŠPÍRKOVÁ
Surface and adhesive properties of antibacterial medical-grade PVC modified by barrier discharge plasma

10:15 – 10:45 *Přestávka na kávu*

10:45 L-16 J. KRONEK, N. PETRENČÍKOVÁ, A. KLEINOVÁ, J. LUSTOŇ, Z. KRONEKOVÁ, E. PAULOVIČOVÁ, P. FARKAŠ
Amfifilné kopolyméry z alifatických a aromatických 2-oxazolínov – příprava, vlastnosti a bioaplikácie

11:10 L-17 J. SPĚVÁČEK, J. ŠŤASTNÁ, L. HANYKOVÁ, H. KOUŘILOVÁ
Studium roztoků termoresponzivních kopolymerů poly(*N*-isopropylmethakrylamid-akrylamid) pomocí NMR spektroskopie a dynamické kalorimetrie

11:35 L-18 E. MINKO, P. SYSEL, M. HAUF, O. VOPIČKA, V. HYNEK, K. FRIESS, M. ŠÍPEK
Příprava a vlastnosti materiálů na bázi vysoce větveného polyimidu kombinovaného s oxidem křemičitým

12:00 L-19 K. CZANIKOVÁ, I. KRUPA, M. MIČUŠÍK, M. OMASTOVÁ
Properties and opto-mechanical actuation of multiwall carbon nanotube/elastomeric composites

12:25 – 14:00 *Polední přestávka*

14:00 – 18:00 *Odpolední výlet na Kokořín a okolí*

Čtvrtek 7. října

**Předsedající: F. RYPÁČEK
J. RYCHLÝ**

9:00 L-20 M. VEČEŘA, L. PROKŮPEK, L. SVOBODA, M. ŠTANCL
Epoxidové kompozice vhodné pro identifikační tělíska výbušnin

9:25 L-21 L. PROKŮPEK, M. VEČEŘA, L. SVOBODA, R. CHUDOMSKÝ
Studium vlivu akrylátových disperzí na vlastnosti a strukturu epoxidových pryskyřic

9:50 L-22 J. JŮZA, I. FORTELNÝ, B. DIMZOSKI, M. ŠLOUF
Dependence of coalescence time of ellipsoid viscous particles on system characteristics

10:15 – 10:45 *Přestávka na kávu*

10:45 L-23 A. ŠIŠKOVÁ, D. BEREK
Two-dimensional chromatography of complex polymer systems: (liquid chromatography under limiting conditions of desorption) x (size exclusion chromatography)

11:10 L-24 D. BEREK
Progress in liquid chromatography of synthetic polymers

11:35 L-25 K. LINHART, M. VEČEŘA, L. PROKŮPEK
Aditiva podporující popisování laserem

12:00 **ZAKONČENÍ KONFERENCE**

SEZNAM PŘEDNÁŠEK

- L-01 I. Lacík
Research activities at the Polymer Institute SAS
- L-02 J. Kollár, P. Hrdlovič, Š. Chmela
Synthesis and spectral characteristics of fluorescence probes involving the intramolecular quenching; comparison of the efficiency of bi-radical and mono-radical based on substituted 1,8-naphthalimides
- L-03 I. Janigová, M. Porubská, D. Babič, I. Chodák, M. Šlouf
Žiarenie ako modifikátor vlastností kompozitov na báze PA6
- L-04 J. Rychlý, L. Matisová-Rychlá, K. Csomorová, I. Janigová, M. Malíková
Thermal analysis and chemiluminescence from polyurethanes
- L-05 L. Rychlá, A. Ebringerová, I. Sroková, K. Csomorová, J. Rychlý
Preparation of new cinnamoyl esters of various polysaccharides and their antioxidative properties
- L-06 L. Audouin, X. Colin, J. Verdu
Kinetic modelling methodology of polyethylene materials lifetime predictions
- L-07 T. Etrych, P. Chytil, J. Strohalm, L. Kovář, M. Šírová, B. Říhová, K. Ulbrich
Dendritické polymerní systémy pro léčbu neoplastických onemocnění
- L-08 H. Kostková, T. Etrych, K. Ulbrich, B. Říhová
Polymerní léčiva pro kombinovanou terapii lymfomů
- L-09 M. Pechar, R. Pola, K. Ulbrich, L. Bednářová, P. Maloň, I. Siegllová, M. Fábry
Využití coiled coil peptidů pro vazbu biologicky aktivních proteinů na polymerní léčiva
- L-10 D. Mocinecová, G. Kolláriková, I. Lacík, D. Chorvát Jr., Š. Šutý, D. Dvoranová
Physico-chemical surface properties of polymeric microcapsules for pancreatic islets encapsulation
- L-11 L. Učňová, I. Lacík, D. Chorvát Jr
Propagation kinetics for free radical polymerization of N-vinylpyrrolidone in aqueous and organic solutions
- L-12 E. Papajová, M. Danko, D. Chorvát Jr., Z. Kroneková, I. Lacík
External and internal gelling method for preparation of planar alginate hydrogels
- L-13 M. Stach, Z. Kroneková, P. Kasák, J. Kollár, M. Pentrák, M. Mičušík, D. Chorvát Jr., T.S. Nunney, I. Lacík
Functionalization of electroconductive surfaces by electrografting method
- L-14 M. Števiar, I. Novák, A. Popelka, A. Kleinová
Využitie polypropylénu modifikovaného dielektrickým povrchovým koplánárnym bariérovým výbojom

- L-15 I. Novák, M. Lehocký, A. Asadinezhad, I. Chodák, M. Špírková, A. Popelka, M. Števiar
Surface and adhesive properties of antibacterial medical-grade PVC modified by barrier discharge plasma
- L-16 J. Kronek, N. Petrenčíková, A. Kleinová, J. Lustoň, Z. Kroneková, E. Paulovičová, P. Farkaš
Amfifilné kopolyméry z alifatických a aromatických 2-oxazolínov - príprava, vlastnosti a bioaplikácie
- L-17 J. Spěvák, J. Šťastná, L. Hanyková, H. Kouřilová
Studium roztoků termoresponzivních kopolymerů poly(N-isopropylmethakrylamid - akrylamid) pomocí NMR spektroskopie a dynamické kalorimetrie
- L-18 E. Minko, P. Sysel, M. Hauf, O. Vopička, V. Hynek, K. Friess, M. Šípek
Příprava a vlastnosti materiálů na bázi vysoce větveného polyimidu kombinovaného s oxidem křemičitým
- L-19 K. Czaniková, I. Krupa, M. Mičušík, M. Omastová
Properties and opto-mechanical actuation of multiwall carbon nanotube/elastomeric composites
- L-20 M. Večeřa, L. Prokůpek, L. Svoboda, M. Štancl
Epoxidové kompozice vhodné pro identifikační tělíska výbušin
- L-21 L. Prokůpek, M. Večeřa, L. Svoboda, R. Chudomský
Studium vlivu akrylátových disperzí na vlastnosti a strukturu epoxidových pryskyřic
- L-22 J. Jůza, I. Fortelný, B. Dimzoski, M. Šlouf
Dependence of coalescence time of ellipsoid viscous particles on system characteristics
- L-23 A. Šišková, D. Berek
Two-dimensional chromatography of complex polymer systems: (liquid chromatography under limiting conditions of desorption) x (size exclusion chromatography)
- L-24 D. Berek
Progress in liquid chromatography of synthetic polymers
- L-25 K. Linhart, M. Večeřa, L. Prokůpek
Aditiva podporující popisování laserem

SEZNAM POSTERŮ

- P-01 Š. Chmela, A. Fiedlerová, I. Janigová, I. Novák, E. Borsig
Solid phase grafting of iPP powder with methacrylates
- P-02 P. Kasák, P. Sobolčiak, J. Mosnáček, M. Stach, D. Chorvát Jr., I. Lacík
Study of kinetics of the free radical polymerization and application of zwitterionic methacrylic monomers
- P-03 P. Chytil, T. Etrych, K. Ulbrich
Polymerní nosiče léčiv připravené řízenou radikálovou RAFT polymerací
- P-04 A. Braunová, T. Torres, M. Pechar, K. Ulbrich
Reduktivně degradovatelné polymery na bázi PEG-cystinu pro fotodynamickou terapii
- P-05 L. Kostka, Č. Koňák, V. Šubr, Y. Addadi, K. Ulbrich
Povrchově modifikované polyelektrolytové komplexy siRNA
- P-06 J. Svobodová, V. Proks, J. Kučka, F. Rypáček
Příprava a chemická modifikace vláknitých poly(α -aminokyselinových) nosičů pro regeneraci tkání
- P-07 N. Petrenčíková, J. Kronek, A. Kleinová, J. Lustoň
Termosenzitivní vlastnosti amfifilních štatistických kopolymérů z alifatických a aromatických 2-oxazolínů
- P-08 P. Pavlačková, D. Výprachtický, V. Cimrová
Konjugované kopolymery s fluorenovými, fenylenovými a thiofenovými jednotkami pro optoelektroniku
- P-09 M. Danko, P. Hrdlovič, J. Kulhánek, F. Bureš
Push-pull fluorophores based on imidazole-4,5-dicarbonitrile: A comparison of spectral properties in solution and polymer matrices
- P-10 Š. Chmela, L. Hřčková, J. Kollár, P. Hrdlovič
Fluorescencia ako nástroj určenia „živosti“ nitroxidmi regulovanej radikálovej polymerizácii
- P-11 K. Borská, M. Danko, J. Mosnáček, I. Janigová
Fotochemicky riadená degradácia laktónových polyesterov
- P-12 J. Turečková, J. Merna, I. Prokopová, D. Sýkora
Příprava poly(ϵ -kaprolaktonu) v monomerní fázi iniciovaná 2-ethylhexanoátem zinečnatým a jeho elektrostatické zvláknění
- P-13 M. Kutáčková, J. Brožek
Příprava poly((R)-3-hydroxybutyrátu) vhodného pro chemickou modifikaci
- P-14 L. Malinová, V. Benešová, J. Brožek
Polyesteramidové nanovláknenné vrstvy

- P-15 M. Benkovičová, E. Majková, I. Capek, T. Kocsisova
Synthesis and properties of metallic nanoparticles
- P-16 R. Hobzová, Z. Karpushkin, J. Kotek, M. Dušková-Smrčková, J. Michálek,
P. Gatenholm
Příprava a charakterizace mechanických vlastností kompozitů bakteriální celulóza-
hydrogel
- P-17 Z. Nógellová, I. Janigová, I. Chodák
Vlastnosti kompozitov na báze polypropylénu s hydroxidom horečnatým.
- P-18 Z. Kruliš, J. Kovářová, J. Kotek, L. Růžek, E. Šárka
Properties of biodegradable PCL/B-starch composites
- P-19 J. Nedbal, H. Valentová, Z. Sedláková
Relaxační chování polymerních jílových nanokompozitů
- P-20 M. Ilčíková, J. Mosnáček, A. Kleinová, D. Chorvát, K. Csomorová
Covalent modification of multiwall carbon nanotubes for thermoplastic elastomer
composites
- P-21 M. Omastová, I. Krupa, M. Boča, B. Kubíková
Centrum excelentnosti pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické
procesy v extrémnych podmienkach a možnosti spolupráce
- P-22 A. Šišková, E. Macová, D. Berek
Liquid chromatography under limiting conditions of desorption: Special applications
- P-23 B. Dimzoski, I. Fortelný, M. Nevoralová, J. Mikešová, M. Šlouf
Rheological behavior of constituents in immiscible polymer blends
- P-24 P. Palenčár, T. Bleha
Structure of long-chain polyalanine under confinement
- P-25 O. Policianová, M. Urbanová, J. Brus
Štúdium molekulárnych vlastností farmaceutických materiálov na báze tuhých
roztokov a disperzií aktívnych látok v polymérnych matriciach
- P-26 L. Kobera, M. Urbanová, J. Kotek, J. Brus
Strukturální analýza anorganických alumino-silikátových polymerů pomocí NMR
spektroskopie v pevné fázi
- P-27 H. Valentová, J. Nedbal, M. Neubert
Stárnutí pryžových vrstev dopravních pásů

L-01

RESEARCH ACTIVITIES AT THE POLYMER INSTITUTE SAS

I. Lacík

*Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9,
845 41 Bratislava 45, Slovak Republic
(www.polymer.sav.sk)*

The purpose of this contribution is to highlight the current research directions and projects at the Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences in Bratislava (PI SAS). The Institute expertise covers its traditional as well as newly implemented topics of macromolecular chemistry, which can be categorized into:

- blends and (nano)composites,
- adhesives,
- stability and degradation,
- modelling and structure,
- hybrid (metal) dispersions,
- photochemistry and organic chemistry,
- kinetics and mechanism of free-radical polymerization,
- hydrogels and polymers in biomedicine and biotechnology,
- smart polymeric materials and surfaces,
- synthesis of new monomers and additives,
- characterization.

In recent years PI SAS succeeded to be involved in several EU projects funded from FP5, FP6 and FP7. The currently active ones have created the conditions for cooperation on such topics as (a) implantable glucose biosensor, (b) nano-optical mechanical systems to build a tablet for the blind or partially-sighted people, (c) materials for the polymer-based heat exchangers and (d) preservation of plastics artefacts in museums collections. PI SAS is also involved in the global project with the aim to find the functional cure for diabetes.

PI SAS is a part of several Centres of Excellence. The Centre of Excellence in the frame of the project “Centre for materials, layers and systems for the applications and chemical

processes in the extreme conditions” (MACHINA), which is coordinated by Institute of Inorganic Chemistry SAS, is of the special importance. From this project, the infrastructure of PI SAS has been recently improved. New instruments were installed and include, for example, X-ray photoelectron spectrometer (XPS), nanoindenter, microcompounder, FTIR with microscope, ATR and photoacoustic cells, conical calorimeter, pulsed-laser, spectrofluorimeter, which help in obtaining a better understanding of physical and chemical properties of polymeric materials, kinetics of polymerization and polymer stability and degradation. Health and bio-related topics have become the target areas for many researchers at the Institute. Many of the topics have been profiting from a strong expertise in organic synthesis and polymer modification. PI SAS is naturally keen of helping with its expertise as well as is open to build a new knowledge.

Some of these topics will be presented during this 6th Czech and Slovak conference POLYMERY 2010, which obviously cannot completely advertise the full expertise of the Polymer Institute SAS in Bratislava. This meeting provides the possibility to meet and discuss topics for the future cooperation with the institutions from Czech and Slovak Republics.

L-02

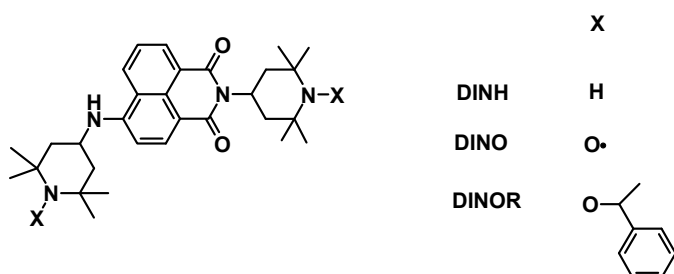
SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF FLUORESCENCE PROBES INVOLVING THE INTRAMOLECULAR QUENCHING; COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF BI-RADICAL AND MONO-RADICAL BASED ON SUBSTITUTED 1,8-NAPHTHALIMIDES

J. Kollár, P. Hrdlovič, Š. Chmela

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovakia; e-mail: upolhrdl@savba.sk

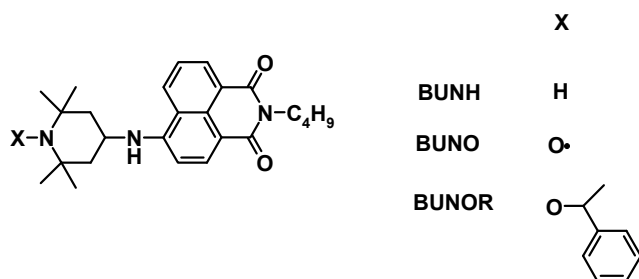
Novel probes based on 1,8-naphthalimides as chromophore having one or two structural units of sterically hindered amine stabilizer (HAS) were prepared and spectrally characterized in solution and polymer matrices [1,2].

In the case of bi-substituted derivative one HAS unit was situated on naphthalene ring in position 4 and second HAS created imide composition. HASes were in the form of parent amine – DINH, stable nitroxyl radical – DINO and substituted hydroxylamine DINOR.

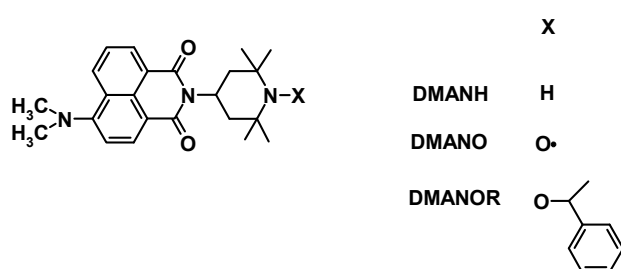


Mono-substituted derivative the probes consisted from 1,8-naphthalimides as chromophore and one structural units of sterically hindered amine stabilizer (HAS) in different positions.

One probe has got HAS unit situated on naphthalene ring in position 4 and imino nitrogen was substituted by n-butyl groups (N-n-butyl-4-(1'-R-2',2',6',6'-tetramethyl-4'-piperidylamino)-1,8-naphthaleneimine, BUNR series).



Another type of probe was substituted on imino nitrogen by HAS and in position 4 by dimethylamino substituent (N-(1'-R-2',2',6',6'-tetramethyl-4'-piperidyl)-4-dimethylamino-1,8-naphthaleneimine, DMANR series.).



Absorption and fluorescence spectra of probes were taken in solution as well as in polymer films.

In absorption spectrum of DINR series the longest wavelength band was shifted from 410 nm in non polar cyclohexane to 440 nm in polar methanol. In fluorescence spectrum the maximum of the broad band is red shifted from 460 nm in cyclohexane to 530 nm in methanol. All derivatives exhibit similar solvatochromism in absorption as well as in fluorescence spectrum. The fluorescence is observed for all probes but there is distinctly much higher fluorescence intensity for parent amine DINH and alkoxyamine DINOR than for adequate bi-radical DINO. The extent of fluorescence enhancement comparing amine and alkoxyamine derivatives with bi-radical is in the range 10 to 70 depending on the medium.

Using laser flash photolysis the probe DINH exhibited transient absorption after 266 nm excitation in the nanosecond time scale region which is ascribed to triplet state. This transient absorption is red shifted in going from non polar cyclohexane (460 nm) to polar methanol (520 nm). No (or extremely weak transient) absorption spectra was observed for stable nitroxyl bi-radical DINO.

In absorption spectrum of BUNR and DMANR series, the longest wavelength band of both types of probes lies in the range 390 up to 430 nm in depending on the medium. In fluorescence spectrum the maximum lies in the range 460 up to 530 nm. In polar media the

maxima of absorption and fluorescence are red shifted as compared with less polar media. The fluorescence is observed for all probes but there is distinctly higher fluorescence intensity for parent amine and alkoxyether and respective monoradical. The extent of fluorescence enhancement comparing amine and alkoxyether derivatives with biradical is in the range 2-10 depending on the medium and for both pairs BUNH/BUNO and DMANH/DMANO are comparable.

Detailed analysis revealed that the quenching efficiency of DINR series is the sum of intramolecular quenching efficiency of mono-substituted probes of BUNR and DMANR series. The conditions for this additive effect were defined using on simple kinetic analysis.

1. KOLLÁR, J. – HRDLOVIČ, P. – CHMELA, Š. Synthesis and spectral characteristics of di-substituted 1,8-naphthalimides; bi-radical formation.

J Photochem Photobiol, Part A, Chemistry Vol. 195 (2008) p.64-71

2. KOLLÁR, J. – HRDLOVIČ, P. – CHMELA, Š. Spectral characteristics of adducts of 1,8-naphthalimides – sterically hindered amines: monoradicals.

J Photochem Photobiol, Part A, Chemistry, 204 (2009) 191-199.

Acknowledgement:

The authors thank Grant Agency VEGA for financial support through Grant 2/0082/08.

L-03

ŽIARENIE AKO MODIFIKÁTOR VLASTNOSTÍ KOMPOZITOV NA BÁZE PA6

I. Janigová^a, M. Porubská^b, D. Babič^c, I. Chodák^a, M. Šlouf^d

^a*Oddelenie termooxidačnej degradácie polymérov, Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovenská republika (upoljani@savba.sk)*

^b*Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, Slovenská republika*

^c*Institute of nuclear sciences "Vinca", PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia*

^d*Oddělení morfologie a reologie polymerních materiálů, Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika*

Modifikácia polymérnej matrice plnením a sieťovaním patrí k spôsobom zlepšenia úžitkových vlastností termoplastických polymérov. Medzi termoplasty so širokým technickým využitím možno zaradiť polyamidy (PA) a ich kompozity. Charakter adhézie medzi plnivom a matricou v kompozitoch je určujúcim faktorom vlastností pripravených materiálov. Jedným zo spôsobov zvýšenia adhézie medzi plnivom a matricou v polyméroch je sieťovanie. Keďže teplota topenia PA je vyššia ako teplota rozkladu organických peroxidov, peroxidická iniciácia sieťovania nie je možná [1]. Pre polyamidy ako alternatíva je pôsobenie energetického žiarenia, ktoré umožňuje iniciáciu sieťovania v tuhej fáze [2-5].

Predložená práca je zameraná na štúdium vplyvu dvoch typov žiarenia na morfológiu, mechanické a termické vlastnosti PA6 a jeho kompozitov. Vzorky boli ožiarené na vzduchu lúčom urýchlených elektrónov a γ -žiarením. Ako plnivo sa aplikovali sklené vlákna (SV, 30 %hm.) s komerčnou apretáciou pre polyamidy. Radiačná dávka sa pohybovala v rozsahu 0 až 500 kGy. Rozsah procesu sieťovania samotného PA a jeho kompozitov priniesol rozdielne výsledky. Merateľný obsah gélu sa pri oboch typoch žiarenia stanovil pri dávke 200 kGy, no pri maximálnej intenzite dávky 500 kGy sa obsah gélu líšil. Pri ožiarení elektrónovým lúčom sa zaznamenalo 68 % obsah gélu, ale pri pôsobení γ -lúča len 18 %. Ešte väčšie rozdiely sa pozorovali po ožiarení kompozitu. V prípade aplikácie elektrónového lúča sa obsah gélu priblížil k hodnote čistého PA6, no pri γ -žiarení sa ani pri maximálnej dávke nezaznamenala tvorba gélu. To znamená, že pri pôsobení γ -žiarenia na kompozit PA6/SV k sieťovaniu matrice nedochádzalo. Predpokladáme, že pri expozícii γ -žiarenia na vzduchu s aplikovanou nízkou rýchlosťou dávky (9,5 kGy) a s tým spojeným dlhým časom expozície (5 až 52 hod), dochádza k oxidácii vznikajúcich makroradikálov vzdušným kyslíkom, čo má za

následok prevahu oxidačného štiepenia polymérnych reťazcov. Keďže sieťovanie polymérov prebieha prednostne v amorfnej fáze [6], prítomnosť plniva svojím nukleačným účinkom brzdí amorfizáciu, čím dochádza k potlačeniu tvorby gélu.

Morfológia ožiarených vzoriek sledovaná elektrónovou mikroskopiou (SEM) ukázala lepšiu adhéziu medzi plnivom a matricou v prípade aplikácie elektrónového lúča.

Procesy v polyméroch a kompozitoch na ich báze (degradácia, sieťovanie, nukleácia) vplývajú aj na termické vlastnosti modifikovaných materiálov. Údaje z DSC priebehov študovaných vzoriek ukázali zmeny v hodnotách teplôt i tepiel topenia a teploty sklovitého prechodu s meniacou sa dávkou aplikovaného žiarenia. Výraznejšie zmeny sa zaznamenali pri vyšších dávkach žiarenia a pri aplikácii elektrónového lúča. S rastúcou dávkou žiarenia pri nemodifikovanom PA6 dochádza k poklesu teplôt a tepiel topenia a nárastu teplôt sklovitého prechodu. Konečný efekt je výsledkom kompetitívnych procesov degradácie a sieťovania. V prípade kompozitov k týmto dvom dejom pristupuje fyzikálna interakcia matrice s plnivom ako nukleačným činidlom. Vplyv plniva je výraznejší pri nižších dávkach žiarení, kde hodnoty tepla topenia v dôsledku nižšieho resp. nulového gélu vykázali vyššiu hodnotu ako vzorky čistého PA6. Hodnoty tepiel a teplôt topenia sú vyššie pri pôsobení γ -žiarenia vzhľadom na absenciu sieťovania. Výsledky korelujú s obsahom gélu vo vzorkách.

Z porovnania vplyvu oboch typov žiarenia na mechanické vlastnosti študovaných vzoriek sa zaznamenali rozdiely v hodnotách Youngovho modulu (E), napätia v ťahu (σ) a predĺženia pri pretrhnutí (ϵ). Elektrónový lúč spôsobuje nárast hodnôt E , σ a pokles ϵ pri vyšších dávkach. Tieto parametre pri ožarovaní γ -lúčom vykazujú opačnú tendenciu, a to pre čistý PA6 pokles E a nárast ϵ . V porovnaní s PA6 sa pri kompozitoch prejavil výrazný nárast hodnôt E vyvolaný nukleačným a stužujúcim efektom plniva pri oboch typoch žiarenia. Vyššie hodnoty sa dosiahli pri pôsobení elektrónového lúča. Hodnoty σ sa zvyšujú s rastúcou dávkou elektrónového žiarenia, na rozdiel od γ -žiarenia, kde v celom rozsahu dávky žiarenia dochádza k poklesu hodnôt σ . Opačná tendencia sa zaznamenala pri hodnotách ϵ , kde pri pôsobení elektrónového lúča s rastúcou dávkou dochádza k ich poklesu a pri γ -žiarení k nárastu. Získané výsledky z mechanických vlastností opäť korelujú s predchádzajúcimi zisteniami.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt č. APVV-51-050505, projekt č. VMSP-P-0023-09) a 7. rámcového projektu Popart č. FP7-ENV-2007-1.

Literatúra

- [1] Arkema Technical Information: 1. Peroxide Selection Based on Half-Life, <http://www.arkema.com/sites/group/en/home.page>, 2006.
- [2] B. Bernstein, G. Odian, G. Orban, S. Tirelli, J. Polym. Sci.: Part A, **3**, (1965) 3405-3412.
- [3] S. Dadbin, M. Frounchi, D. Goudarzi, Polym. Deg. and Stab., **89** (2005) 436-441.
- [4] N. K. Pramanik, R. S. Haldar, Y. K. Bhardwaj, S. Sabharwal, U. K. Niyogi, R. K. Khandal, Radiat. Phys. And Chem., **78** (2009) 199-205.
- [5] C. Menchac, A. Álvarez-Castillo, G. Martínez-Barrera, H. López-Valdivia, H. Carrasco, V. M. Castaño, Int. J. of Materials and Product Technol. **19** (2003) 521-529.
- [6] I. Chodák, Prog. Polym. Sci., **20** (1995) 1165-1199.

L-04

THERMAL ANALYSIS AND CHEMILUMINESCENCE FROM POLYURETHANES

J. Rychlý, L. Matisová-Rychlá, K. Csomorová, I. Janigová, M. Malíková

Polymer Institute, Centre of Excellence Glycomed, Slovak Academy of Sciences, 84541

Bratislava, Dúbravská cesta 11, Slovakia, upoljory@savba.sk

In the present paper we compare the behavior of both the polyester urethane and polyether urethanes in thermal and photo oxidation. The foams of the above polyurethanes were aged under different conditions and the subsequent changes of the material quality as it was assessed by nonisothermal chemiluminescence (CL), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were investigated.

Two different PUR ether- and ester- based foams considered as reference samples have been selected. Reference foam has been subjected to artificial ageing: light ageing (day light 1000Wm^{-2} , $25^{\circ}\text{C}/50\% \text{RH}$) as well as to thermal ageing in dry (90°C , $<10\% \text{RH}$) or humid (90°C , $50\% \text{RH}$) conditions. All artificially and naturally aged samples have been investigated by using TG, DSC and CL. All measurements were performed under nonisothermal conditions at the rate of heating $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

CL analyses were carried out on a luminometer Lumipol 3 produced at the Polymer Institute of SAS, Bratislava. The intensity of emitted light (in counts/s) was recorded under non-isothermal or isothermal conditions as curves of intensity vs. temperature. The heating rate was $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Samples with an initial weight of 1 mg were placed in aluminum pans with a diameter of 9 mm and put into the oven of the CL apparatus; the oxygen flow above the sample was 50 ml/h.

DSC measurements were performed using a Mettler-Toledo DSC 821^o differential scanning calorimeter. Decomposition in nitrogen and in oxygen were investigated in a temperature range from room temperature up to 550°C ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$); the flow of gases above the sample was 50 ml/min. The amount of samples applied ranged between 0.80 and 2.77 mg. Three parallel runs were performed for each sample.

Thermogravimetry was performed using a Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^o instrument in a nitrogen or oxygen atmosphere (30 ml/min) using a heating rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in a temperature range from room temperature up to 550°C . The amount of samples applied ranged between 0.28 and 3.45 mg.

The principal differences in polyether urethane and polyester urethanes as recorded by non-isothermal CL, DSC and TG are seen in Figs. 1 and 2. Polyether urethanes give a considerably stronger light emission (CL) when oxidized than polyester urethanes. This corresponds to a strong exothermic peak of polyether urethanes on DSC record in oxygen while in the case of polyester urethane the degradation process starts by endotherm and exotherm may be observed at considerably higher temperatures. On the other hand, TG pattern of polyester urethane shows that a strong crosslinking of the sample occurs during thermal oxidation which ends by strong decay of the mass due the sample glowing.

The subsequent light ageing lasted from 0 to 15 days while thermal oxidative ageing from 0 to more than 200 days. It is of interest that at advanced stages of ageing a significant amount of carbonaceous residue remained on TG pans after sample heating in nitrogen to 550 °C.

Parameters such as activation energy, rate constants of polyurethane degradation in oxygen at 90 and 250 °C and prediction of the remaining service life to ambient conditions from these constants have been performed.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present research has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under the grant agreement no. 212218 - Popart: Strategy for the preservation of plastic artefacts in museum collections.

The authors also gratefully acknowledge the support from the Grant Agency VEGA, Project No. 2/0115/09.

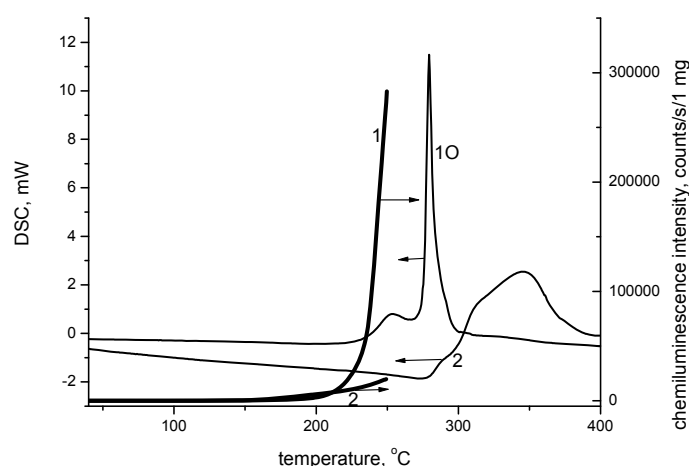


Fig 1. Chemiluminescence and DSC measurements in oxygen for reference samples of polyether urethane 1 and polyester urethane 2. The rate of heating 5 °C/min.

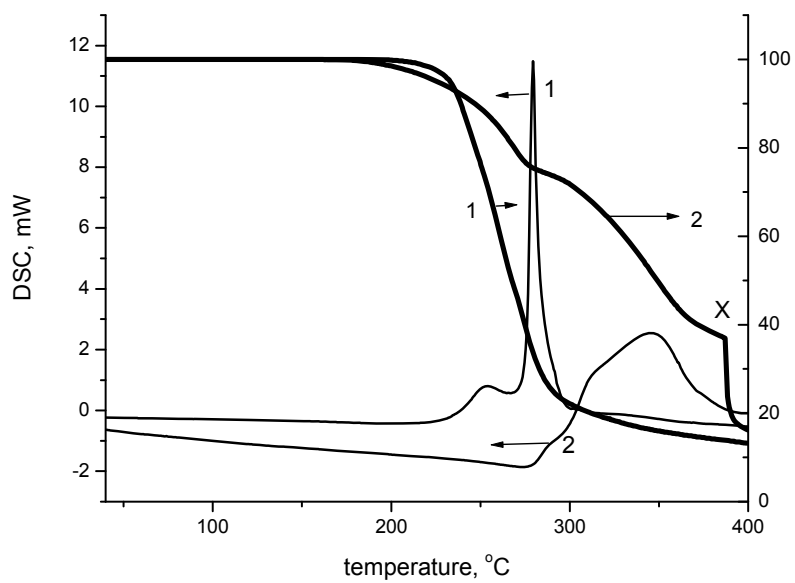


Fig. 2. TG and DSC measurements in oxygen for polyether urethane 1 and polyester urethane 2. The rate of heating 5 °C/min.

L-05

PREPARATION OF NEW CINNAMOYL ESTERS OF VARIOUS POLYSACCHARIDES AND THEIR ANTIOXIDATIVE PROPERTIES

L. Rychlá^a, A. Ebringerová^b, I. Sroková^c, K. Csomorová^a, J. Rychlý^a

^a*Polymer Institute of Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 84 236 Bratislava,
Slovakia (upolrych@savba.sk, <http://www.polymer.sav.sk>)*

^b*Institute of Chemistry, Center of Glycomics, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9,
845 38 Bratislava, Slovakia*

^c*Faculty of Industrial Technologies, Trenčín University of A. Dubček, 02 001 Púchov,
Slovakia*

One of the possible routes how to reduce worldwide increasing plastic wastes from crude oil-based materials is their replacement – at least partially - by biopolymers obtained from renewable resources. All components (additives, inhibitors, etc.) of fully biodegradable materials have to be bio-compatible, as well.

Natural antioxidants extracted from different plants, herbs and spices represent an alternative to synthetic antioxidants. They are considered for stabilization of synthetic polymers as they are biologically degradable in nature. This is also the reason why they may be of interest in food industry and in medical packaging¹. One of the first natural antioxidants used was α -tocopherol in LDPE².

In our earlier paper³ we tested by-products containing polyphenols and tannins derived from grape processing in wine production as well as carotenoid-containing waste from tomatoes which were believed to have antioxidative potential in polypropylene³. DSC and Chemiluminescence analysis (CL) confirmed the antioxidant activity of these additives, and provided the following order of antioxidant efficiency: red grape seeds > white seeds > tomato extract. Hydroxytyrosol and α -tocopherol (both as extracts from vegetable oils)⁴ were considered as alternative natural inhibitors for polypropylene (PP) as well. Evaluation of their antioxidative performance and a comparison with the effect of phenolic inhibitor Irganox 1076 performed by CL represents Fig.1.

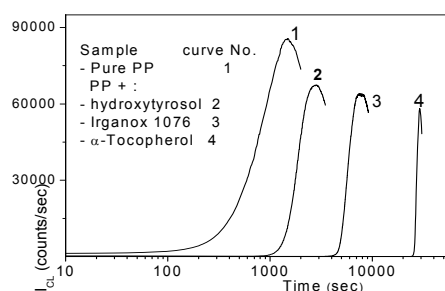


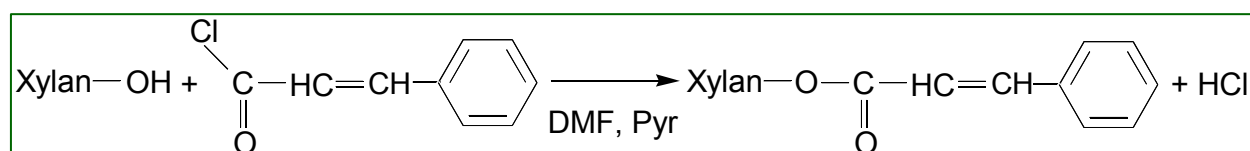
Fig.1. The dependences of CL intensity on time for PP pure and PP containing 0.1 % of hydroxytyrosol, α -tocopherol and/or Irganox 1076 at 150⁰C in O₂ (3 l/h).

According to induction times, antioxidative efficiency of α -tocopherol is 5 times higher comparing with Irganox 1076.

In recent years, modified polysaccharides have attracted the research interest as promising materials with a wide range of applications for food and pharmaceutical industries, cosmetics and biotechnology. There is a considerable interest in increasing the utilisation of crop residues such as cereal straw, corn hulls, corn cobs, etc. Xylans comprise roughly 37% of corn cobs and represent biopolymers for direct applications as well as a raw material for the production of new polysaccharide derivatives ⁵.

In this paper we have estimated the stabilizing efficiency of natural biopolymers such as xylans and cellulose chemically modified by cinnamic acid.

Cinnamic acid itself has the protective effect against oxidation, however its volatility is rather high at the temperatures of polymer's processing. To avoid this problem xylane was modified by esterification with cinnamoyl chloride (CiC) under homogeneous reaction conditions.



Maximum degree of substitution (DS) was 0.55.

Fig.2. and 3 show, that xylan with cinnamic acid esterified to the polymer chains decreases the intensity of chemiluminescence and shifts the curve to the higher temperatures (Fig.2) and/or time in either nonisothermal or isothermal mode (Fig.3). The chemiluminescence intensity (I_{CL}) decreases with DS of stabilized samples when compared with pure xylan.

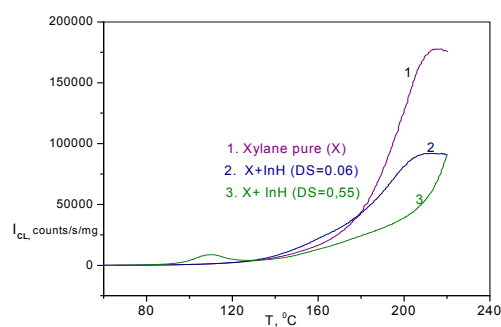


Fig.2. The dependence of I_{CL} on temperature T in O_2 for xylans (constant $v_{\text{heating}} = 5^{\circ}C/\text{min}$).

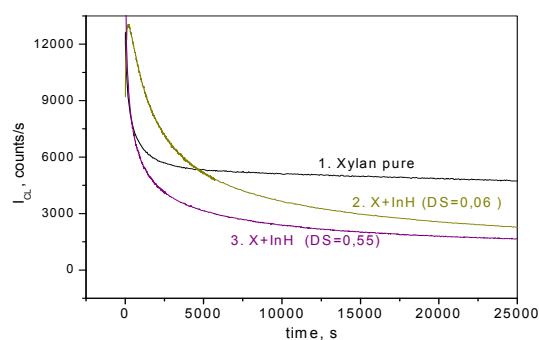
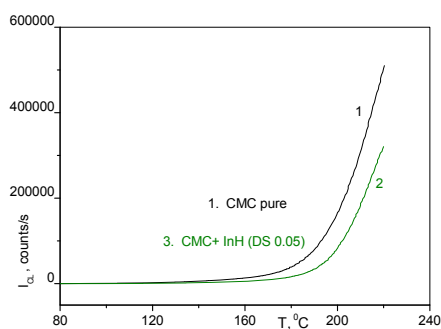


Fig.3. Isotherms of pure and stabilized xylans (DS 0,06 and 0.55) at the $T=150^{\circ}C$ in O_2 .

The another polysaccharide – carboxymethylcellulose (CMC) with $DS=0,50$ which was esterified by the same procedure as xylan gave the same effect. In the dynamic experiments - under the constant rate of heating- , the beginning of chemiluminescence increase (at T_{mic}) is shifted to the higher temperature.

Fig.4. Dependence of I_{CL} on temperature for CMC pure and esterified CMC in oxygen.



- [1]. Al-Malaika S, Issenhuth S, Goodwin C, Burdick D. *Polym Degrad Stab* 1999; 64 (1):145-156.
- [2]. Al-Malaika S, Ashley H, Issenhuth S. *Polym Degrad Stab* 1999; 64(3):3099-3113.
- [3]. Cerruti P, Malinconico M, Rychly J, Rychla L, Carfagna C. *Polym Degrad Stab* 2009; 94:2095-2010.
- [4] Rychla L, Rychly J, Peltzer M, Jimenez A. *Chemiluminescence from PP stabilized with Natural Antioxidants*. Proceedings of 11th Pacific Polymer Conference, Cairns; December 6-10 (2009).
- [5] Ebringerova A, Heinze T. *Macromol Rapid Commun* 2000; 21: 42-556.

L-06

KINETIC MODELLING METHODOLOGY OF POLYETHYLENE MATERIALS LIFETIME PREDICTIONS

L. Audouin, X. Colin, J. Verdu

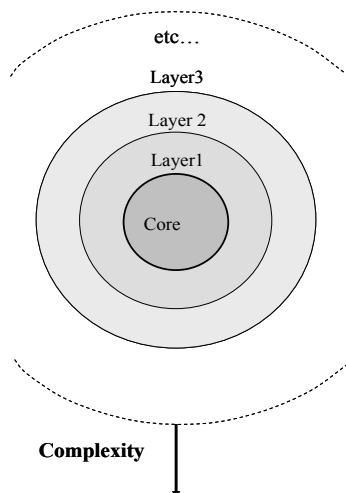
Arts et Métiers ParisTech, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France

ludmila.audouin@paris.ensam.fr

ABSTRACT

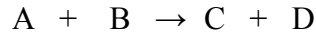
In thick industrial samples, oxidation is diffusion limited which results in heterogeneous degradation profiles, that in turn translates into a complex behaviour of mechanical properties. Commonly, lifetime predictions of polymeric materials apply Arrhenius law to temperature changes of lifetime, this later being determined from experimental curves using arbitrarily chosen end-life criterion. In a more sophisticated approach, a master curve is made from the kinetic curves of property change and Arrhenius equation is applied to the shift factor. However, the proposed models used some important simplifying assumptions. During the last ten years, our research team has developed a lifetime prediction methodology, which can be applied onto different kinds of polymer material ageing. The method consists of three steps:

Step 1. The basis of the model is the “standard mechanistic scheme” of closed loop thermo-oxidation consisting of initiation by mono or bi molecular hydroperoxide decomposition, propagation and termination. This scheme, common for all polymers reacting by radical chain oxidation, forms the “core” to which different layers can be added according to the polymer chemical structure or the kind of ageing specificity:



Layer examples:
Double bonds
Substrate consumption
Stabilization reactions
Small molecules diffusion
etc.

Step 2. The established mechanistic scheme leads to a set of differential equations (SDE) for concentration of chemical species of interest (P°, POO°, POOH, carbonyls, crosslinking, chain scissions, etc.)



$$\frac{d[B]}{dt} = b k_i [A]^a - k_{i+1} [D][B] + \dots + D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2}$$

Diffusion terms for small molecules (O₂, stabilizer, etc.) are directly included into equations. The solutions of this differential equations system give directly access to the evolution of parameters under interest as a function of time t and layer abscissa x in the sample thickness:

Step 3. To predict embrittlement of induced by oxidation (lifetime), we have to establish relationships between chemical modifications due to oxidation and the mechanical behaviour. In the case where oxidation leads to a chain scission process, chain scission concentration (n) changes are given by:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_1 k_1 [POOH]^2 + \gamma_6 k_6 [POO\bullet]^2$$

[POOH] and [POO•] values as a function of time and temperature of exposure are determined by kinetic modelling. Knowing chain scissions concentration, molar mass value (M_w) is obtained by:

$$M_w = \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{M_{w0}} \right)^{-1}$$

where M_{w0} is the initial molar mass of polymer. The embrittlement occurs when M_w becomes lower than the critical molar mass value M'_c. In the case of isotropic polyethylene, M'_c is 90± 20 kg.mol⁻¹.

In this method, extrapolation of accelerating ageing data to use conditions is made using activation energies of elementary reaction directly included to the system of differential equations, so Arrhenius law is valid. This methodology is linking directly the kinetic modelling of the oxidation process responsible to embrittlement to the physical parameter governing the change of mechanical behaviour.

Applying of this methodology on lifetime prediction of PE pipes for drinking water distribution in the presence of chlorine dioxide disinfectant illustrates the its use.

L-07

DENDRITICKÉ POLYMERNÍ SYSTÉMY PRO LÉČBU NEOPLASTICKÝCH ONEMOCNĚNÍ

T. Etrych^a, P. Chytil^a, J. Strohalm^a, L. Kovář^{ab}, M. Šírová^b, B. Říhová^b, K. Ulbrich^a

^a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06, Praha 6, Česká republika, email: etrych@imc.cas.cz

^b Mikrobiologický ústav AV ČR, v.v.i., Vídeňská 1083, 142 20, Praha 4, Česká republika

ÚVOD

Prokázali jsme, že syntetické vodorozpustné polymerní konjugáty léčiv na bázi *N*-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu (HPMA) obsahující protinádorová léčiva doxorubicin (Dox), docetaxel, či dexamethason mají vysokou účinnost při léčbě modelových nádorů u myší¹⁻³. Vhodným výběrem spojky mezi léčivem a polymerním nosičem lze dosáhnout řízeného uvolňování léčiva v cílové tkáni. V námi studovaných systémech byly použity spojky obsahující buď hydrolyticky degradovatelnou pH-senzitivní hydrazonovou vazbu, nebo oligopeptid štěpitelný lysozomálními enzymy. Léčivo zůstává navázáno k nosiči ve fyziologickém prostředí modelovaném fosfátovým pufrům o pH 7,4, kdežto k jeho uvolnění dochází až v prostředí endozomů a lysozomů cílových buněk, a to díky prosté hydrolýze díky poklesu pH (5 - 6), nebo přítomnosti lysozomálních enzymů, např. katepsinu B.

První generace uvedených polymerních konjugátů s léčivem byly vodorozpustné lineární polymery s molekulovou hmotností pod limitem renální filtrace ($M_w < 5 \cdot 10^4$). Později byly vyvinuty síťované a roubované polymery se zvýšenou molekulovou hmotností ($M_w \sim 1 - 1,5 \cdot 10^5$), která vedla ke zvýšení terapeutického účinku konjugátů těchto polymerů s Dox⁴⁻⁵. V důsledku tzv. „EPR efektu“ (enhanced permeability and retention effect) se polymerní konjugáty s vyšší molekulovou hmotností (nad limitem renální filtrace) výrazně akumulovaly v pevných nádorech.

V tomto sdělení prezentujeme syntézu a fyzikálně-chemické i biologické vlastnosti nových vysokomolekulárních dendritických konjugátů na bázi kopolymerů HPMA, umožňujících zvýšenou akumulaci konjugátu a tedy i léčiva v pevných nádorech pomocí EPR efektu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Polyamidoaminový (PAMAM) dendrimer 1 - 3 generace byl roubován různými typy lineárních semitelehelických polymerů za tvorby vysokomolekulárních dendritických polymerních konjugátů. Kvůli očekávané vyšší molekulové hmotnosti takto připravených polymerních nosičů, vysoko nad limitem renální filtrace, bylo nezbytné semitelehelické polymery roubovat přes biodegradovatelné spojky. Po jejich enzymatické, nebo reduktivní intracelulární degradaci v cílové tkáni mohou být degradační produkty eliminovány z těla renální filtrací. Syntéza polymerních konjugátů obsahujících pH-senzitivně vázané léčivo byla prováděna ve třech syntetických krocích. V prvním kroku byly připraveny semitelehelické kopolymery HPMA s koncovou thiazolidin-2-thionovou skupinou, sulfhydrylovou skupinou nebo oligopeptidem GFLG-OH. V dalším kroku byl dendrimer obsahující primární amino, nebo pyridyldisulfanylové skupiny roubován připravenými semitelehelickými kopolymery. V posledním kroku byly ochráněny hydrazidové skupiny, rozmístěné podél polymerních řetězců, a posléze využity pro vazbu Dox hydrazonovou vazbou. Syntéza polymerních konjugátů obsahujících enzymolyticky vázané léčivo byla provedena ve dvou krocích. V tomto případě semitelehelické kopolymery již obsahovaly Dox, vázaný k oligopeptidu amidovou vazbou.

Připravené dendritické polymerní konjugáty se vyznačovaly vysokou molekulovou hmotností ($M_w = 1 - 2,5 \cdot 10^5$), polydisperzitou blízkou výchozím lineárním polymerům ($M_w/M_n \sim 1,7$) a dostatečným obsahem léčiva (10 hm.% Dox).

Výsledky měření hydrolytického uvolňování léčiva *in vitro* ukázaly, že všechny připravené polymerní konjugáty s léčivem jsou poměrně stabilní při 37 °C v pufru o pH 7,4. Po 24 hodinách inkubace polymerních konjugátů s hydrazonově vázaným léčivem bylo zjištěno méně než 8 % uvolněného Dox, zatímco v pufru o pH 5 bylo uvolněno za 24 h okolo 90 % Dox. Nárůst molekulové hmotnosti polymerních konjugátů ani větvená struktura neměly vliv na rychlost uvolňování léčiva, která zůstala obdobná jako u lineárních polymerních konjugátů s nižší molekulovou hmotností. Oproti tomu rychlost uvolňování Dox vázaného přes oligopeptidovou spojku štěpitelnou lysozomálními enzymy byla závislá na struktuře polymerního nosiče. Rychlost uvolňování léčiva výrazně klesala s rostoucí molekulovou hmotností, což bylo způsobeno zřejmě stericými zábrany přístupu aktivního místa relativně velké molekuly kathepsinu B k větvené struktuře polymerního substrátu.

Degradace vysokomolekulární struktury dendritických polymerních konjugátů byla studována ve fosfátovém pufru (pH 6) v přítomnosti kathepsinu B, nebo glutathionu. Konjugáty obsahující enzymaticky štěpitelné GFLG sekvence byly během 72 h degradovány

v přítomnosti kathepsinu B na degradační produkty s molekulovou hmotností pod limitem renální filtrace. V roztoku obsahujícím redukční činidlo glutathion (o intracelulární koncentraci $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l) došlo k rychlému rozpadu konjugátů obsahujících disulfidovou spojku. Konjugáty byly rozštěpeny během 4 h na degradační polymerní produkty s molekulovou hmotností okolo $2,5 \cdot 10^4$ g/mol zajišťující bezpečnou eliminaci polymeru z organismu.

Testy *in vivo* protinádorové aktivity byly provedeny na myších nesoucích T-buněčný lymfom EL4 v experimentálním uspořádání simulující terapeutický režim podání léčiva. Výsledky testů prokázaly významný nárůst protinádorového efektu dendritických vysokomolekulárních konjugátů nejen v porovnání s účinky volného léčiva a dříve popsáno lineárního polymerního konjugátu, ale i ve srovnání s účinkem vysokomolekulárního roubovaného konjugátu. Při vhodném dávkování roubovaných polymerních konjugátů bylo dosaženo dokonce vyléčení pokusných zvířat, a to až do 100% úspěšnosti.

Poděkování: Tato práce byla podporována GA AV ČR (grant č. IAA400500806) a AV ČR (grant č. IAAX00500803).

Literatura:

1. Etrych, T; Jelínková, M; Říhová, B; Ulbrich, K. *J. Controlled Release* 2001, 73, 89.
2. Krakovičová H., Etrych T., Ulbrich K., *Eur. J. Pharm. Sci.* 2009, 37, 405.
3. Etrych T., Šírová M., Starovoytova L., Říhová B., Ulbrich K., accepted for publication in *Mol. Pharmaceutics*
4. Ulbrich, K; Etrych, T; Chytil, P; Jelínková, M; Říhová, B. *J. Controlled Release* 2003, 87, 33.
5. Etrych T., Chytil P., Mrkvan T., Šírová M., Říhová B., Ulbrich K., *J. Controlled Release* 2008, 132, 184.

L-08

POLYMERNÍ LÉČIVA PRO KOMBINOVANOU TERAPII LYMFOMŮ

H. Kostková¹, T. Etrych¹, K. Ulbrich¹, B. Říhová²

¹*Oddělení biolékařských polymerů, Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.,
Heyrovského nám. 2, 162 06, Praha 6, ČR, email: kostkova@imc.cas.cz*

²*Laboratoř nádorové imunologie, Mikrobiologický ústav AV ČR, v.v.i, Vídeňská 1083,
142 20 Praha 4, ČR*

Úvod:

Ve vývoji polymerních nosičů biologicky aktivních látek (BAL) se v posledních letech projevuje nový směr zaměřený na systémy s kombinací léčiv s různým mechanismem působení [1,2]. Již delší dobu jsou v naší laboratoři studována vodorozpustná polymerní kancerostatika na bázi kopolymerů *N*-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu (HPMA), která mají vysokou protinádorovou aktivitu [3]. Využitím na míru připravených polymerních prekurzorů je možné připravit polymerní léčiva se dvěma a více BAL vázanými na jeden polymerní řetězec. Při vhodně zvolené kombinaci terapeutik je možné předpokládat doplňující, až synergický účinek, při jejich působení.

V této práci prezentujeme syntézu, fyzikálně-chemickou charakterizaci a *in vivo* biologickou aktivitu polymerních konjugátů kombinujících účinek léčiv dexamethason (DEX) a doxorubicin (DOX), vázaných na HPMA kopolymerní nosič v kombinaci nebo samostatně.

Výsledky a diskuse:

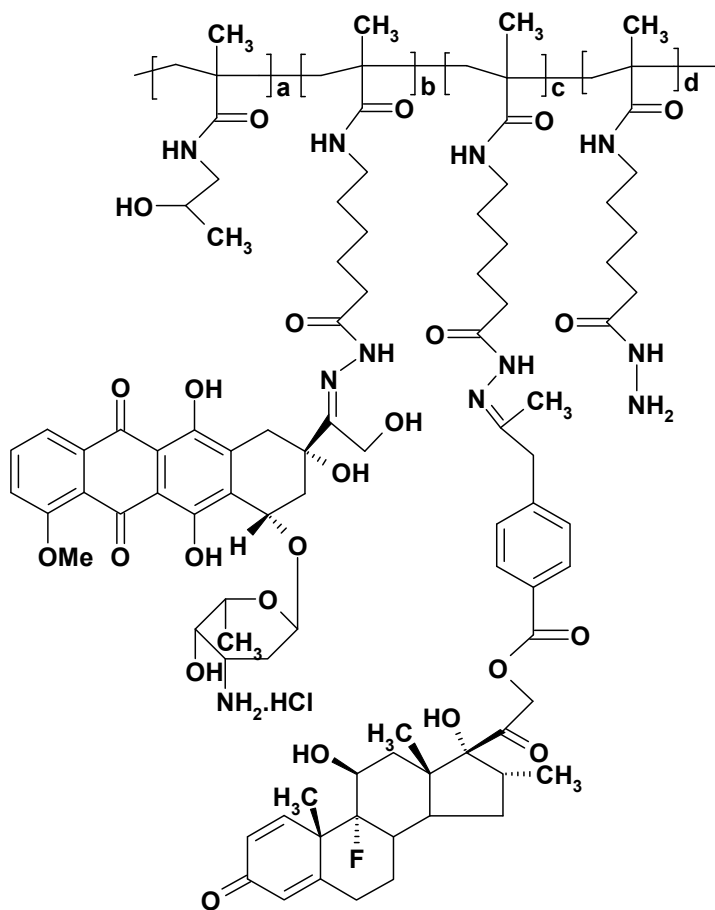
Syntéza polymerních konjugátů kombinujících účinek obou léčiv je tříkroková. V prvním kroku byl připraven polymerní nosič radikálovou roztokovou kopolymerizací monomerů HPMA a 6-(methakryloylamino)hexanoylhydrazidu (Ma-ah-NHNH₂) iniciovanou 2,2'-azobisisobutyronitrilem. Následně byl DOX navázán hydrazonovou vazbou přímo na polymerní nosič reakcí ketoskupiny na uhlíku C13 léčiva s hydrazidovou skupinou HPMA kopolymeru. Poslední krok zahrnoval esterifikaci primární hydroxylové skupiny DEX kyselinou 4-(2-oxopropyl)benzoovou (OPB), tím byla zavedena do struktury DEX reaktivní ketoskupina a tento derivát DEX pak byl navázán na hydrazidové skupiny polymerního nosiče, obdobně jako DOX.

Polymerní nosič i jeho konjugáty s léčivými byly charakterizovány stanovením molární hmotnosti a hydrodynamického poloměru (R_h). Molární hmotnost polymerního nosiče byla 27 000 g/mol a R_h 4,3 nm. Molární hmotnost všech připravených polymerních konjugátů s jedním nebo se dvěma léčivými byla pod prahem renální filtrace (pro kopolymery HPMA 50 000g/mol), což znamená, že po splnění své funkce v těle mohou být močí bez problémů vyloučeny. R_h polymerních konjugátů se pohyboval v rozmezí od 4,7 do 7,7 nm v závislosti na množství a typu navázaných léčiv.

Testy hydrolytické stability prováděné v pufru při pH 7,4, modelujícím prostředí krve, prokázaly, že všechny připravené polymerní konjugáty, s jedním nebo dvěma léčivými, jsou v tomto prostředí poměrně stabilní a neuvolňují významné množství léčiva. Na druhou stranu, v pufru o pH 5, modelujícím prostředí endosomů a lysosomů nádorových buněk, se z polymerních konjugátů obsahující DOX a/nebo DEX-OPB uvolnilo během 24 h cca 90 % léčiva. Navázáním obou léčiv, DOX a DEX-OPB, na jeden polymerní nosič nedošlo k významnému ovlivnění rychlosti uvolňování ani jednoho z navázaných léčiv.

In vivo testy protinádorové aktivity byly provedeny na myších modelech B buněčného lymfomu (senzitivním na DEX) a kontrolním T buněčném lymfomu (rezistentním na DEX). Myším byly podány polymerní konjugáty, ve kterých byla léčiva DOX a DEX navázána v poměru 1,5:1 a 1:1 a dále také směs dvou polymerních konjugátů obsahujících vždy jedno léčivo. Všechny uvedené konjugáty, jak s kombinací obou léčiv, tak směs dvou konjugátů se samostatně vázaným léčivem, prokázaly synergický účinek při léčbě myšího B buněčného lymfomu. Zatímco polymerní konjugáty nesoucí pouze jedno léčivo nebyly u tohoto typu nádoru účinné, kombinovaná léčba dokázala laboratorní zvířata vyléčit. Při obdobné léčbě T-buněčného lymfomu nebyl synergický účinek léčiv prokázán.

V rámci studia možnosti cíleného směřování léčiv do pevných nádorů byl připraven vysokomolekulární hvězdicový polymerní nosič, u kterého jsme očekávali zvýšenou akumulaci v pevných nádorech díky EPR efektu. Hvězdicový polymerní nosič byl připraven reakcí koncových thiazolidin-2-thionových skupin semitelechelického HPMA kopolymery s aminoskupinami poly(amidoamin)ového dendrimeru. Následnou vazbou DOX a DEX-OPB byl získán roubovaný polymerní konjugát s molekulovou hmotností 200 000 g/mol. V současné době prováděné testy uvolňování léčiv z tohoto hvězdicového polymerního konjugátu budou také prezentovány v tomto příspěvku.



Obr. 1: Schéma struktury polymerního konjugátu na bázi HPMA kombinujícího účinek léčiv DOX a DEX.

Poděkování:

Tato práce byla podporována grantem Grantové agentury Akademie věd České republiky (IAA400500806).

Literatura:

1. J.-G. Shiah, Y. Sun, P. Kopeckova, C. M. Peterson, R.C. Straight, J. Kopecek, J. Controlled Release 74 (2001) 249-253.
2. M.J. Vicent, F. Greco, R.I. Nicholson, A. Paul, P.C. Griffiths, R. Duncan, Angewandte Chemie - International Edition 44 (2005) 4061-4066.
3. T. Etrych, P. Chytil, M. Jelínková, B. Říhová, K. Ulbrich, Macromolecular Bioscience 2 (2002) 43-52.

L-09

VYUŽITÍ COILED COIL PEPTIDŮ PRO VAZBU BIOLOGICKY AKTIVNÍCH PROTEINŮ NA POLYMERNÍ LÉČIVA

M. Pechar^a, R. Pola^a, K. Ulbrich^a, L. Bednárová^b, P. Maloň^b, I. Siegllová^c, M. Fábry^c

^a*Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*

(pechar@imc.cas.cz)

^b*Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6*

^c*Ústav molekulární genetiky, AV ČR, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6*

Hybridní kopolymery kombinující vlastnosti syntetických a přírodních makromolekul patří mezi materiály, které jsou velmi atraktivní zejména pro různé biolékařské aplikace. Připojení biologicky aktivního proteinu (protilátky či jejího fragmentu, enzymu, apod.) k syntetickému hydrofilnímu polymernímu nosiči biologicky aktivních molekul skýtá řadu výhod. Zpravidla zlepšuje farmakokinetiku proteinu, prodlužuje dobu cirkulace v krvi, potlačuje nežádoucí imunogenicitu, zpomaluje proteolytickou degradaci nebo zvyšuje akumulaci polymerního léčiva v nádorové tkáni. Bohužel, kovalentní vazba bílkovin na polymery je většinou málo selektivní (dochází k reakci na více funkčních skupinách proteinu), což vede ke špatně definovaným směsím produktů s různou mírou biologické aktivity. Přesně definovaná struktura konjugátu je vysoce žádoucí jak pro zachování maximální biologické aktivity produktu, tak i z hlediska případného schvalování nového léčiva pro klinické použití. Možným řešením je nekovalentní, leč zcela specifická vazba, založená na interakci dvou peptidů či proteinů. V této práci jsme využili „coiled coil“ strukturního motivu jako univerzální spojky pro vazbu biologicky aktivních proteinů na polymerní nosiče.

Za tímto účelem jsme navrhli, připravili a charakterizovali peptidy složené z 21 nebo 28 aminokyselin, které ve vodném roztoku vytvářejí „coiled coil“ heterodimery složené ze dvou antiparalelních α -helixů. Pomocí cirkulárního dichroismu (CD) jsme ukázali, že zatímco jednotlivé peptidy zaujímají konformaci náhodného klubka, CD spektra jejich ekvimolární směsi odpovídají „coiled coil“ uspořádání. Studované peptidy obsahují tři nebo čtyři opakující se heptády VAALEKE (peptid E) a VAALKEK (peptid K). Na *N*-konec peptidu byla navázána 5-azidopentanová kyselina přes krátkou poly(ethylenglykolovou) spojku. Koncová azidová skupina byla úspěšně využita pro vazbu peptidu E k syntetickému kopolymeru nesoucímu propargylové skupiny pomocí tzv. „click“ chemie. Rekombinantní DNA

technologii připravený scFv fragment protilátky nesoucí druhou „komplementární“ „coiled coil“ peptidovou sekvenci byl takto nekovalentně, leč zcela definovaně, navázán ke kopolymeru za vzniku „coiled coil“ heterodimerů. Tento postup představuje zcela nový a nedestruktivní způsob přípravy polymerních konjugátů s biologicky aktivními proteiny.

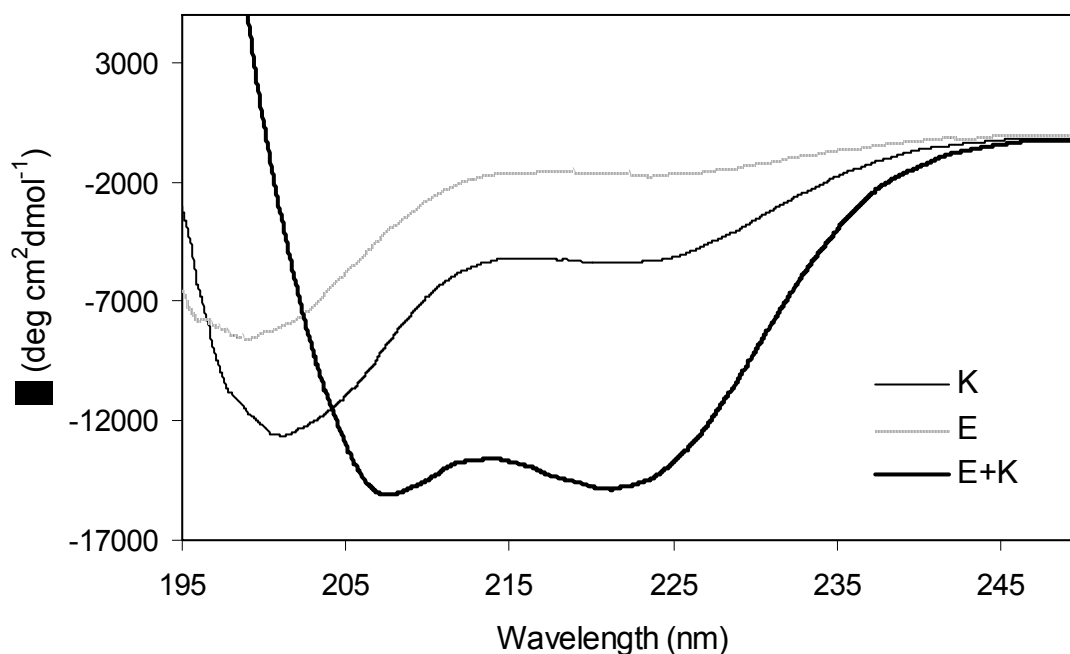


Fig. 1 CD spektra peptidů E, K a jejich ekvimolární směsi při koncentraci 0.2 g/L ve fosfátovém pufru při pH 7.4. Minimum při 222 nm ukazuje na vznik α -helixu. Poměr molárních elipticit $\Theta_{222}/\Theta_{208}$ blízky jedné je typický pro „coiled coil“ uspořádání.

Práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky, grant 203/08/0543 a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, grant IM4635608802.

L-10

PHYSICO-CHEMICAL SURFACE PROPERTIES OF POLYMERIC MICROCAPSULES FOR PANCREATIC ISLETS ENCAPSULATION

D. Mocinecová^a, G. Kolláriková^a, I. Lacík^{a,*}, D. Chorvát Jr.^{a,b}, Š. Šutý^c, D. Dvoranová^d

^a*Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41
Bratislava 45, Slovak Republic*

^b*International Laser Centre, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovak Republic*

^c*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Dept. of Chem.
Technology of Wood, Pulp and Paper, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic*

^d*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Dept. of
Physical Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic*

(dusana.mocinecova@savba.sk, igor.lacik@savba.sk)

Diabetes is a hormone deficiency disease, characterized by hyperglycemia, as a consequence of population aging, diet, obesity, decreased physical activity, stress and other factors. It is currently considered as an epidemic disease, with estimation more than 350 millions patients worldwide in the year 2030. In type 1 diabetes, the pancreas does not produce insuline and the blood glucose cannot enter to the cells to be used for energy. In type 2 diabetes, either the pancreas does not produce sufficient amount of insuline, or the body is not able to use it correctly. There are several ways in diabetes treatment. One possibility is encapsulated pancreatic islets transplantation, which can continuously regulate the blood glucose levels in a diabetic recipient and has the potential to restore glucose homeostasis in the host without systematic immunosuppression.

Surface properties (elemental and molecular composition; functional groups; charge type and charge density; topography; roughness; presence of defects) of polymeric microcapsules seem to play an essential role in regard to their *in vivo* performance and can be investigated by various methods (XPS; ATR-FTIR; microFTIR; ToF-SIMS; zeta potencial; polyelectrolytic titration; AFM; CLSM; and others).² These properties influence the key characteristics of microcapsules represented by biocompatibility, stability and membrane transport properties.

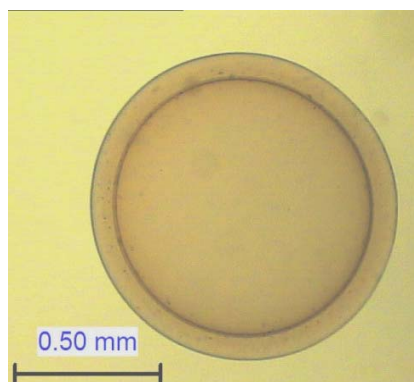


Figure 1: Optical microscopy image of PMCG microcapsule.

In this contribution we will discuss the determination of various surface properties of microcapsules (Figure 1) known under the name „PMCG“ following the abbreviation of used polycation (poly(methylene-co-guanidine)hydrochlorid). This type of microcapsules represents a multilayer system, which is based on polyelectrolyte complexation between polyanion (sodium alginate and cellulose sulfate) and polycation PMCG solution. PMCG microcapsules have been currently testing in the pre-clinical trials in non-human primates.

We will present the data from the molecular composition study using FTIR (ATR-FTIR and microFTIR modes) to obtain information about the components presented at the surface of a microcapsule.² We will report about the determination of charge type and charge density by polyelectrolyte titration technique. Knowledge about the surface charge type in this case is very important because remaining positive charge may initiate the inflammantory reactions in the host organism. Such data have been shown to be predictive for the interactions of a biomaterial with the surrounding tissue. The investigation of surface roughness and topography by AFM (depending on the use of some type of detergent by microcapsules preparation) will also be discussed. AFM measurements can be used to define the optimum preparation conditions to minimize the surface inhomogeneities introduced by the microencapsulation process. The AFM data will be corelated with visualisation of penetration of the polyanionic drops into the polycation solution and microcapsule shape recovery using the high-speed camera.

This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic under the Grant VEGA No. 2/0152/10, The Chicago Diabetes Project, an international effort for a functional cure for diabetes, and by the Slovak Research and Development Agency under contract No. APVV-51-033205.

L-11

PROPAGATION KINETICS FOR FREE RADICAL POLYMERIZATION OF *N*-VINYLPIRROLIDONE IN AQUEOUS AND ORGANIC SOLUTIONS

L. Učňová,^a I. Lacík,^{a*} D. Chorvát Jr.^{a,b}

^a *Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41*

Bratislava 45, Slovak Republic

e-mail: lucia.ucnova@savba.sk, igor.lacik@savba.sk

^b *International Laser Centre, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4, Slovak Republic*

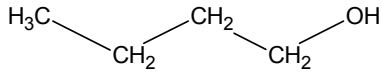
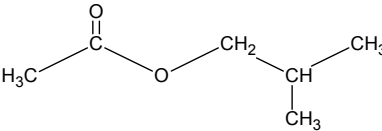
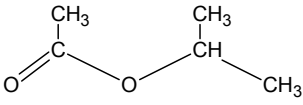
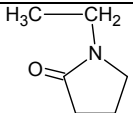
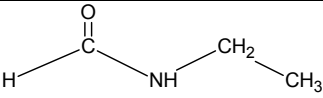
Industrial polymers are primarily prepared by free radical polymerization. The availability of accurate propagation rate coefficients is necessary in order to understand the polymerization process with respect to both mechanism and kinetics of polymerization. The rate coefficients are used to simulate the polymerization process as well as the molecular weight distribution of the final polymer products. The propagation rate coefficient, k_p , is the most important one, which knowledge leads to understanding of the propagation kinetics and helps to derive other rate coefficients from the coupled parameters (termination and transfer). The situation associated with the lack of information about accurate rate coefficients for free radical polymerization has been improved after employing the pulsed-laser-assisted techniques [1]. Benchmark k_p values were obtained by applying the IUPAC recommended method for k_p determination, PLP-SEC (pulsed laser polymerizations associated with size exclusion chromatography) [2].

Recently, this technique has been used for determination of k_p of water-soluble monomers in aqueous solution. Water is a specific solvent which exhibits different types of strong interactions. Hydrogen bonding, electrostatic, dipole and hydrophobic interactions need to be considered in describing the kinetics and mechanism of polymerization in the aqueous phase. Methacrylic acid (MAA) [3, 4] and *N*-vinyl pyrrolidone (NVP) [5] have been identified as model monomers for studies into the propagation kinetics in the aqueous phase.

This contribution will focus on *N*-vinylpyrrolidone (NVP). NVP and p(NVP) are due to their chemical character soluble in water as well as in all conventional solvents. This feature can be used to compare the solvent effects reflected in the k_p dependence on monomer concentration (solvent effects) in aqueous phase vs. organic solutions with different chemical character: butanol (BuOH), butylacetate (BuAc), *N*-ethylpyrrolidone (NEP), *N*-ethylformamide (NEF)

and isopropylacetate (iPAc). Characteristics of used organic solvents in terms of their interactions are summarized in Tab. 1 .

Tab. 1 Structure and basic characteristics of used solvents in term of interactions

solvent		formula	interactions
butanol	BuOH		polar, protic
butylacetate	BuAc		polar, aprotic, precipitant for poly(NVP)
isopropylacetate	iPAc		nonpolar, aprotic, precipitant for poly(NVP)
<i>N</i> -ethylpyrrolidone	NEP		polar, aprotic + dipolar interactions
<i>N</i> -ethylformamide	NEF		polar, protic + dipolar interactions

The significant effect of monomer concentration on k_p values was observed only for polymerizations carried out in BuOH solutions due to the presence of the hydrogen bonding interactions. However, the solvent effect in BuOH (a decrease between polymerization in dilute and bulk systems) is about 10-times lower than in case of water used as a solvent. For other organic solvents, the k_p stays approximately constant in the entire monomer concentration range. The Arrhenius parameters determined as a function of monomer concentration for different solvents enable us to discuss the effect of interactions of used solvents on the obtained k_p values.

In addition, aqueous phase polymerizations of NVP in the presence of salt were carried out to demonstrate the effect of ionic strength on k_p values.

This work was supported by Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic under the contract No. 2/0152/10 and by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-51-037905 and BASF AG Ludwigshafen.

- [1] Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254
- [2] Olaj, O.F.; Schnöll-Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1689–1702
- [3] Beuermann S., Buback M., Hesse P., Kukučkova S., Lacík I. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 23-32
- [4] Lacík I., Učňová L., Kukučková S., Buback M., Hesse P., Beuermann S. *Macromolecules* **2009**, *42* (20), 7753-7761
- [5] M. Stach, I. Lacík, D. Chorvát, Jr., M. Buback, P. Hesse, R.A. Hutchinson, L. Tang *Macromolecules*, **2008**, *41* (14), 5174–5185

L-12

EXTERNAL AND INTERNAL GELLING METHOD FOR PREPARATION OF PLANAR ALGINATE HYDROGELS

E. Papajová^a, M. Danko^a, D. Chorvát Jr.^{a,b}, Z. Kroneková^a, I. Lacík^a

^a*Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovak Republic*

^b*International Laser Centre, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4, Slovak Republic*
e-mail: eva.papajova@savba.sk, igor.lacik@savba.sk

Sodium alginate (SA) is a linear polysaccharide extracted from brown algae or bacteria. SA is composed of mannuronic (M) and guluronic (G) monomeric units arranged in homopolymer blocks or blocks of alternating M and G units. The structure of SA depends on the type of source and tissue, age and growth conditions.

Three-dimensional hydrogel networks are formed from SA in the presence of divalent cations (e.g. Ca^{2+} or Ba^{2+}) [1]. The mild conditions of gelling process are advantageous for using SA hydrogels in the biology-oriented applications. Although vast information about the SA hydrogel formation for various applications exists, a further work is needed toward the flexibility in shape variability (beads, thin layers, thicker slabs, fibres, rods etc).

Nowadays, two basic principles are known for SA hydrogel preparation, i.e. internal [2] and external [1] gelling methods. Internal gelation is based on dissolving of CaCO_3 particles (as a source of Ca^{2+} ions) dispersed in SA solution upon lowering the pH value. This type of gelation is most often used for preparation of SA hydrogels of planar, cylindrical and spherical geometries. An external gelling is based on diffusion of dissociated divalent cations from external environment into the SA solution. The gelling process begins immediately after the mutual exposure of these two phases. In this case, a bead is the most typical geometry. The external gelling is not common for formation of SA hydrogels of planar geometry due to the fact that fast exposure of SA solution by solution of divalent cations results in an uncontrolled shape distortion.

This contribution deals with preparation of planar hydrogels by external gelling method. The external gelling in formation of planar SA hydrogels introduces advantages over the internal gelling process represented by physiological pH and the absence of CaCO_3 particles not always completely disappearing after the gelling. The main idea of planar hydrogel

preparation is in a controlled (low) rate of the SA exposure to divalent cations, which avoids shape deformation during the gelling process. This was achieved by spraying the solution of gelling cations onto the SA solution in a mold of required geometry. To our best knowledge, such a control over the SA exposure to gelling cations was used only for preparation of a few micrometers thin SA layers [3], while in our case thicker slabs of controlled thickness (hundreds of micrometers to a few millimeters) is made that allows for a safe immobilization of proteins or living cells in a desired planar shape.

The effect of following parameters on SA hydrogel properties was investigated: SA composition, molecular weight and concentration, CaCl₂ concentration and flow rate, time of exposure, the presence of small electrolyte (NaCl) in solutions. Prepared SA hydrogels were analyzed in terms of mechanical properties by deformation in compression, dimensional stability, optical properties, permeability and spatial distribution of SA. The properties of SA hydrogels prepared by external gelling are comparable with the properties of internally gelled SA hydrogels. Interestingly, the externally gelled SA hydrogels exhibit significantly lower syneresis. Overall these results demonstrate that this newly developed methodology provides the externally gelled SA hydrogels suitable for immobilization of biological species, which in some applications may be considered to replace the internally gelled SA hydrogels.

Acknowledgement. This work has been supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic under the Grant VEGA No. 2/0152/10, by the 6FP of the EU, IP-031867, P. Cezanne and by the Slovak Research and Development Agency under the contract No APVV-51-033205.

References

- [1] Mørch Y.A., Donati I., Strand B.L., Skjåk-Bræk G. *Biomacromolecules* 8:2809–2814, 2007
- [2] Draget K.I., Østgaard K., Smidsrød O. *Carbohydr. Polym.* 14:159-178, 1990
- [3] Cathell M.D., Schauer C.L. *Biomacromolecules* 8:33–41, 2007

L-13

FUNCTIONALIZATION OF ELECTROCONDUCTIVE SURFACES BY ELECTROGRAFTING METHOD

M. Stach^a, Z. Kroneková^a, P. Kasák^a, J. Kollár^a, M. Pentrák^b, M. Mičušík^a, D. Chorvát Jr.^{a,c},
T. S. Nunney^d and I. Lacík^a

^a*Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovak Republic, (marek.stach@savba.sk, <http://www.polymer.sav.sk/en/dspb/index.html>)*

^b*Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovak Republic*

^c*International Laser Centre, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4, Slovak Republic*

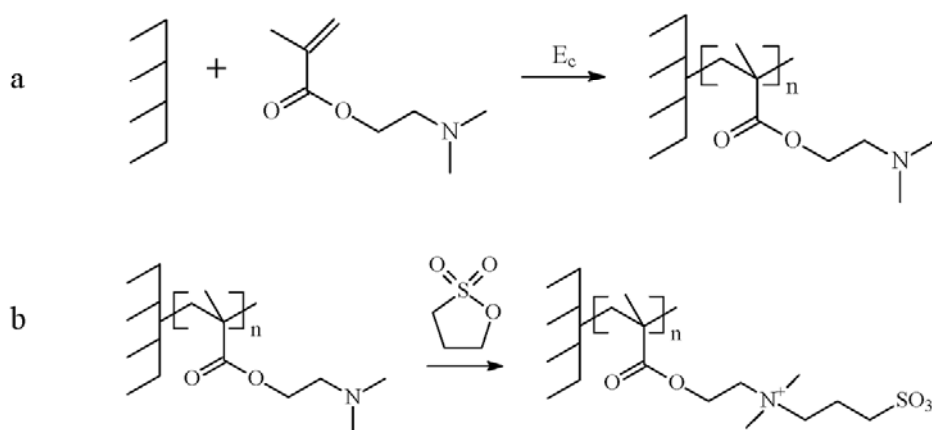
^d*Thermo Fisher Scientific, The Birches Industrial Estate, Imberhorne Lane, East Grinstead, RH19 1UB United Kingdom*

The cathodic electropolymerization of different acrylic monomers allows for grafting of thin polymer films onto conducting substrates. This opens the possibility for immobilization of various types of polymers on the surfaces.

Electrografting is a relatively new and powerful technique used for modification of electroconductive surfaces with organic material.¹ Electrografting is an electro- initiated process which requires a charged electrode.^{2,3} It is based on direct initiation via electron transfer to a monomer which forms a radical anion.⁴ The cathodic electrografting of different monomers, for example various methacrylates and acrylates, allows for formation of thin polymer films, which are generally insulating, highly adherent and optically transparent. The unique feature of this technique is in controlling the density, polymer chain length and, by selection of monomers, chemical character of the polymer layer attached to a surface. A very stable polymer/metal interface produced by the cathodic electrografting is due to formation of metal-carbon chemical bonds.² The immobilization of (meth)acrylic monomers allows for special properties to be imparted to the surface depending on the ester substituent. Electrografting is thus very suitable for covalent attachment of various polymers onto the electroconductive surfaces. They can exhibit required properties without or after the appropriate chemical modification. The substrates modified by electrografted polymer films find applications in corrosion protection, surface functionalization and anti-bacterial and non-fouling properties.

Electrografting of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) onto electro- conductive surface

and subsequent modification to *N*-(3-sulfopropyl)-*N*-(methacryloxyethyl)-*N,N*-dimethyl ammonium betaine (poly(SBDMA)) (Scheme 1) leads to the zwitterionic groups known for their non-biofouling properties.⁵ The electrografting of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate was performed in three cycles and thin polymer films were formed on electroconductive surfaces (stainless steel and gold). Poly(SBDMA) films were characterized by infrared spectroscopy in reflectance mode to verify the presence and modification of films, which was further confirmed by XPS experiments by detection of N⁺ on the surface of the film. *In vitro* tests with adhesion of RAT-2 fibroblast cells onto surface and non-specific protein binding with fluorescently labelled proteins analyzed by confocal laser scanning microscopy confirmed the reduced biofouling of the formed sulfobetaine layers.



Scheme 1: (a) Electrografting of poly(DMAEMA) onto electroconductive surface and (b) modification to (poly(SBDMA))

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. RPEU-0007-06 and by Sixth Framework Program of the EU, IP-031867, P. Cézanne.

References

- ¹ S. Gabriel, R. Jérôme, C. Jérôme, *Prog Polym Sci* 35 (2010) 113.
- ² C. Bureau, D. P. Chong, G. Lécayon, J. Delhalle, *J Electron Spectrosc* 83 (1997) 227.
- ³ J. Tanguy, G. Deniau, G. Zalczer, G. Lécayon, *J Electroanal Chem* 417 (1996) 175.
- ⁴ S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel, *ChemPhysChem* 5 (2004) 1468.
- ⁵ C. R. Emmenegger, E. Brynda, T. Riedel, Z. Sedlakova, M. Houska, A. B. Alles, *Langmuir* 11 (2009) 6328.

VYUŽITIE POLYPROPYLENU MODIFIKOVANÉHO DIELEKTRICKÝM POVRCHOVÝM KOPLANÁRNYM BARIÉROVÝM VÝBOJOM

M. Števiar, I. Novák, A. Popelka, A. Kleinová

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava; Slovak Republic,

E-mail: upolstev@savba.sk

Nízke hodnoty povrchovej energie a zlé adhézne vlastnosti iPP môžu byť významne zvýšené použitím rozličných metód povrchovej úpravy. Vyššia povrchová energia je nevyhnutná pre techniky ako je lepenie alebo potláčanie. Jednou z najvýznamnejších metód na zvýšenie povrchovej energie je modifikácia daného povrchu plazmovým výbojom [1,2,3].

Povrch izotaktického polypropylénu (iPP) bol modifikovaný pomocou dielektrického povrchového koplanárneho bariérového výboja (DSCBD) [4]. Zistil sa významný vzrast polarizácie plazmou modifikovaného polyméru, ako aj plazmou modifikovaného a následne očkovaného polyméru, pričom pôsobením plazmového výboja sa na povrchu polyméru vytvorila vrstva zložená z polárnych kyslíkatých zlúčenín [5,6]. Stabilita tejto vrstvy bola podrobená účinku zmesi metylalkoholu a vody, pričom sa zaznamenal pokles povrchovej energie, najmä v dôsledku zníženia jej polárnej zložky. Očkovanie iPP malo za následok zvýšenie stability povrchovej úpravy oboch polymérov.

Vyhodnotením výsledkov z experimentálnych meraní týkajúcich sa zvýšenia pevnosti adhézných spojov v odlupovaní iPP ku polárnejšiemu materiálu, resp. polyakrylátu sa potvrdil fakt, že modifikácia plazmou pozitívne vplyva na hodnoty odlupovacej sily bez ovplyvnenia mechanických vlastností polymérov.

Bolo dokázané, že účinkom plazmy dochádza k významným fyzikálnym a morfológickým zmenám modifikovaných povrchových vrstiev iPP. Tieto zmeny zahŕňajú zvýšenie drsnosti povrchu, čo sa prejavilo pri vyhodnení modifikovaných polymérnych povrchov skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) a mikroskopiou atómových síl (AFM). Skúmanie chemických zmien iPP potvrdilo predpoklad, že vplyvom plazmy nedochádza len k fyzikálno - morfológickým zmenám v dôsledku deštrukcie polymérnych reťazcov v povrchových vrstvách, ale aj k zmene chemického zloženia povrchovej vrstvy v dôsledku prebiehajúcich oxidačných procesov.

Meraniami pomocou elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR) bol v plazmou modifikovaných vzorkách potvrdený vznik – v prvom kroku – alkylových radikálov. Pri pôsobení plazmového výboja uskutočneného za prítomnosti kyslíka, PP radikály prechádzali na peroxylové radikály. Z nich sa prenosom H tvoria reaktívne medzi produkty – najmä hydroperoxydy. Tieto pôsobením žiarenia, resp. zvýšenej teploty prechádzajú na stabilnejšie oxidačné produkty – karbonyly, karboxylové kyseliny, estery a pod.

Chemické zmeny plazmou modifikovaného iPP boli okrem infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR ATR) detegované aj citlivejšou röntgenovou fotoelektrónovou spektroskopiou (XPS), kde sa z atomárneho hľadiska dekonvolúciou XPS spektier potvrdila prítomnosť novovytvorených funkčných skupín prislúchajúcich použitému plazmovému plynu a očkovacej látke.

Podakovanie: Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre VEGA (projekt č.2/0063/09) a za financovanie APVV projektu pod č. APVV-0478-07.

Literatúra:

- [1] N. Y. Cui, N. M. D. Brown, Appl. Surf. Sci. 38 (2002) 189.
- [2] S. M. Mirabedini, H. Rahimi, S. Hamedifar, S. M. Mohseni, Intern. J. Adhes. Adhesives 24 (2004) 163.
- [3] I. Novák, I. Chodák, Angew. Makromol. Chem. 260 (1998) 47.
- [4] Ráhel J, Šimor M, Černák M, Štefečka M, Imahori Z, Kando M. Surf. Coat. Technol. 169-170 (2003) 604.
- [5] B. Bae, B. H. Chun, D. Kim, Polymer 42 (2001) 7879.
- [6] L. A. O'Hare, S. Leadley, B. Parbhoo, Surf. Interface Anal. 33 (2002) 335.

L-15

SURFACE AND ADHESIVE PROPERTIES OF ANTIBACTERIAL MEDICAL- GRADE PVC MODIFIED BY BARRIER DISCHARGE PLASMA

I. Novák^a, M. Lehocký^b, A. Asadinezhad^b, I. Chodák^a, M. Špírková^c, A. Popelka^a, M. Števiar^a

^a *Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia*

^b *Polymer Centre, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, T.G.M Sq. 275, 762 72 Zlín, Czech Republic*

^c *Institute of Macromolecular Chemistry Academy of Sciences of the Czech Republic, v. v. i, Heyrovského nám. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic*

Abstract

Medical-grade polyvinyl chloride was modified through a novel physicochemical approach (1). An initial surface activation was performed using diffuse coplanar surface barrier discharge plasma in air at ambient temperature and pressure. Then, radical graft copolymerization of acrylic acid through grafting-from pathway was directed to render a well-defined brush of high density, and finally chitosan monolayer and chitosan/pectin alternating multilayer were bound onto the functionalized surfaces. Surface characteristics were systematically investigated using several probe techniques. In vitro bacterial adhesion and biofilm formation assays indicated incapability of single chitosan layer in hindering the adhesion of *Staphylococcus aureus* bacterial strain, while up to 30% reduction was achieved by chitosan/pectin layered assembly. On the other hand, chitosan and chitosan/pectin multilayer could retard *Escherichia coli* adhesion by 50% and 20%, respectively. Furthermore, plasma treated and graft copolymerized samples were also found effective to diminish the adherence degree of *Escherichia coli*.

References

[1] Speranza, G.; Gottardi, G.; Pederzoli, C.; Lunelli, L.; Canteri, R.; Pasquardini, L.; Carli, E.; Lui, A.; Maniglio, D.; Brugnara, M.; Anderle, M. *Biomaterials* 25 (2004) 2029.

L-16

AMFIFILNÉ KOPOLYMÉRY Z ALIFATICKÝCH A AROMATICKÝCH 2- OXAZOLÍNŮV – PRÍPRAVA, VLASTNOSTI A BIOAPLIKÁCIE

J. Kronek^a, N. Petrenčíková^a, A. Kleinová^a, J. Lustoň^a, Z. Kroneková^a, E. Paulovičová^b,
P. Farkaš^b

^aÚstav polymérov, Centrum excelentnosti GLYCOMED, Slovenská akadémia vied, Dúbravská
cesta 9, 84236 Bratislava, Slovenská republika, upolkron@savba.sk

^bChemický ústav, Centrum excelentnosti GLYCOMED, Slovenská akadémia vied, Dúbravská
cesta 9, 84104 Bratislava, Slovenská republika

Polyméry na báze 2-oxazolínov možno pripraviť kationovou polymerizáciou prebiehajúcou živým mechanizmom s použitím rôznych elektrofilných iniciátorov, napríklad alkyl halogenidov, esterov sulfónových kyselín, silných minerálnych kyselín a pod. [1]. Patria medzi materiály s vysokou biokompatibilitou a majú využitie v biomedicínskych aplikáciách, ako napríklad v transporte a uvoľňovaní liečiv, génovom inžinierstve, membránových technológiách alebo v biokatalýze [2].

V niektorých bioaplikáciách sa vyžadujú amfifilné vlastnosti navrhovaných polymérov, ktoré sa využijú pri tvorbe micelárnych častíc [3]. Príkladom je využitie blokových kopolymérov obsahujúcich 2-oxazolínové a laktidové segmenty na kontrolovaný transport a uvoľňovanie liečiv [4]. Do tejto skupiny patria aj polyméry s termosenzitívnymi vlastnosťami. Druhá skupina polymérov s potenciálnym využitím v biomedicínskych vedách obsahuje funkčné skupiny schopné biokonjugácie s rôznymi biosubstanciami. Ako príklad možno uviesť bielkoviny, sacharidy a polysacharidy, plazmidy a pod.

Cieľom našej práce bola príprava amfifilných kopolymérov obsahujúce polárne a nepolárne segmenty využitím alifatických a aromatických 2-oxazolínov obsahujúcich voľné funkčné skupiny (Schéma 1)

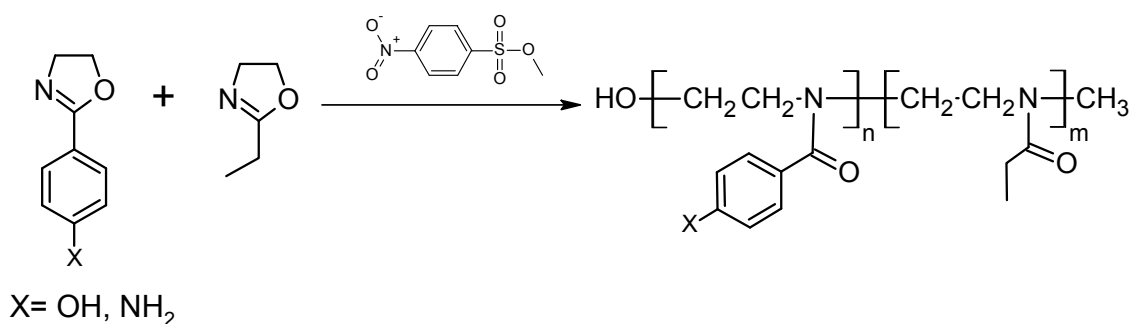
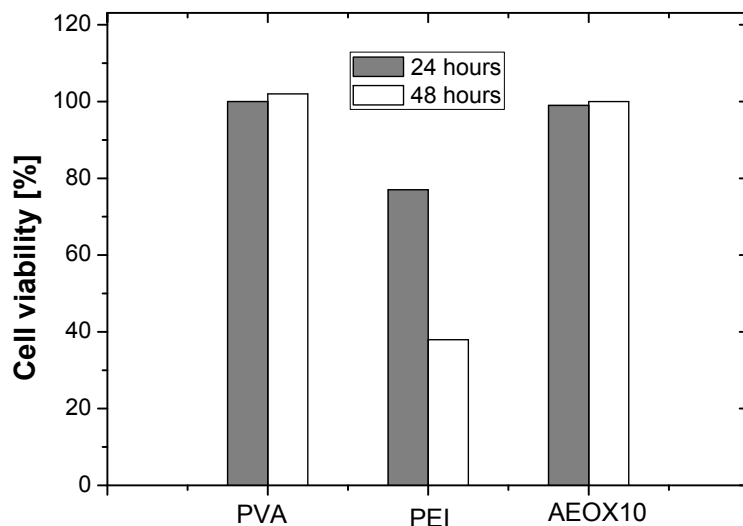


Schéma 1. Príprava štatistických kopolymérov z alifatického a aromatického 2-oxazolínu.

Všetky kopolymerizácie sa robili v bloku alebo v roztokoch N,N-dimetylacetamidu. Doba polymerizácie bola závislá od použitých monomérov a použitého média. Štruktúra a zloženie pripravených kopolymérov sa zistilo pomocou NMR a FTIR spektroskopie.

Pripravené kopolyméry predstavujú termosenzitívne materiály s možnosťou nastavenia teploty fázového prechodu (LCST). LCST je možné ovplyvniť výberom monoméru, zložením kopolyméru alebo pridaním aditív. Polyméry s termosenzitívnymi vlastnosťami možno využiť v cielelom uvoľňovaní liečiv, v katalýze alebo v riadenej adhézii (zmena povrchových vlastností zmenou teploty).

Ďalšími dôležitými charakteristikami pripravených kopolymérov sú ich cytotoxicita a imunologické vlastnosti. Za týmto účelom bol kopolymér **AEOX10** obsahujúci 10 mol. % 2-(4-aminofenylvej) skupiny testovaný štandardnou MTT metódou a taktiež sledovaný vplyv uvedeného polyméru na činnosť buniek imunitného systému. Zistilo sa, že ani koncentrácia 5 mg/ml, ktorá vysoko prevyšuje dávky používané vo farmakológii, neovplyvnila proliferáciu a rast buniek. To značí, že boli zistené takmer 100 % hodnoty prežívania buniek fibroblastov RAT-2 v porovnaní s kontrolou (Obr.1).



Obr.1. Hodnoty viability buniek Fibroblastov RAT-2 zistené pomocou MTT testu pre kopolymér **AEOX10** (koncentrácia v DMEM médiu bola 0.5 mg/ml), pričom PVA bol použitý ako pozitívna kontrola a PEI ako negatívna kontrola.

Taktiež sa zistil štatisticky zanedbateľný vplyv testovaného kopolyméru na metabolickú a fagocytárnu aktivitu makrofágov, ktoré predstavujú reprezentantov slizničného imunitného systému. Kopolyméry obsahujúce aminoskupinu boli následne použité na prípravu biokonjugátov obsahujúcich proteín (BSA) a polysacharid (dLPS).

Autori oceňujú finančnú podporu Slovenskej grantovej agentúre MŠ (VEGA 2/0157/09). Termosenzitivne vlastnosti boli merané Dr. A. Kowalczyk z Cetra pre polymérne a uhľikové materiály PAV v Zabrze, Poľsko. Spolupráca s poľským partnerom bola podporená projektom bilaterálnej spolupráce APVV-SK-PL-002909.

Použitá literatúra:

1. Aoi K, Okada M. Polymerization of oxazolines. Prog Polym Sci 1996; 21:151-208.
2. Adams N, Schubert US. Poly(2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts. Adv Drug Deliv Rev 2007; 59:1504-20.
3. Rossler A, Vandermeulen WM, Klok HA. Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. Adv Drug Deliv Rev 2001; 53:95-108.
4. Wang CH, Fan KR, Hsiue GH. Enzymatic degradation of PLLA-PEOz-PLLA triblock copolymers. Biomaterials 2005; 26: 2803-11.

STUDIUM ROZTOKŮ TERMORESPONZIVNÍCH KOPOLYMERŮ POLY(*N*-ISOPROPYLMETHAKRYLAMID – AKRYLAMID) POMOCÍ NMR SPEKTROSKOPIE A DYNAMICKÉ KALORIMETRIE

Jiří Spěvák^a, Julie Šťastná^b, Lenka Hanyková^b, Hana Kouřilová^b

^aÚstav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., 162 06 Praha 6, ČR; spevacek@imc.cas.cz

^bMatematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, ČR

Některé polymery, včetně poly(*N*-isopropylmethakrylamidu) (PIPMAM), vykazují ve vodných roztocích dolní kritickou rozpouštěcí teplotu (LCST), tj jsou rozpustné při nižších teplotách, ale zahřátí nad LCST vede k fázové separaci. Na molekulární úrovni je fázová separace makroskopickým projevem přechodu klubko-globule, po němž následuje další agregace vedoucí ke vzniku tzv. mesoglobulí. V této práci jsme ke studiu fázové separace v roztocích statistických kopolymerů poly(*N*-isopropylmethakrylamid – akrylamid) [P(IPMAM/AAM)] využili ¹H NMR spektroskopii v kombinaci s dynamickou kalorimetrií (DSC).

Studovány byly roztoky v D₂O, a ve směsných rozpouštědlech D₂O/etanol a D₂O/aceton. U kopolymerů, kde obsah AAM jednotek nepřevyšoval 16 mol%, vedla fázová separace a tvorba mesoglobulí k markantnímu snížení pohyblivosti většiny IPMAM jednotek a to do té míry, že odpovídající NMR signály unikaly detekci v NMR spektrech vysokého rozlišení [1]. Rostoucí obsah hydrofilních AAM-jednotek v kopolymeru posouvá přechod směrem do vyšších teplot, rozšiřuje jej a redukuje maximální hodnotu podílu IPMAM jednotek se sníženou pohyblivostí. U roztoků ve směsích D₂O/etanol byl ve srovnání s D₂O roztokem v některých případech pozorován i posun přechodu do nižších teplot, způsobený tzv. kononsolvencí. Na rozdíl od IPMAM-jednotek jsou prakticky všechny AAM-jednotky přímo detegovány v NMR spektrech studovaných systémů i při teplotách nad fázovým přechodem. Tyto výsledky ukazují, že v kopolymerních mesoglobulích existují oblasti s hydratovanými, a tudíž pohyblivými AAM-sekvencemi a sousedními IPMAM-sekvencemi, zatímco většina IPMAM-sekvencí je dehydratovaná a jejich pohyblivost je podstatně snížena. V souladu s těmito výsledky jsou i výsledky DSC měření, ze kterých vyplývá, že hodnoty změny entalpie a entropie související s fázovým přechodem (vztažené na 1 g kopolymeru) poměrně rychle klesají s rostoucím obsahem AAM-jednotek v kopolymeru. Z teplotních závislostí NMR relaxačních dob (spin-

mřížkové relaxační doby T_1 a spin-spinové relaxační doby T_2) vody (molekuly HDO) v D_2O roztocích P(IPMAm/AAm) (99/1) a PIPMAm vyplývá, že část molekul vody je vázána v mesoglobulích. Množství vázané vody je přitom větší u mesoglobulí tvořených kopolymerními řetězci. Ve srovnání s mesoglobulemi homopolymeru PIPMAm jsou kopolymerní mesoglobule zřejmě více pórovité a méně kompaktní.

Poděkování: Autoři děkují za podporu GA ČR (projekt 202/09/1281) a MŠMT ČR (projekt SVV-2010-261305).

[1] H. Kouřilová, J. Šťastná, L. Hanyková, Z. Sedláková, J. Spěváček, *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 1299.

L-18

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ NA BÁZI VYSOCE VĚTVENÉHO POLYIMIDU KOMBINOVANÉHO S OXIDEM KŘEMIČITÝM

E. Minko^a, P. Sysel^a, M. Hauf^a, O. Vopička^b, V. Hynek^b, K. Friess^b, M. Šípek^b

^a*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav polymerů, 166 28 Praha 6,
Česká republika (Evgenia.Minko@vscht.cz)*

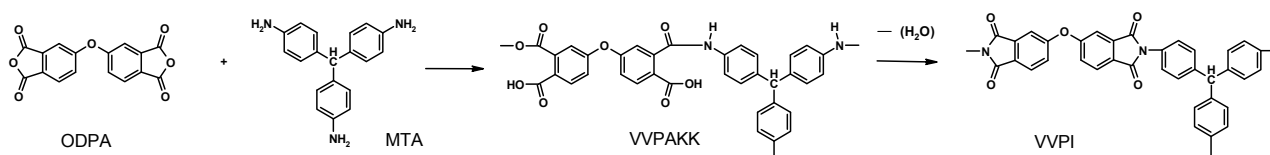
^b*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav fyzikální chemie, 166 28 Praha 6,
Česká republika*

Polyimidy jsou polymery s řadou mimořádných užitných vlastností. Zachovávají si mechanickou, chemickou a dielektrickou stabilitu v širokém teplotním rozmezí, přibližně -150 až 200 °C. Nacházejí uplatnění zejména v (mikro)elektronice, leteckém průmyslu, výzkumu kosmu a v poslední době i jako polymerní membrány pro separační procesy [1].

Vysoce větvené polyimidy (VVPI) teoreticky nabízejí spojení všestranné odolnosti polyimidů s vlastnostmi vysoce větvených polymerů daných jejich jedinečnou strukturou. Uspořádání řetězců vytváří, podle výsledků počítačových simulací, předpoklad pro vznik otevřených a přístupných kavit velikosti desetin nanometru. Jejich přítomnost by ovlivnila volný objem a tudíž i vlastnosti na něm závislé, např. (mimo jiné) transport plynů skrze membrány na bázi těchto polyimidů [2].

Poměrně progresivní, často i neočekávané vlastnosti může finální polymerní materiál získat v případě, že k polymerní matici přidán anorganický podíl ve formě aditiva o rozměrech v řádu nanometrů [3]. Jedním z takových materiálů, který je bezproblémově a levně k dispozici, je oxid křemičitý (SiO₂). Jedná se o látku s vysokou termickou odolností, nízkým koeficientem teplotní roztažnosti a zanedbatelnou sorpcí vody.

Jako vstupní komponenty byly pro přípravu prekurzoru VVPI – vysoce větvené polyamidkarboxylové kyseliny (VVPACK) – použity dianhydrid 4,4'-oxydi(ftalanhydrid) (ODPA) a triamin 4,4',4''-triaminotrifenylnmethan (MTA). Monomery pro přípravu polyimidové složky byly použity v molárním poměru 1 : 1 takže konečný produkt byl terminován aminoskupinami (obr. 1) [4,5].



Obr. 1. Příprava vysoce větveného polyimidu

Jako modifikační složka byly použity komerčně dostupné typy SiO₂ (mesoporezní a SiO₂ s velikostí částic 5 – 15 nm). Anorganická fáze byla přidávána ve stádiu rozpouštění monomerů nebo k již připravenému prekurzoru. Byly připraveny materiály s obsahem SiO₂ až 15 hm%.

U připravených materiálů byla sledovaná termická stabilita metodou termické gravimetrie a teplota skelného přechodu pomocí dynamicko - mechanické analýzy v závislosti na obsahu modifikační složky. Termooxidační stabilita a teplota skelného přechodu v zásadě klesají při těchto nízkých obsazích s množstvím anorganické složky.

U materiálů byly stanoveny koeficienty propustnosti pro vodík, kyslík, dusík, oxid uhličitý a methan. Bylo zjištěno, že na koeficient propustnosti má vliv množství oxidu křemičitého v materiálu. Všechny připravené materiály vykazují vysokou selektivitu O₂/N₂, CO₂/CH₄, H₂/CH₄, avšak převážně klesající s množstvím anorganické fáze v materiálech.

[1] Sroog C.E.: Prog. Polym. Sci. **16**, 561 (1991)

[2] Fang J., Kita., Okamoto K.: J. Polymer Sci. **182**, 245 (2001).

[3] Suzuki T., Yamada Y.: Polym. Bull. **53**, 139 (2005)

[4] Sysel P., Minko E., Čechová R.: e-Polymer no.**81** (2009)

[5] Friess K., Sysel P., Minko E., Hauf M., Vopička O., Hynek V., Pilnáček K., Šípek M.: Desalination and Water Treatment **14**, 165 (2010).

Tato práce byla podpořena GA ČR (104/09/1357) a výzkumným záměrem MSM (6046137302) a spolu financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2010-011(A1) a 21/2010-013(A2)).

L-19

PROPERTIES AND OPTO-MECHANICAL ACTUATION OF MULTIWALL CARBON NANOTUBE/ELASTOMERIC COMPOSITES

K. Czaniková, I. Krupa, M. Mičušík, M. Omastová

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, 845 41 Bratislava 45, Slovakia,

e-mail: upolklcz@savba.sk

Carbon black- and carbon fibre-filled conductive polymeric composites have found numerous applications in aerospace industries and in modern electrical components and devices [1]. The main problem associated with the production of a conductive polymer composite is to obtain reproducible conductivity, since electrical conductivity and mechanical properties are strongly affected by the type of conductive additive, its state of dispersion, the extent of conductive fibre breakage during processing and various processing conditions. New type of electrically conductive fillers - carbon nanotubes (CNT) have drawn tremendous attention due to their extraordinary electrical, mechanical and thermal properties. Their incorporation into polymers can have a significant positive effect on various properties of the host matrix like the thermal, electrical, mechanical, etc [2]. One of the major reasons for the preparation of polymer/CNT composites is the production of conductive materials capable to fulfil several commercial applications such as electrostatic dissipation, electromagnetic shielding, and resistivity sensors. Sufficiently high conductivity levels can be obtained at very low filler contents due to the high aspect ratio (length to diameter ratio) of CNT, which can be as high as 1000.

The purpose of the 7 FP project NOMS (Nano-Optical Mechanical Systems) is to build a visual-aid tablet for visually impaired people which may be attached to computers, I-Pods, mobile phones, etc. The aim of the NOMS project is to fabricate microsystems capable of light-induced mechanical actuation. Nano-optical mechanical actuation based on nanotube-enriched polymeric materials is a much sought-after technology. Proper optical actuation is based on a reversible (equilibrium) shape-memory effect at the molecular level. In this shape-memory effect, the actuation is caused by individual tubes in polymer-carbon composite responding to IR light. The special feature of actuation process in carbon nanotube composites is the equilibrium (fully reversible) nature of the effect, which is a great advantage over most shape-memory systems that only have a one-way actuation [3,4]. The output of the NOMS project will be a proof of concept system that demonstrates integrated carbon nanotube/photoactive polymer (CNT/PAPs) in a microsystem display, providing high tactile resolution and interfacing to a PC. The proposed tablet will be truly portable, robust, wireless, and fast.

In this work different polymeric nanocomposites with CNT as nanofiller were synthesized by using a solution mixing technique or by melt mixing using DSM Xplore Micro Compounder. For preparation of the composites we used two types of elastomeric matrices, KRATON D-KX605N (Shell Company, France) linear block copolymer styrene-isoprene and LEVAPREN500 (LANXESS Deutschland GmbH) ethylene-vinyl acetate copolymer. In our work three different types of CNT fillers have been used for preparation of composite materials, multiwalled CNT a) produced by Nanostructured Amorphous Materials, Inc. b) Nanocyl[®] 7000 produced by Nanocyl S.A., and aligned multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) produced by Carbon NT&F 2I[®]. Non-covalent modification of CNT was carried out with the special synthesized surfactant 1-octadecylpyrene. Pyrene unit should attach to surface of CNT. The second modification was direct covalent modification of MWCNT for purpose to prepare 4-(2-cholesteryloxycarboxy)ethyl)phenyl MWCNT-chol. The cholesteryl moiety should be preferentially incorporated into the polyisoprene part of KRATON block copolymer. The surface chemical composition and after modification of MWCNT were studied by X-ray photoelectron spectroscopy Prepared composites were crosslinking with the curing agent dilauroyl peroxide. The composites were characterized first by electrical conductivity measurements. The dispersion of MWCNT nanofiller in the polymer matrix has been investigated by scanning electron microscopy. Study of mechanical properties and rheological measurements will be also discussed.

REFERENCES

1. Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D.: *Carbon* *40*, 807–816 (2002).
2. Mičušík M., Omastová M., Krupa I., Prokeš J., Pissis P., Logakis M., Pandis Ch., Pötschke P., Pionteck J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, *113*, 2536, (2009).
3. Terentjev E. M., Ahir S.V., Huang Y. Y.: *Phys. Rev. B* *73*, 125422 (2006).
4. Terentjev E. M., Ahir S.V., Huang Y. Y.: *Polymer* *49*, 3841–3854 (2008).

Acknowledgements. This work was supported by project NOMS which is partly funded by the European Commission under contract no. 228916, and by project VEGA 2/0064/10. This contribution is also the result of the project implementation: Centre for materials, layers and systems for applications and chemical processes under extreme conditions supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

L-20

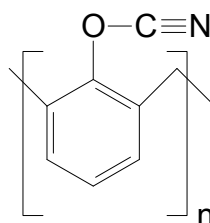
EPOXIDOVÉ KOMPOZICE VHODNÉ PRO IDENTIFIKAČNÍ TĚLÍSKA VÝBUŠIN

M. Večeřa¹, L. Prokůpek¹, L. Svoboda¹, M. Štancl²

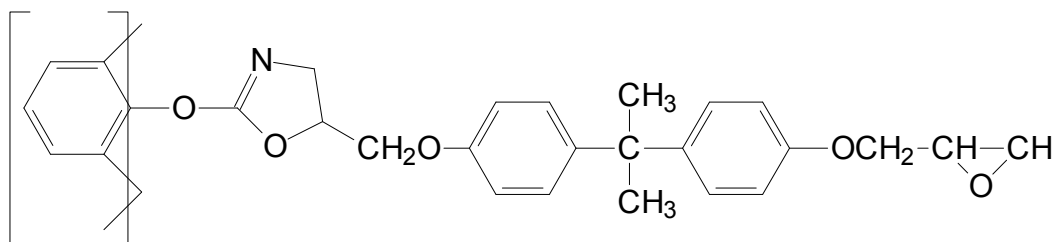
¹ Univerzita Pardubice, FCHT, ÚChTML, Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie, e-mail: miroslav.vecera@upce.cz

² Výzkumný ústav průmyslové chemie, Explosia, a.s., Pardubice

V posledních desetiletích bylo syntetizováno několik tisíc nových polymerů se snahou připravit materiály s vyššími odolnostmi ke zvýšené teplotě. Potvrdilo se, že jediná cesta vede přes materiály s tuhými řetězci tvořenými aromatickými a nebo heterocyklickými strukturami, které vykazují velkou resonanci a proto i velkou vazební energii. Materiály tvořené takzvanou žebříčkovou strukturou pak vykazují asi dosud nejvyšší odolnosti vůči teplotě. V posledních letech se na trhu objevily nové typy pryskyřic, jejichž funkční skupiny tvoří skupina –O-CN. Tyto kyanatanové skupiny jsou vázány na fenol-formaldehydovém novolakovém skeletu. Tento prepolymer dává na svých funkčních skupinách charakteristické reakce jako základní kyselina isokyanatá.



Touto cyklomerační reakcí vznikají 1,3,5 triazinové struktury. Reakcí epoxidové pryskyřice a pryskyřic s kyanatovými funkčními skupinami vzniká trojrozměrná polymerní síť obsahující jednak 1,3,5 triazinové kruhy a dále pak oxazolinové cykly. Spojovací články mezi těmito uzly sítě tvoří pak prvky bis-fenoxy-2,2propylenové od struktury epoxidové pryskyřice a dále bis-metylen-fenoxidové od struktury novolakového základu kyanatanové pryskyřice. Výsledná struktura sítě vykazuje dobrou odolnost vůči vysoké teplotě, horní hranice odolnosti pak závisí na použitelném poměru epoxid : kyanatanu a typu použitých pryskyřic.



Tyto kompozice se jeví jako velmi vhodné pro použití jako pojiva pro IT, nejen svými tepelnými vlastnostmi, snadností zpracování, variabilitou (volba typu EP a poměr složek) a dobrou mísitelností s plnivý.

Bylo připraveno 5 různých systémů CHS EPOXY 520 – epoxidová nízkomolekulární pryskyřice dianového typu (složka A) a PRIMASET PT 15 – kyanátová pryskyřice (složka B) v poměrech 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5 a 1:3. Homogenizace byla prováděna 20 minut při 80 °C. Poté byl u připravených směsí stanoven epoxidový ekvivalent (EE/kg) a viskozita dle Hópplera při 25 °C (mPa.s).

Následně byl do směsi přidán oktoát kobaltu (50ppm na složku B) a směs byla pořádně promíchána. Byly odlity vzorky do silikonové formy na měření DMA. Poté byly tělíska dotvrzena podle vytvrzovacího režimu: 2h/80 °C, 2h/120 °C, 1h/140 °C, 1h/160 °C a 14 h/180 °C. Režim vytvrzování byl získán na základě dříve provedené optimalizace vytvrzovacích podmínek. Ve studii jsme se zaměřili na prozkoumání vlastností vybraných, speciálních typů kyanátových a epoxidových pryskyřic, v kombinaci s vhodnými tvrdidly. Byl prozkoumán a optimalizován režim tepelného vytvrzení obou typů pryskyřic tak, aby byla sladěna vhodná zpracovatelnost a vysoká tepelná odolnost vytvrzených pryskyřic [1].

U připravených tělísek byla změřena dynamická termomechanická analýza (DMA). Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 1.

Tab.1: Výsledky měření u jednotlivých připravených systémů.

system (A:B)	EE/kg	$\eta_{25}^{\circ\text{C}}$ (mPa.s)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
1:1	2,59	7006,9	191,7	222,0
1:1,5	2,12	6426,9	197,5	233,7
1:2	1,79	6121,3	195,1	235,7
1:2,5	1,52	5886,1	-	-
1:3	1,33	8229,6	185,4	248,2

Charakteristická teplota T_2 je korespondující s teplotou skelného přechodu T_g . Z tabulky vyplývá, že s rostoucím obsahem kyanátové pryskyřice tato teplota znatelně stoupá. Použitelné pro následné mísení se směsmi oxidů kovů jsou všechny vybrané poměry pryskyřic.

Jako pigmenty, z nichž byly připraveny homogenizací identifikační směsi, byly vybrány: CuO, ZnO, MnO₂, MgO, PbO a práškové železo. U jednotlivých pigmentů byla změřena velikost a distribuce částic.

Na základě výsledků měření velikosti částic byla následně provedena příprava identifikačních směsí o různém složení pigmentů. Směsi byly připraveny homogenizací na síti 50 μm . Po homogenizaci bylo provedeno analytické stanovení přesného složení směsí, stanovení homogenity jednotlivých vzorků a následné zapracování do připravených pryskyřičných poživ.

1. L. Svoboda, M. Večeřa, L. Prokůpek, M. Štancl: 61 ZJAZD CHEMIKOV, Chem Zi 5/9, str.89.

Tato práce vznikla za podpory grantu FR – TI1/125.

L-21

STUDIUM VLIVU AKRYLÁTOVÝCH DISPERZÍ NA VLASTNOSTI A STRUKTURU EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

L. Prokůpek, M. Večeřa, L. Svoboda, R. Chudomský

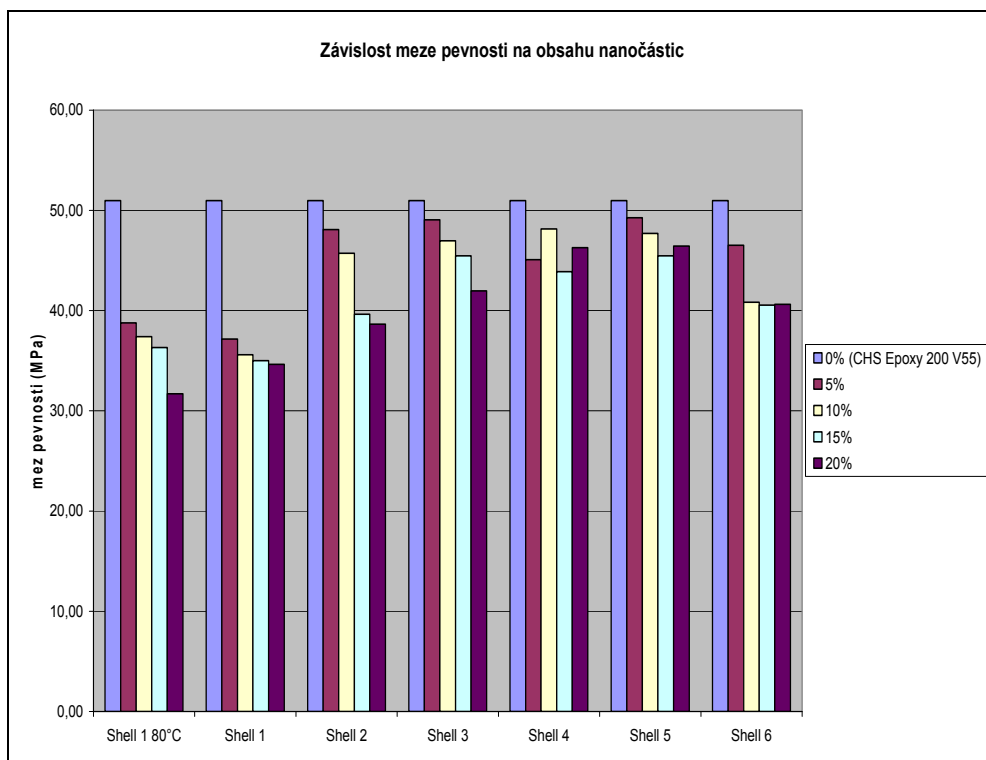
Univerzita Pardubice, FCHT, ÚChTML, Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie, lubos.prokupek@upce.cz

Práce se zabývá vlivem modifikace epoxidových pryskyřic (EP) pomocí akrylátových core-shell kopolymerů na vlastnosti a jejich strukturu. Byla připravena řada šesti akrylátových disperzí emulzní polymerací s různým složením komonomerů (Tab. 1). Byla provedena jejich charakterizace (pH, sušina, viskozita a velikost částic). Zastoupení jednotlivých akrylátových monomerů v jádru (core) bylo ve všech systémech shodné, v obalu (shell) se měnilo složení a poměr použitých monomerů (butylakrylát – BA, methylnmethakrylát – MMA, glycidylmethakrylát – GMA, kyselina akrylová – KA a allylmethakrylát - AMA).

Tabulka 1.: Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu core-shell částic.

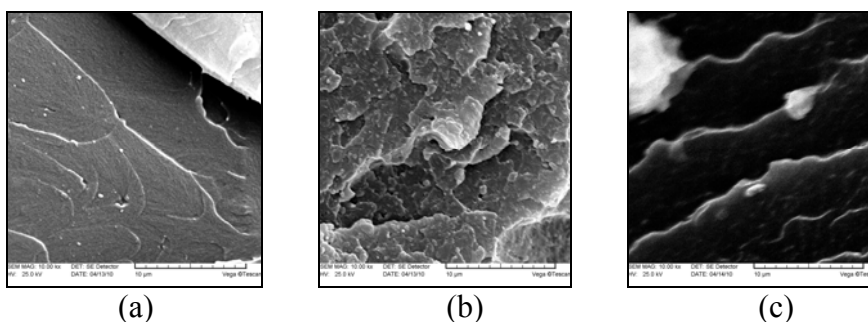
Monomer	Core (g)	Shell 1 (g)	Shell 2 (g)	Shell 3 (g)	Shell 4 (g)	Shell 5 (g)	Shell 6 (g)
BA	57,5	90,0	67,5	45,0	22,5	-	50,0
MMA	40,0	-	22,5	45,0	67,5	90,0	50,0
KA	1,5	-	-	-	-	-	-
AMA	1,0	-	-	-	-	-	-
GMA	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	-

Vodné disperze byly kombinovány s vodným epoxidovým systémem CHS EPOXY 200 V55 ve čtyřech různých koncentracích (5, 10, 15 a 20%). U filmů byla změřena DMA (dynamická mechanická analýza), pevnost v tahu a vlastnosti lomu pomocí elektronového mikroskopie (SEM). Systém Shell 1 byl proměřen u dvou způsobů vytvrzení: 1. způsob: 24 hod/lab. T a 4 hod/80 °C; 2. způsob: 24 hod/lab. T, 2 hod/40 °C, 2 hod/60°C a 2hod/80°C. Ostatní systémy byly vytvrzeny pouze způsobem č. 2. Mez pevnosti klesá u většiny případů s rostoucí koncentrací jednotlivých akrylátů v systému (Obr. 1), nejvyšších hodnot dosahuje u samotné EP. Dále dochází k poklesu meze pevnosti se snižujícím se množstvím MMA v shellu. Tažnost s přidavkem akrylátových disperzí stoupá, což dokazuje, že přidavek akrylátové disperze do EP má za následek snížení křehkosti.



Obr. 1: Graf závislosti meze pevnosti na obsahu nanočástic.

Ze snímků SEM vyplývá, že u samotné CHS Epoxy 200 V55 je průběh lomu odlišný. Trhliny jsou dlouhé, nepřerušované a jejich počet není výrazný. U dalších vzorků je patrna přítomnost nanočástic, které rozrušují trhlinu na mnoho drobných trhlinek. U vzorků Shell 4 a 5 (vyšší obsah MMA než BA) lze vidět delší trhliny, které jsou hustě vedle sebe (Obr. 2).

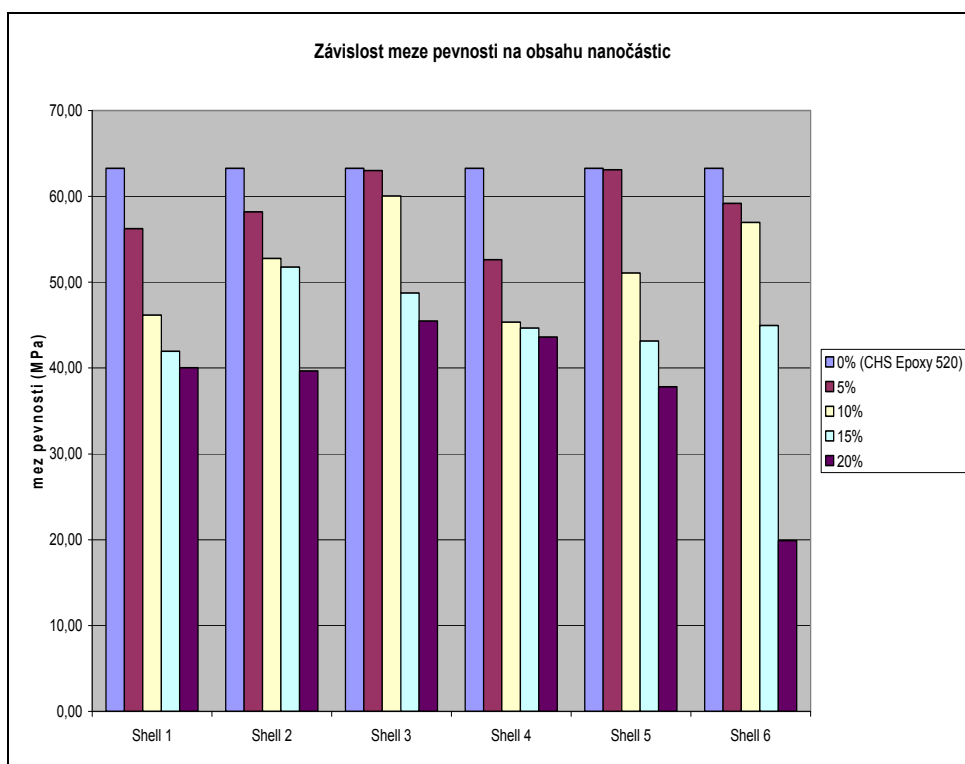


Obr. 2: Snímky SEM: (a) CHS EPOXY 200 V55, (b) Shell 3 (10%) a (c) Shell 5 (10%). Zvětšení 10 000x.

Dále byly připraveny jemné prášky vysušením disperze a následným rozemletím na kulovém mlýnu nebo pomocí rozprašovací sušárny. Připravené prášky byly charakterizovány stanovením velikosti částic a pomocí SEM. Procesem sušení jsou velikosti částic prášku výrazně vyšší (v rozmezí 23,9–56,6 μm) než u samotných vodných disperzí (v rozmezí 143,9–174,5 nm). Aglomeráty částic připravených pomocí rozprašovací sušárny mají kulovitý tvar, kdežto aglomeráty připravené kulovým mlýnem mají „střípkovitý“ tvar, velikost aglomerátů má širší distribuci u velikosti aglomerátů připravených mletím oproti vysušení na rozprašovací sušárně.

Připravené prášky byly kombinovány s CHS EPOXY 520 ve čtyřech různých koncentracích (5, 10, 15 a 20 %). Vzorky Shell 4 (15 %) a Shell 5 (10 %) byly připraveny s přídavkem a bez přídavku smáčedla (BYK 333). U vzorků byl stanoven extrahovatelný podíl, obsah epoxidových skupin (EE) v extraktu, pevnost v tahu a vlastnosti lomu pomocí SEM.

Z výsledků vyplývá, že extrahovatelný podíl je u všech vzorků velmi nepatrný. EE je téměř nulový, což znamená, že došlo k úplnému zreagování a jednotlivé nanočástice jsou dobře zakomponovány do sítě. Mez pevnosti klesá s rostoucí koncentrací jednotlivých nanočástic v systému (Obr.3) a nejvyšších hodnot je dosaženo u samotné EP. Výrazný pokles meze pevnosti nastává u vzorků bez smáčedla. Tažnost s přídavkem akrylátových disperzí oproti předpokladům klesá, což je pravděpodobně způsobeno velikostí vytvořených aglomerátů. Tažnost u vzorků bez smáčedla je podstatně nižší. Poměr monomerů v systémech nevykazuje žádné výrazné závislosti v tahových vlastnostech.



Obr. 3: Graf závislosti meze pevnosti na obsahu nanočástic.

Z obrázků lomů tělísek je patrné, že homogenizací došlo k rovnoměrné prostorové distribuci aglomerátů částic v matrici EP, nedošlo však k rozrušení aglomerátů částic v pryskyřici, což je pravděpodobně způsobeno typem kopolymeru bez vnitřního zesílení. V předešlých výzkumech s vnitřně zesílenými kopolymery bylo dosaženo velikosti aglomerátů max. do 15 μm . Velikost aglomerátu má zásadní vliv na mechanické vlastnosti připraveného kompozitu. Proto je nutné se v dalším výzkumu zaměřit na zlepšení technologie přípravy prášků a následné dispergace do EP.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM 0021627501.

L-22

DEPENDENCE OF COALESCENCE TIME OF ELIPSOID VISCOUS PARTICLES ON SYSTEM CHARACTERISTICS

J. Jůza, I. Fortelný, B. Dimzowski, M. Šlouf

*Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,
Czech Republic*

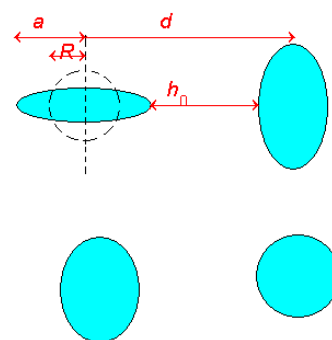
In previous works, coalescence of spherical particles of viscous liquid in viscous matrix was studied [1]. In the last paper [2], we dealt with growth of coalescent particles of ellipsoid shape. This communication focuses on particular problem, dependence of coalescence time on particle elongation and system mechanical properties.

We consider system of rotation ellipsoids with main semiaxis $a=cR$, where R is radius of the sphere with the same volume (equivalent sphere). Ellipsoids are located in a simple cubic lattice.

The particles growth in time is described [1] by an equation $dR/dt = R/3t_c$, in which t_c denotes the coalescence time. As this we understand the time of decrease the average distance between particles to its critical value h_c .

The volume fraction of dispersed phase is φ . The initial average distance between particle centres is $d = n^{-1/3} = \left(\frac{4\pi}{3\varphi}\right)^{1/3} R$. The ratio of average distance of nearest surfaces $\langle h \rangle$ (h_0 in the initial state) to the radius of equivalent sphere is function of φ and elongation c (c_0 in the initial state):

$$\langle h \rangle = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi} \right)^{1/3} - \frac{2}{3}c - \frac{4}{3\sqrt{c}} \right] R.$$



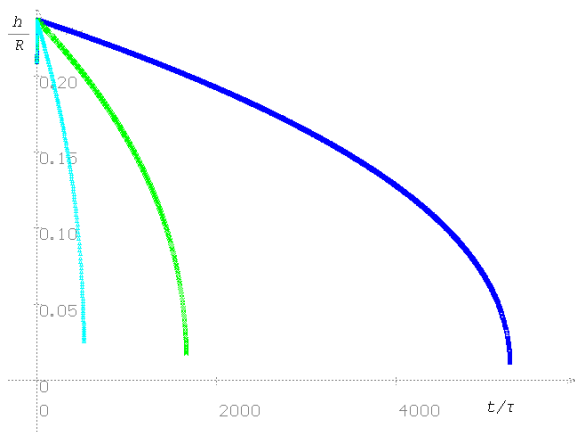
The change of distance between particles in described model system is determined on the one hand by van der Waals forces quantified by Hamaker constant A , on the other hand by particle relaxation into round shape characterised by relaxation time τ and driven by interfacial tension σ [3-5]. The effect of forces is damped by the viscosities of drops η_d and matrix η_m .

The speed of approaching is described by an equation [2]:

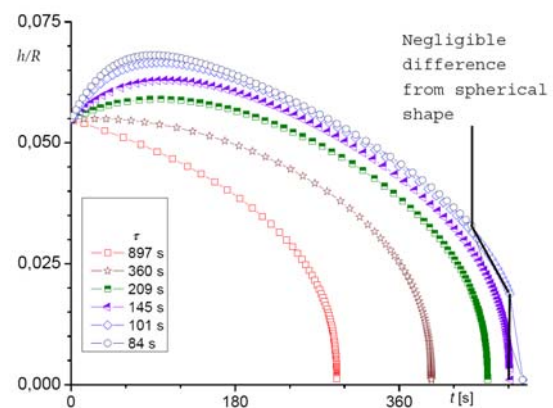
$$\frac{d\langle h \rangle}{dt} = -\frac{A}{18\pi\eta_m R h g\left(\frac{1}{p}\sqrt{\frac{R}{2h}}\right)} + \frac{KR(c_0 - 1)}{\tau} e^{-t/\tau} \left\{ \frac{2}{3} - \frac{2}{3[(c_0 - 1)e^{-t/\tau} + 1]^{3/2}} \right\}$$

where the first term describes approaching of particle centres, the second one the relaxation into round shape. The function g reflecting the system geometry is explained in refs [1-2] as well as the K factor expressing the correction for random distribution of sphere centres in the cell of the lattice.

The following pictures show course of interparticle surface distance from the initial state to attaining practically spherical drop shape for different relaxation time. The remaining average time till drop merging was computed by the analytical formula for spherical particles [1-2].

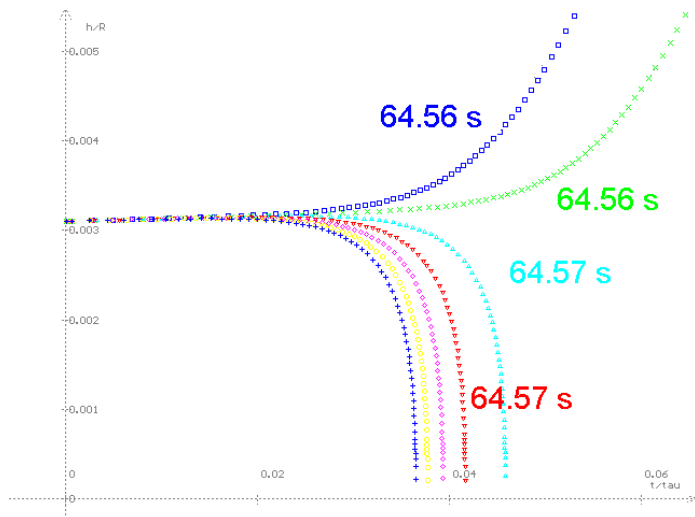


The course of particle approaching does not change its shape with most characteristics, but only speed and therefore the resulting coalescence time.



The dependence on relaxation time (and therefore on interfacial tension), on drop volume fraction and elongation is different, the maximum can occur.

The competition between contributions of shape relaxation and drops attraction by van der Waals forces leads to non-monotony dependence of drop distance on time for shorter relaxation times.



The graph shows how the course of average distance between surfaces changes sharply for slightly differing relaxation times, when influences of van der Waals forces and of shape relaxation are in balance. If relaxation term predominates only slightly, relaxation process quickly becomes dominant and approaching becomes markedly longer.

For real systems, particles relax into spherical shape yet sooner than their deformation is able to affect the coalescence process. This means that even slight decrease in relaxation time causes huge increase in the coalescence time. However, the coalescence time does not exceed the time for spherical particles of the same volume and concentration and thus the same distance between particle centres.

This work was supported by the grant of GA AVČR IAA200500903.

1. Fortelný I, Živný A. Polymer 39, 2669-75 (1998)
2. Fortelný I., Jůza J., Šlouf M.: The effect of anisometry of dispersed droplets on their coalescence during annealing of polymer blends. To be published.
3. Zhang X, Davis R.H.. J Fluid Mech 230, 479 (1991)
4. Tucker C.L., Moldenaers P. Annu Rev Fluid Mech 34, 177-210 (2002)
5. Palierne J.F. Rheol Acta 29, 204-14 (1990)

L-23

TWO-DIMENSIONAL CHROMATOGRAPHY OF COMPLEX POLYMER SYSTEMS: (LIQUID CHROMATOGRAPHY UNDER LIMITING CONDITIONS OF DESORPTION) x (SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY)

A. Šišková, D. Berek

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia,

Corresponding address: Dusan.Berek@savba.sk

Many modern polymeric materials exhibit multiple distributions of their molecular characteristics, which are molar mass, chemical structure and/or physical architecture. These are called *complex polymers* and to this group belong various copolymers, functional polymers, stereoregular polymers, etc. Blends of complex polymers with other macromolecular substance(s) are denoted *complex polymer systems*. Comprehensive molecular characterization of complex polymers and complex polymer systems represents an analytical challenge. As a rule, polymer sample must be separated in order to determine its molecular characteristics.

The most widely used method for separation and molecular characterization of simple polymers, *size exclusion chromatography*, SEC alone cannot be used for direct exact molecular characterization of complex polymers. SEC separates macromolecules according to their size in solution, which depends not only on molar mass but also on other molecular characteristics of polymers to be characterized. The situation with complex polymer systems is even more complicated. SEC is unable to discriminate macromolecules of distinct composition or architecture that possess similar size in solution. Due to its limited separation selectivity and low detection sensitivity, SEC cannot discriminate complex polymer systems that contain minor (<1%) macromolecular constituents - even if their molecular sizes well differ from those of major constituent. These are reasons why novel methods for polymer separation are looked for.

Recently a group of liquid chromatographic methods was developed for separation of constituents of multicomponent, complex polymer systems; its generic name is Liquid Chromatography under Limiting Conditions of Enthalpic Interactions, LC LC. LC LC utilizes the pronounced difference between elution rate of separated macromolecules and small molecules of the mobile phase components from the column packed by porous particles. Fully or partially pore-excluded macromolecules tend to elute rapidly, while low-molecular eluent components permeate most column packing pores and their elution rate is low. Appropriately chosen low-molecular substances promote enthalpic interactions of macromolecules within column; adsorption, enthalpic partition or

precipitation. When transported in front of sample, the interaction promoting substance may create a slowly eluting *barrier*, which selectively decelerates elution of certain kinds of macromolecules. The process of deceleration does not depend on molar mass of polymer subjected. In this way, macromolecules of distinct interactivity (due to different chemical composition or physical architecture) can be efficiently and rapidly mutually separated irrespectively of their molar mass and molar mass distribution. The most appropriate LC LC approach utilizes adsorption retention mechanism and the barrier is formed by a narrow zone of adsorption promoting liquid, *an adsorli*. It is called liquid chromatography under limiting conditions of desorption, LC LCD. LC LCD exhibits large separation selectivity and sample capacity. Consequently, even minor constituents <<1% can be easily processed. Moreover, sample recovery in LC LCD - which is often problematic with other LC methods that combine exclusion and interaction retention mechanisms - is generally very high. LC LCD rapidly produces base-line separated fractions. This is an important benefit of LC LCD.

The important progress in the field brought two-dimensional liquid chromatography, 2D-LC. 2D-LC is a powerful tool for molecular characterization of complex polymer systems. It enables independent assessment of two distributions of molecular characteristics. Constituents of complex polymer systems are stepwise separated in two independent LC systems. So far the most successful is the approach, in which the constituents of complex polymer system are separated according to their chemical structure (composition) or physical architecture in the first, *1-d column*, while the molar mass effect is suppressed. The LC LCD method represents appropriate first step in the comprehensive molecular characterization of complex polymer systems that contain distinct kinds of macromolecules. The fractions thus obtained are forwarded into the *2-d column*, usually to an SEC column for separation according to molecular size, molar mass. Often, only the part of peaks with the highest concentration from 1-d column is processed in 2-d column. This approach is designated the *heart-cut method*. If sample exhibits continuous distribution of one molecular characteristic, the 1-d column creates a broad peak. This is cut into series of fractions, which are transferred into the 2-d column. Three techniques are widely used to transfer entire sample from 1-d to 2-d column in comprehensive 2D-LC of synthetic polymers, namely *off-line*, *stop-and-go*, and *on-line* procedures. The *off-line* 2D-LC scheme entails collecting the fractions from the 1-d column and re-injecting them individually. The collected fractions can be manipulated, for example re-concentrated, and reacted but there is mixing within each fraction and also a danger of contamination of fractions. The *stop-and-go* 2D-LC procedure assumes interruption of elution in the 1-d column. The flow of mobile phase is paused until the second-dimension separation is completed. During that time, the zone of analyte in the 1-d column is broadened by diffusion within the interparticular volume of mobile phase. However, diffusion of macromolecules is slow within a densely packed bed of small particles and the stop-and-go approach can give good results. The *on-line* 2D-LC often requires that second-dimension separation of particular fraction be accomplished in the time span needed for accumulation of the next fraction from

the 1-d column. The first-dimension separation must be slow and the second-dimension separation fast. If the 2-d column is size exclusion chromatography, the high-speed SEC procedure must be applied. The entire 2D-LC separation is slow and solvent consumption is large. One eight-port two-way valve provided can be used for sample transfer between 1-d and 2-d columns. Procedure can be at least partially automated. Combination of LC LCD with SEC does not suffer from the above drawback. Entire fractions leaving LC LCD column can be on-line forwarded into the SEC column. Sample can be injected into LC LCD column several times applying appropriate concentrations just needed for detection and analysis of particular fraction.

The experimental features of LC LCD method will be discussed in this presentation. Selected experimental results will be shown of two-dimensional LC LCD x SEC separation of parent homopolymers from diblock copolymers.

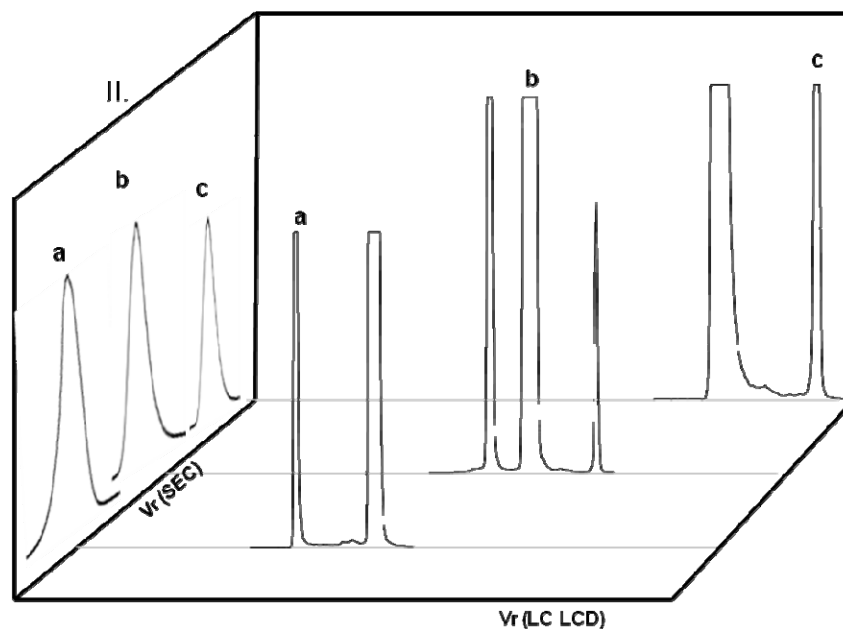


Figure: Two-dimensional LC LCD x SEC separation of a diblock copolymer that contains both parent homopolymers. Non – adsorbing homopolymer (a) was eluted in SEC mode. The adsorbed homopolymer (c) and block copolymer (b) were eluted in LC LCD mode. Selected fractions from LC LCD column were transferred into SEC column for three successive independent analyses. The undesired fractions were discarded.

Keywords: two-dimensional liquid chromatography; multi-component polymer systems; block copolymers; liquid chromatography under limiting conditions of enthalpic interactions

Acknowledgement: This work was supported by Slovak grant agencies VEGA (Vedecká grantová agentúra, project 2/0171/09) and APVV (Agentúra na podporu vedy a výskumu, project 0592-07).

L-24

PROGRESS IN LIQUID CHROMATOGRAPHY OF SYNTHETIC POLYMERS

D. Berek

Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava, Slovakia

(Dusan.Berek@savba.sk)

Molecular characteristics of polymers largely affect utility properties of macromolecular substances. Presently, methods of high performance liquid chromatography, HPLC represent the most important tool for molecular characterization of synthetic polymers. Mean molar masses and molar mass distributions of linear and branched synthetic homopolymers are easily determined by size exclusion chromatography, SEC called also gel permeation chromatography, GPC. SEC is also widely used for separation of various natural polymers and for the purification of complex samples before further analyses. The method is fast, simple, rather cheap, and well repeatable. Sample consumption for analytical purposes is small. As the valuable by-products, several other data can be assessed with SEC, such as limiting viscosity numbers, (intrinsic viscosities), constants of viscosity law, information on aggregation and association, as well as on real sizes of macromolecules in solution, diffusion rates of macromolecules in porous bodies, - and even characteristics of preferential solvation of polymers in mixed solvents. Evidently, usefulness of SEC is enormous and the method substantially affected the progress in science and technology of macromolecular substances. SEC practically fully substituted numerous classical methods of separation and molecular characterization of macromolecules such as the solubility based fractionation, static light scattering, both vapor pressure and membrane osmometries, ebulliometry and cryometry, diffusion measurements, ultracentrifugation, and in part even conventional viscometry. Unfortunately SEC is often used improperly because several phenomena that can badly affect the quality of results are unknown, underestimated, overlooked, or deliberately ignored by many users of the method. Likewise, the SEC results are inadvertently or intentionally misinterpreted and the method is sometimes even misused to support the incorrect conclusions. In many laboratories, obsolete instruments are under use though new generation of moderately priced precise SEC instrumentation is available. Recent progress in SEC includes improved instrumental hardware, especially pumps, detectors and columns, as well as the data processing software. High sample throughput of the ultra fast SEC allows acceleration of analyses down to few minutes. This is especially important in combinatorial material chemistry and in polymer production control. High-temperature SEC instruments allow molecular characterization of poorly soluble polymers such as for example polyolefins. Still, further improvements of the SEC method are needed, which include not only

instrumentation but also standardization of sample preparation, measurement, and data processing. Concerning the SEC measurement proper, the columns should be periodically recalibrated because they may continuously change their both pore size and interactivity due to irreversible retention of fractions of previously injected samples. Altered pore sizes affect retention volumes and consequently, the calculated molar mass values.

As a rule, SEC exhibits excellent short term intra-laboratory repeatability, which evokes a notion of high reliability of results. Recent series of the round robin tests, however, revealed surprisingly poor inter-laboratory reproducibility of SEC data. Molar masses and molar mass averages of identical samples of homopolymers measured in particular laboratories exhibited large disparities, readily several hundred percent and in an extreme case even 2,000 %(!). Evidently, accuracy of many SEC results may be rather limited. SEC exhibits low separation selectivity. This means that the constituents of complex polymer systems such as polymer blends cannot be separated if their molar masses are not substantially different. The SEC chromatograms are often bell shaped and/or exhibit bulges, while nature of non-discriminated sample constituents remains undisclosed. Separation and molecular characterization of minor (<1% and often already <10%) constituents of complex polymer systems with help of SEC is generally impossible - even if molar masses of minorities substantially differ from those of major constituents. This is not only a result of insufficient selectivity of SEC separation but also a consequence of low sensitivity of common SEC detectors and of limited sample capacity of method. If the injected sample concentration is increased so that the minor constituent(s) could be monitored, the peaks of major constituent(s) become extensively broadened and they usually overlap, “swallow” the peaks of minor constituent(s).

The practical aspects of SEC, its strong and weak features will be discussed. Shortages, problems and inadequate applications will be elucidated in detail from the practical point of view - with the aim to furnish essential information to those SEC users who may want to ameliorate quality of their results and who may need explanation of some unexpected outcomes of their measurements. Selected practical hints for improvement of both precision and accuracy of the SEC results will be included.

In most cases, SEC does not enable precise molecular characterization of complex polymers, which possess more than one distribution in their molecular characteristics. Typically, complex polymers such as polymer mixtures, copolymers, and functional polymers exhibit besides MMD also distribution in their chemical structure (composition), while e.g. stereoregular polymer species show also molecular architecture distribution. To assess multiple distributions in molecular characteristics of complex polymers, new HPLC procedures are developed. These employ controlled combinations of entropic (exclusion) and enthalpic (interaction) retention mechanisms of macromolecules - either within the same HPLC column or in a series of independent separation systems. The corresponding

approaches are denoted “coupled polymer HPLC” and “two-, or multi-dimensional polymer HPLC”, respectively. The aim of coupling of retention mechanisms in polymer HPLC is either to suppress or to enhance effect of one molecular characteristic so that mutual interference of two molecular characteristics can be neglected. Exclusion retention mechanism of SEC is mainly based on the penalty of conformational entropy of macromolecules upon their selective pore permeation, while enthalpy driven retention mechanisms employ energetic interactions between macromolecules, column packing and mobile phase. These lead to adsorption, enthalpic partition (absorption), as well as phase separation of macromolecules and may include also ionic effects. The adsorption and enthalpic partition processes are commonly applied in coupled methods of polymer HPLC. Presently, the most important representatives of coupled methods of polymer HPLC are liquid chromatography under critical conditions of enthalpic interactions, LC CC, liquid chromatography under limiting conditions of enthalpic interactions, LC LC, eluent gradient polymer liquid chromatography, EG LC, and temperature gradient polymer liquid chromatography, TGIC. Principles of above methods will be briefly elucidated with emphasis on their strong and weak sides and on prospects of their wide application in molecular characterization of complex polymers and complex polymer systems.

Recent development in detailed molecular characterization of complex polymers and complex polymer systems represent two-dimensional separation procedures of polymer HPLC, denoted 2D-LC. 2D-LC separate polymer samples in two steps. Two different chromatographic systems (columns, eluents, temperature) are applied. First LC system employs above mentioned “coupled” approach. Polymer sample is separated exclusively or at least presumably according to one molecular characteristic. The fractions from the first column are on-line transported into the second column, where macromolecules are separated according to molecular characteristic, which was suppressed in the first column. With advantage, this is molar mass of sample. Consequently, SEC is the usual second- dimension separation method. In this way, the comprehensive molecular characterization of complex polymer can be achieved. Peculiarities of two-dimensional polymer HPLC procedures, and their advantages, benefits and limits will be outlined, together with the anticipated future developments in this field.

Acknowledgement: This work was supported by the Slovak Grant Agencies APVV (Project 0592-07) and VEGA (Project 2/071/09).

L-25

ADITIVA PODPORUJÍCÍ POPISOVÁNÍ LASEREM

K. Linhart¹, M. Večeřa², L. Prokůpek²

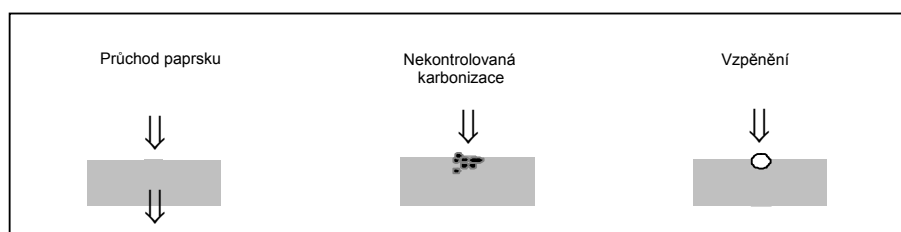
¹ *Gabriel-Chemie Bohemia s.r.o. Technický servis & aplikace, k.linhart@cz.gabriel-chemie.com*

² *Univerzita Pardubice, FCHT, ÚChTML, Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie*

V mnohých případech je třeba značit výrobky tak, aby text, eventuelně logo, či čárkový kód byl čitelný po celou dobu životnosti plastového dílu, nebo aby nebylo možno popis setřít (odřít). Tyto požadavky jsou kladeny na štítky, které označují hospodářská zvířata (souvislost s BSE), dobu expirace léčiv na plastovém obalu, čárkový kód na plastové foliové etiketě, či značení některých plastových dílů v automobilovém nebo elektrotechnickém průmyslu. To je výčet jen několika aplikací, které jsou v poslední době požadovány.

Většina plastů sama o sobě na základě svých vlastností (amorfní a krystalická struktura) neposkytuje při expozici laserovým paprskem dobré výsledky. Byla proto vyvinuta aditiva, která podporují ostrost laserem exponovaných a vzniklých čar či obrazců. Gabriel-Chemie Group má s vývojem a aplikacemi „LASERADITIV“ zkušenosti a může po zákazníky nabídnout aditiva pro široké spektrum aplikací a pro různé polymery.

Značení laserem je ve své podstatě nevratná změna povrchu plastu, která vzniká vypálením čáry, nebo obrazce laserovým paprskem. Bez použití aditiv obvykle dochází k následujícím efektům (obr. 1).



Obr.1: Efekt pokusu značení plastu bez použití laser aditiva

Při nižších až středních výkonech laseru paprsek projde transparentním plastem bez efektu. Při vyšších výkonech dochází zpravidla k nekontrolovatelné karbonizaci povrchu plastu (efekt černý) a ke vzpěnění plastu (efekt světlý). Obvykle nelze oba efekty oddělit, ale vhodným aditivem preferovat karbonizaci – a to kontrolovaně v místě dopadu paprsku - nebo vzpěnění. Jelikož působí oba efekty současně, je používán termín tmavé a světlé značení.

Tmavé značení s použitím aditiva vzniká tak, že aditivum na sebe koncentruje laserový paprsek a karbonizace vzniká pouze v místě dopadu paprsku. Polymer bývá karbonizován v závislosti na intenzitě paprsku do hloubky 80 až 150 μm a nad povrch vystupuje cca do 10 μm .



Světlé značení s použitím aditiva vznikne napěněním vlivem rychlého vývoje plynu v roztaveném povrchu plastu. Zásah do plastu pod jeho povrch bývá obvykle 50 až 70 μm . Nad povrch vystupuje pěna většinou 20 až 40 μm .



Kvalita značení (kontrast a jas) vždy závisí na polymerním podkladu a jeho zbarvení. Obecně lze konstatovat, že tmavé značení na bílých a světlých pastelových barvách splňuje požadavky jak technického značení (čárkový kód), tak i grafického popisu. Světlé značení na tmavých podkladech obvykle také dobře splní požadavky technického i grafického popisu. Světlé značení pastelových barev a naopak tmavé značení sytých tmavších odstínů však již obvykle neposkytuje tak dobrý kontrast, aby mohl být značen např. čárkový kód, protože je nutné vycházet z rozlišovací schopnosti čteček čárkového kódu.

Pro názornost uvádíme příklady aplikací (obr. 2, 3).



Obr.2 - vlevo: klávesnice ovládání váhy – světlé a tmavé značení na PA6

Obr.3 - vpravo: nádržka brzdové kapaliny – tmavé značení na PP

Postupně se podařilo odstranit nevýhody v minulosti používaných aditiv tak, aby byla jen minimálně ovlivněna transparence čistých polymerů a podařilo se významně zvýšit ostrost hran značených čar a obrazců.

Gabriel-Chemie Group je schopna dodat laser-aditiva, pro popis laserem typu Nd:YAG, který je podle dostupných zdrojů pro svoji flexibilitu používán pro většinu aplikací i pro značení laserem typu CO₂.

Prezentace byla připravena s použitím firemní literatury a zdrojů.

P-01

SOLID PHASE GRAFTING OF iPP POWDER WITH METHACRYLATES

Š. Chmela, A. Fiedlerová, I. Janigová, I. Novák, E. Borsig

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9,

845 41 Bratislava, Slovakia

(E-mail: Stefan.Chmela@savba.sk)

The search for effective grafting methods of isotactic polypropylene (iPP) is already a fifty years history^{1,2}. The aim of this effort is, in most cases, to suppress the nonpolar character of iPP by attaching to it polar functional groups or chains. This has led to methodologies for preparing multi-component polymer systems based on iPP. Continued commercial applications (e.g. in automotive industry) for modified iPP such as nanocomposites containing dispersed nano-particles, supports the need for further development. Currently, the iPP compatibilizer with highest efficiency in mixing with inorganic fillers, metal and polar polymers is iPP grafted with maleic anhydride - MAN³.

This work is a continuation in our studies of grafting in the solid state^{4,5} for which we have also tested the transfer of heat from a liquid medium (water) to the reacting solid iPP instead of inert gas with some vapor of present monomer. The usual procedure for solid phase grafting consists of a mixture of powdered iPP containing an adsorbed mixture of peroxide and monomer in amorphous part of iPP particles, where the main reaction of grafting is realized⁴. This represents a heterogeneous material, in which heat transfer is realized slowly. Thermal equilibrium of the reaction mixture is reached very slowly. Therefore, in this study we have used water as a heat transfer medium. The main aim of this study is to check the possible role of water as heat transfer medium, to investigate the influence of alkyl chain in the ester group of the series of methacrylic monomers on the efficiency of iPP chain grafting and also on the hydrophilicity of the grafted iPP.

The samples of grafted iPP with three different concentrations of each type of MA monomer (10, 20 and 30 wt%) relating to iPP and at constant concentration of peroxide 1.39×10^{-2} mol/100 g iPP in water medium were prepared. Methyl- (MMA), ethyl- (EMA), butyl- (BMA), ethyl hexyl- (EHMA), and dodecyl (DMA) methacrylate were used as comonomers. Because of the aqueous medium, the reaction temperature of iPP grafting was limited

to ≤ 100 °C. 7 Half-lives of the used peroxide (tert-butyl peroxy-pivalate – TBPPI) was chosen as sufficient time for complete peroxide decomposition. After elimination of alkyl-methacrylate homopolymer from prepared samples grafted iPP films (thickness ca 0.1 mm) were pressed. Pressed films of grafted iPP were scanned with a Nicolet Impact 400 Infrared spectrometer with 32 scans and with differentiation 4 cm^{-1} . The ratio of carbonyl absorption peak at wavelength 1730 cm^{-1} and peak at wavelength 898 cm^{-1} (Fig. 1) was calculated. DSC measurements were done and the surface energy of grafted iPP copolymer was also determined.

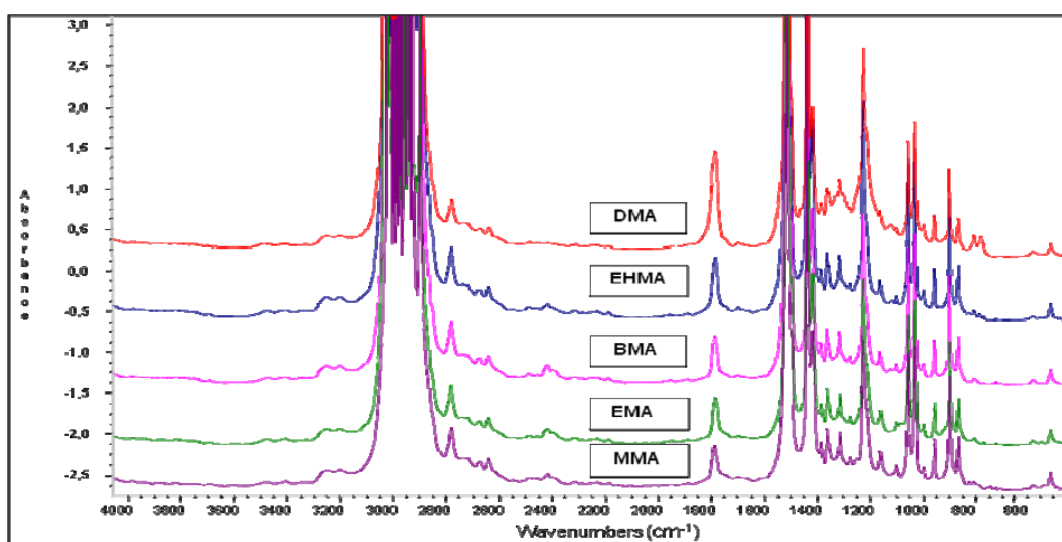


Fig. 1 FTIR spectra of iPP grafted by different methacrylates

The content of corresponding polymethacrylate in grafted sample was determined from calibration curve.

Type of comonomer	MA in reaction mixture [wt%]		
	10	20	30
	Grafted methacrylate [wt%]		
MMA	0.9	4.3	22.3
EMA	5.8	5.6	17.0
BMA	7.4	6.6	9.4
EHMA	3.5	7.4	13.0
DMA	13.4	19.6	29.5
Gel for polyDMA [wt%]	2.1	21.5	34.7

Table 1. Amount of methacrylate grafted onto iPP determined by FTIR spectroscopic method.

We have found out that the grafting degree is not a simple function of the alkyl chain length in MA monomer at grafting on iPP. The highest influence on degree of grafting was observed at conditions of the gel effect of MMA and EMA (at levels of 20 to 30 wt% of the monomer). Grafting of iPP with DMA resulted in a partial crosslinking of the grafted polymer chains. An increase of surface energy was found due to grafting of methacrylic monomer. The highest polarity was achieved in the case of iPP grafted with MMA.

REFERENCES:

1. Suhm J., Heinemann J., Wörner C., Müller P., Stricker F., Kressler J., Okada J., Mülhaupt R.: *Macromol. Symp.* 129, 1 (1998).
2. Lazár M., Rado R., Pavlinec J.: *J. Polym. Sci.* 53, 163 (1961).
3. Wang Q., Liu Ch., Chen Zh.: *Polym. J.* 33(7), 522 (2001).
4. Borsig E., Lazár M., Fiedlerová A., Hřčková Ľ., Rätzsch M., Marcinčin, A.: *Macromol. Symp.* 176, 289 (2001).
5. Lazár M., Hřčková Ľ., Borsig E., Marcinčin A., Reichelt N., Rätzsch M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 886 (2000).

Acknowledgement:

The authors thank Grant Agency VEGA for financial support through Grant 2/0082/08.

P-02

STUDY OF KINETICS OF THE FREE RADICAL POLYMERIZATION AND APPLICATION OF ZWITTERIONIC METHACRYLIC MONOMERS

P. Kasák^a, P. Sobolčiak^a, J. Mosnáček^a, M. Stach^a, D. Chorvát, Jr.^{a,b}, I. Lacík^{a*}

^a *Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41, Bratislava,
Slovak Republic*

^b *International laser centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovak Republic
(peter.kasak@savba.sk, igor.lacik@savba.sk)*

Zwitterionic polymers represent a strongly developing class of polymers. They are based on the electrically neutral monomer units that contain formal both positive and negative charges on different atoms in a monomer molecule. Zwitterionic polymers are highly ionic and biomimetic, which makes them suitable for designing the non-biofouling materials and surfaces with unique physical and chemical properties [1].

The kinetics and mechanism of free-radical polymerization of this type of monomers is insufficiently known [2] and effect of their zwitterionic nature on the polymerization should be determined. An adequate description requires the precise individual rate coefficients.

In this work, the propagation rate coefficient, k_p , for free-radical polymerization of *N*-(3-methacryloylaminoethyl)-*N,N*-dimethyl-*N*-(3-sulfopropyl)ammonium betaine **1** and *N*-(2-methacryloyloxyethyl)-*N,N*-dimethyl-*N*-(3-sulfopropyl) ammonium betaine **2** (Figure 1) in aqueous solution has been investigated via pulsed laser polymerization (PLP) in conjunction with size-exclusion chromatography (SEC) [3]. There were determined and characterized k_p values in dependency on concentration of monomers, ionic strength, temperature of polymerization, polarity of environment and photoinitiators and based on the achieved results it may elucidate influence of polymerization condition on interactions monomer-polymer-solvent and mechanism of polymerization reaction. Also the k_p values for this monomer obey the features seen for other ionized water soluble monomers [4].

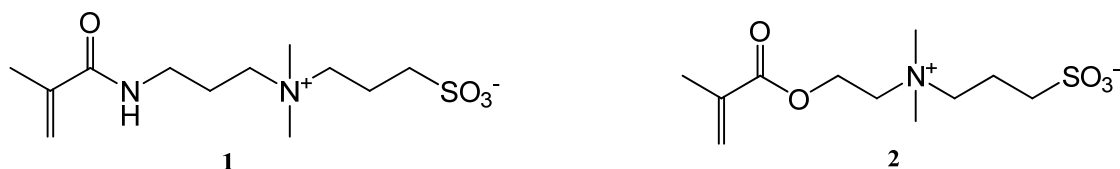


Figure 1: Chemical structures of **1** and **2**

Application of zwitterionic polymers in solution and onto surface and as a matrix for protein entrapment will be presented. Moreover, solution and surface properties of caged polycarboxybetaine upon light trigger will be conferred.

This work was supported by the Sixth Framework Program of the EU, IP-031867, P. Cezanne and by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic under the Grant VEGA No. 2/0152/10

References

- [1] a) Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4177; b) Lowe AB, McCormick CL. *Polyelectrolytes and polyzwitterions: Synthesis, properties, and applications*, Washington DC: ACS Books, 2006; c) Singh PK, Singh VK, Singh M. *Zwitterionic polyelectrolytes: A review. e-polymers* **2007**, *30*, 1.
- [2] Wang, H.; Hirano, T.; Seno, M.; Sato, T. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2107.
- [3] Beuermann, S., Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191.
- [4] a) Lacík, I.; Učňová, L.; Kukučková, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7753; b) Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1080.

P-03

POLYMERNÍ NOSIČE LÉČIV PŘIPRAVENÉ ŘÍZENOU RADIKÁLOVOU RAFT POLYMERACÍ

P. Chytil, T. Etrych, K. Ulbrich

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.

Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika, (chytil@imc.cas.cz)

Úvod

Kopolymery na bázi *N*-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu (HPMA) jsou často používány jako polymerní prekurzory při přípravě vodorozpustných polymerních konjugátů s léčivem. Konjugáty s protinádorovým léčivem doxorubicinem (Dox), navázaným pH-senzitivní hydrazonovou vazbou, prokázaly značnou účinnost při léčbě modelového nádorového onemocnění - myšího EL4 lymfomu.¹ Protinádorová aktivita výrazně vzrostla při použití konjugátů obsahujících monoklonální protilátky směřující léčivo k nádorovým buňkám, nebo je konjugát tvořen biodegradovatelným vysokomolekulárním nosičem, využívajícím tzv. pasivního směřování léčiva do pevných nádorů díky uplatnění efektu zvýšené propustnosti a zadržování (EPR efekt).² Podmínka biodegradovatelnosti je nezbytná pro zamezení dlouhodobé nežádoucí akumulace použitého polymeru v organismu.

HPMA kopolymery byly dosud téměř výhradně připravovány běžnou radikálovou polymerací, vedoucí k polydisperzitám 1,7 – 2. V nedávné době ovšem byly publikovány vědecké články věnované řízené radikálové RAFT polymeraci HPMA (ko)polymerů. Jejich předností je úzká distribuce molárních hmotností a dobře definovaná struktura.³

V této prezentaci představujeme syntézu a fyzikálně-chemické vlastnosti dvou typů polymerních léčiv; (a) hvězdicovitých HPMA polymerních konjugátů Dox směřovaných anti-CD20 monoklonální protilátkou k nádorovým buňkám exprimujícím CD20 receptor, a nebo (b) vysokomolekulárních konjugátů biodegradovatelných roubovaných HPMA kopolymerů s Dox, určených pro pasivní směřování do pevných nádorů. Cílem práce byla syntéza výše uvedených vysoce účinných polymerních protinádorových léčiv², avšak nově s úzkou distribucí molárních hmotností a lépe definovanou strukturou. Při této syntéze jsme jako stavební bloky použili různé polymerní prekurzory - multivalentní či semitelechelické HPMA kopolymery připravené řízenou radikálovou RAFT polymerací.

Výsledky a diskuze

Prvním krokem syntézy polymerních prekurzorů byla kopolymerace HPMA s komonomery, které obsahovaly Boc skupinou chráněné hydrazidové či primární amino skupiny, a RAFT přenosovým činidlem obsahujícím dithiobenzoátovou skupinu. Chemickou modifikací koncové skupiny obsahující síru byly připraveny semitelechelické kopolymery s koncovými primárními amino, maleimidovými či thiazolidin-2-thionovými skupinami, s funkčností blízkou se 1. Molární hmotnost všech polymerních prekurzorů se pohybovala kolem $3 \cdot 10^4$; jejich polydisperzita činila 1,1 – 1,2. Po odchránění hydrazidových skupin a vazbě Dox na polymer hydrazonovou vazbou byly semitelechelické kopolymery nesoucí koncové maleimidové skupiny použity při přípravě konjugátu s anti-CD20 monoklonální protilátkou. Biodegradovatelný vysokomolekulární roubovaný konjugát byl připraven aminolýzou thiazolidin-2-thionových koncových skupin semitelechelického kopolymeru aminoskupinami multivalentního kopolymeru, následovanou odchráněním hydrazidových skupin a vazbě Dox. Konjugáty se vyznačovaly dobře definovanou strukturou s úzkou distribucí molárních hmotností (přibližně 1,3) a pH-řízeným uvolněním léčiva (kolem 75 – 80 % Dox/ 9 h při pH 5, 37°C; do 5 % Dox/ 9 h při pH 7,4, 37°C). Vysokomolekulární struktura roubovaného kopolymeru, obsahujícího reduktivně degradovatelné disulfidové vazby, se rozpadla v prostředí modelující podmínky v cytoplasmě během 24 h na polymerní fragmenty vyloučitelné z organismu glomerulární filtrací ledvinami.

Dobře definovaná struktura a úzká distribuce molárních hmotností připravených polymerních konjugátů s Dox, spolu s předchozími výsledky *in vivo* testování konjugátů s podobnou strukturou, avšak se širokou distribucí, předurčují HPMA kopolymery k dalšímu vývoji jako účinné systémy pro cílený transport a řízené uvolňování léčiv.

Reference

¹ Etrych T. et al., *Macromol. Biosci.* 2002, 2, 43-52; Etrych T. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*

2008, 109(5), 3050-3061; Šírová M. et al., *Pharm. Res.* 2010, 27 (1), 200-208.

² Etrych, T. et al., *J. Controlled Release* 2008, 132 (3), 184-192; Etrych, T. et al., *J.*

Controlled Release 2009, 140 (1), 18-26.

³ Moad G. et al., *Polymer* 2008, 49, 1079-1131.

Poděkování

Tato práce byla podporována GA AV ČR (grant č. IAA400500806) a AV ČR (grant č. IAAX00500803).

P-04

REDUKTIVNĚ DEGRADOVATELNÉ POLYMERY NA BÁZI PEG-CYSTINU PRO FOTODYNAMICKOU TERAPII

Alena Braunová^a, Tomás Torres^b, Michal Pechar^a, Karel Ulbrich^a

^a *Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.; Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,
Česká republika (e-mail: braunova@imc.cas.cz)*

^b *Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

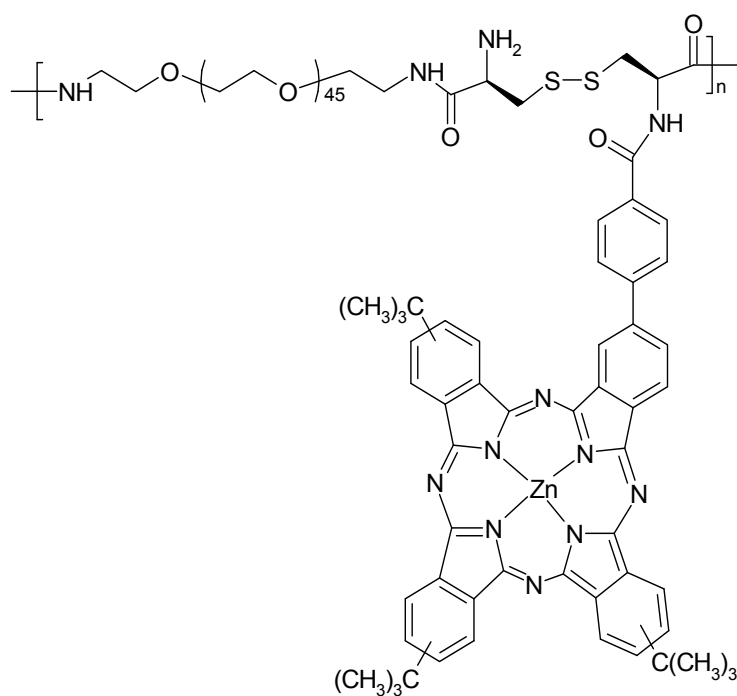
Úvod

Ftalocyaniny (Pcs)¹ a jejich metaloderiváty jsou obvykle obecně používány jako barviva, pigmenty nebo jako materiály pro elektroniku a optoelektroniku. V nedávné době se deriváty Pcs, např. 4-karboxyfenylftalocyanin (CPPC), začaly uplatňovat i v jiných odvětvích, a to při léčbě rakovinných onemocnění jako potenciální terapeutická činidla („fotosensitizátory“) pro tzv. fotodynamickou terapii. Ta je založena na excitaci „fotosensitizátoru“ světlem o specifické vlnové délce generující z molekulárního kyslíku, přítomného v tkáních, velmi reaktivní singletový kyslík, jehož reakce s okolními biomolekulami vede buď k apoptóze či k nekróze zasažených buněk.

Vzhledem k tomu, že při transportu léčiv v biologickém prostředí může docházet k jejich předčasné degradaci či k rychlému vylučování z organismu, byl v našem případě CPPC zabudován do bočního řetězce biodegradovatelného vysokomolekulárního polymerního nosiče. Cílem této modifikace bylo nejen prodloužení cirkulace léčiva v organismu, ale také zacílení léčiva do pevné nádorové tkáně pomocí tzv. EPR efektu (Enhanced Permeability and Retention effect).

Syntéza, fyzikálně-chemická charakterizace a intracelulární degradace polymerních nosičů s reduktivně štěpitelnými disulfidovými vazbami na bázi PEG a pHPMA byla již popsána dříve^{2,3}. V této práci představujeme multiblokový vodorozpustný polymerní konjugát PEG-cystinu s CPPC (obr.1). Tento polymer obsahuje ve struktuře hlavního řetězce kromě urethanové vazby, spojující jednotlivé bloky PEG 2000 a cystinovou spojku, také reduktivně degradovatelné S-S vazby mezi dvěma cysteinovými zbytky, umožňující po dopravení a zacílení CPPC konjugátu do místa určení následnou degradaci polymerního nosiče až na původní polymerní bloky (PEG 2000) a jejich vyloučení z organismu glomerulární filtrací.

Multiblokový polymerní prekurzor (PEG 2000-cystin)_n byl připraven oxidační polykondenzací jódem v kyselém prostředí (0,1M HCl). Molární hmotnost uvedeného prekurzoru, M_w 43 000 a M_w/M_n 1.99, byla stanovena gelovou permeační chromatografií (SEC) s využitím rozptylového detektoru. CPPC byl navázán na volnou aminoskupinu cysteinu pomocí amidové vazby a obsah CPPC 4,2 hm. % byl stanoven pomocí spektrálních metod. Degradací studie byly prováděny při 37 °C v médiích, modelujících prostředí v organismu (nitrobuněčné prostředí, krevní řečiště, cytoplazma). K simulaci biologického degradačního prostředí byly použity fosfátové pufrы o pH 5,5 a 7,4, které odpovídaly pH prostředí uvnitř buněk a krevnímu řečišti. Reduktivní degradace byla prováděna opět ve fosfátovém pufru (pH 5,5) s přidavkem fyziologické koncentrace přírodního tripeptidu glutathionu (GSH ~ Glu-Cys-Gly), nacházejícího se v cytoplazmě buněk. Po 48 h inkubaci vzorku polymerního konjugátu v uvedených modelových degradačních médiích (fosfátové pufrы o pH 7,4 a 5,5) poklesla vlivem pH řízené hydrolyzy molární hmotnost studovaného polymerního konjugátu M_w z původních 43 000 na 10 000 v případě pH 7,4 a na 5 000 v případě pH 5,5. Naproti tomu štěpení pomocí redukčního činidla GSH vedlo ke kompletní degradaci polymeru až na původní bloky PEG 2000 už po 6-tihodinové inkubaci ve štěpícím médiu. Biologické testování tohoto systému právě probíhá ve spolupráci se zahraničním pracovištěm.



Obr 1. Polymerní konjugát (PEG 2000-cystin)_n s CPPC

Autoři děkují Grantové Agentuře České Republiky za podporu této práce grantem 203/08/0543.

Literatura

1. C. C. Claessens et al. *The Chemical Record* 2008, 8, 75-97
2. A. Braunová et al. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 2642–2653
3. T. Etrych et al. *J. Bioact. Compat. Polym.* 2010, 25, 5-26

P-05

POVRCHOVĚ MODIFIKOVANÉ POLYELEKTROLYTOVÉ KOMPLEXY siRNA

L. Kostka^a, Č. Koňák^a, V. Šubr^a, Y. Addadi^b, K. Ulbrich^a,

^a*Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Oddělení biolékařských polymerů,*

Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika (kostka@imc.cas.cz)

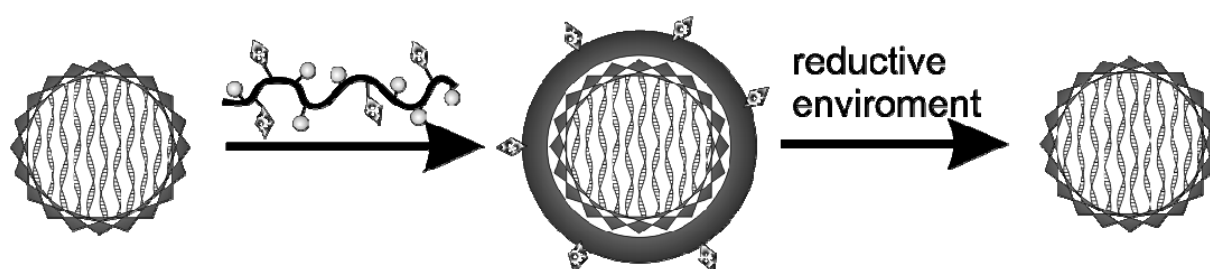
^c*Department of Biological Regulation, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, 76100*

Israel

Genová terapie se stává jednou z nejintenzivněji se rozvíjejících strategií výzkumu vývoje nových léčiv. Nabízí nejen kauzální terapii jako konvenční medicína ale také možnou léčbu příčiny onemocnění. Bohužel, volná DNA, mRNA či siRNA nejsou vhodné pro dopravu genetického materiálu v *in vivo* systému kvůli degradaci sérovými nukleasami a malé specifitě účinku. Je proto nutné použít vhodný dopravní systém. Vývoj bezpečného, efektivního a specifického virálního či nevirálního vektoru genové informace je základním předpokladem úspěšné genové terapie. Takový vektor musí překonat mnoho překážek, zejména rychlou eliminaci vektoru z krevního řečiště zachycením buňkami retikuloendoteliálního systému a nespecifickými interakcemi s buňkami imunitního systému a krevními proteiny během transportu k cílovým buňkám (1). Nutnost dopravy DNA až do jádra buněk se stala další významnou bariérou pro úspěšné použití polyelektrolytových komplexů (PEK) jako DNA vektorů, proto se v posledních letech začala intenzivně studovat možnost použití siRNA či mRNA, které stačí dopravit pouze do cytoplasmy buněk. siRNA neboli silencing RNA umožňuje specifické utlumení produkce určitého proteinu tak, že v cytoplasmě specificky rozštěpí část mRNA (2).

V této práci byla studována příprava a povrchová modifikace polyelektrolytových komplexů siRNA s polykationty, navržených jako nevirální vektory pro dopravu genové informace *in vivo*. PEK byly připraveny samospořádáním hydrofilního polykationtu a siRNA ve vodném roztoku. Takto připravený komplex je sice schopen ochránit siRNA před degradací v průběhu transportu, interaguje však s krevními proteiny a je zachycován makrofágy i buňkami RES. Proto je nezbytné komplex určený pro *in vivo* aplikaci povrchově upravit a současně zavést na jeho povrch skupiny schopné zajistit specifickou dopravu komplexu k vybraným buňkám. Povrchová modifikace siRNA/polykationtového komplexu (coating) byla uskutečněna

pomocí hydrofilních kopolymerů na bázi *N*-(2-hydroxypropyl)metakrylamidu (HPMA) o kterých je známo, že snižují imunogenicitu a zlepšují biokompatibilitu tímto polymerem modifikovaných biologicky aktivních molekul (3). Pro účely povrchové modifikace siRNA vektorů jsme vyvinuli reaktivní kopolymery HPMA obsahující redukivně štěpitelnou disulfidickou vazbu. Tato vazba by měla umožnit uvolnění polymeru z povrchu částice v redukčním prostředí cytoplasmy po jejím průniku do buňky a tím usnadnit uvolnění siRNA z komplexu v cílové buňce (4). Princip tohoto systému je znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1. Princip povrchové modifikace PEK kopolymery obsahujícími redukivně štěpitelnou vazbu.

Bude prezentována syntéza, výsledky fyzikálně-chemické charakterizace a předběžné výsledky *in vitro* buněčných testů PEK siRNA s poly(L-lysine-graft-HPMA) (GPL) a jejich povrchově modifikovaných analogů. Povrchová modifikace byla provedena reaktivními kopolymery na bázi HPMA s redukivně štěpitelnou disulfidickou vazbou mezi reaktivní skupinou a polymerem a nebo, u kontrolních vzorků, bez ní. Vlastní reakce byla založena na aminolýze reaktivních skupin polymeru aminoskupinami na povrchu komplexu.

GPL polykation vytváří stabilní komplexy siRNA při poměru nábojů +/- 1,5 a zároveň umožňuje povrchovou modifikaci PEK díky volným aminoskupinám lysinu. Hydrodynamický poloměr takto připravených PEK a povrchově modifikovaných kopolymerů HPMA byl v rozmezí 45-49 nm, přičemž tloušťka modifikační polymerní vrstvy byla přibližně 5 nm. Pomocí mikroskopie atomárních sil byl potvrzen sférický tvar takto připravených PEK. Stabilita komplexů a uzavření siRNA uvnitř komplexu byla potvrzena pomocí elektroforetických měření. Předběžné biologické *in vitro* testy ukázaly schopnost těchto PEK snížit produkci luciferázy v buňkách lidského prsního adenokarcinomu s vneseným genem kódujícím produkci luciferázy. K výraznému poklesu produkce luciferázy došlo zejména při inkubaci těchto buněk v séru s PEK nesoucími specifickou siRNA

(FlucDsiRNA) a modifikovanými kopolymerem obsahujícím disulfidické vazby reduktivně štěpitelné v cytoplasmě cílových buněk.

Poděkování

Tato práce byla podporována grantem EU, GIANT, č. 512087 a grantem AV ČR (KAN200200651).

Literatura

- (1) Oupický, D., Ogris, M., Howard, K. A., Dash, P. R., Ulbrich, K., and Seymour, L. W. (2002) Importance of lateral and steric stabilization of polyelectrolyte gene delivery vectors for extended systemic circulation. *Mol. Therapy* 5, 463-472.
- (2) Aagaard, L., and Rossi, J. J. (2007) RNAi therapeutics: Principles, prospects and challenges. *Adv Drug Deliver Rev* 59, 75-86.
- (3) Šubr, V., Koňák, Č., Laga, R., and Ulbrich, K. (2006) Coating of DNA/Poly(1-lysine) Complexes by Covalent Attachment of Poly[N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide]. *Biomacromolecules* 7, 122-130.
- (4) Šubr, V., Kostka, L., Selby-Milic, T., Fisher, K., Ulbrich, K., Seymour, L. W., and Carlisle, R. C. (2009) Coating of adenovirus type 5 with polymers containing quaternary amines prevents binding to blood components. *J. Controlled Release* 135, 152-158.

P-06

PŘÍPRAVA A CHEMICKÁ MODIFIKACE VLÁKNITÝCH POLY(α -AMINOKYSELINOVÝCH) NOSIČŮ PRO REGENERACI TKÁNÍ

J. Svobodová, V. Proks, J. Kučka, F. Rypáček

*Ústav makromolekulární chemie AV ČR v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,
Česká republika*

Současné trendy v rekonstrukční medicíně se spíše než na totální umělé náhrady poškozených tkání zaměřují na postupy vedoucí k jejich regeneraci cestou tkáňového inženýrství. Nezastupitelnou roli zde hrají polymerní biomateriály, které slouží jako podpůrné struktury pro buňky a po dobu vývoje tkáně zastupují roli mezibuněčné hmoty. Pro tyto aplikace je potřeba aby polymerní materiály byly biodegradovatelné, umožňovaly připravit trojrozměrné porézní struktury a vykazovaly specifické povrchové vlastnosti, které selektivně stimulují osídlení orgánově specifickými či kmenovými buňkami a umožňují jejich další vývoj do organizované tkáně. Trojrozměrné, polymerní nosiče lze připravit např. na bázi syntetických poly(α -aminokyselin). Vhodnou matricí se jeví polymery odvozené od kyseliny L-glutamové, u kterých lze třetí funkční skupinu využít pro navázání biologicky aktivní látky či pro modifikaci vlastností polymerního řetězce, vedoucí např. k usnadnění enzymatické degradace připravených nosičů.

Byly vyvinuty techniky přípravy trojrozměrných vláknitých nosičů na bázi poly(γ -benzyl-L-glutamátu-*co*-2,2,2- γ -trichlorethyl-L-glutamátu). Dále byly studovány možnosti jejich chemické modifikace s cílem vytvořit biologicky aktivní povrch. Přítomnost více reaktivní 2,2,2- γ -trichlorethyl-L-glutamátové jednotky v polymerním řetězci umožnila reakcí s propargylaminem zavést na povrch nosičů acetylenové skupiny, které byly za použití tzv. „Clik chemie“ následně využity k modifikaci povrchu peptidy s biologicky aktivní RGDS sekvencí aminokyselin. Stanovení vhodných podmínek reakce a množství takto navázaných peptidů na povrch nosičů byly studovány pomocí ¹³¹I radioznačených peptidů.

Poděkování:

Výzkum byl realizován za podpory grantu GA AVČR č. KJB400500904 a výzkumného projektu Centra buněčné terapie a tkáňových náhrad, MŠMT č. 1M0538.

P-07

TERMOSENZITÍVNE VLASTNOSTI AMFIFILNÝCH ŠTATISTICKÝCH KOPOLYMÉROV Z ALIFATICKÝCH A AROMATICKÝCH 2-OXAZOLÍNŮV

N. Petrenčíková, J. Kronek, A. Kleinová, J. Lustoň

Ústav polymérov, Centrum excelentnosti GLYCOMED, Slovenská akadémia vied,

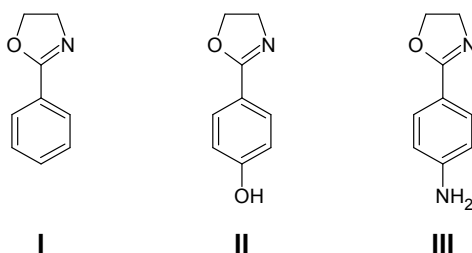
Dúbravská cesta 9, 84236 Bratislava, Slovenská republika, upolnpet@savba.sk

2-Oxazolíny reprezentujú zaujímavé zlúčeniny vhodné na prípravu presne definovaných polymérov. Polyméry pripravené z 2-alkyl-2-oxazolínov s krátkym alkylovým substituentom sú vo vode rozpustné a termosenzitívne materiály [1]. Polyméry na báze 2-oxazolínov tiež majú využitie v biomedicínskych aplikáciách, ako napríklad v transporte a uvoľňovaní liečiv, génovom inžinierstve, membránových technológiách alebo v biokatalýze [2]. Poly(2-oxazolín) je možné pripraviť kationovou polymerizáciou prebiehajúcou živým mechanizmom s použitím rôznych elektrofilných iniciátorov, napríklad alkyl halogenidov, esterov sulfónových kyselín, silných minerálnych kyselín a pod. [3].

Amfifilné polyméry a kopolyméry obsahujú polárnu a hydrofóbnu zložku v jednej molekule. Môžu byť pripravené rôznymi spôsobmi. Prvým je kombinácia polárneho 2-oxazolínu s komonomérom obsahujúcim nepolárny substituent. Príkladom je kopolymerizácia 2-metyl- a 2-etyl-2-oxazolínu s 2-fenyl-2-oxazolínom [4]. Ďalším spôsobom je príprava blokových kopolymérov kopolymerizáciou 2-oxazolínov s iným typom polymérov, ako sú polylaktidy [5] alebo polykaprolaktón [6].

Najznámejším príkladom termosenzitívneho polyméru na báze 2-oxazolínov je poly(2-etyl-2-oxazolín) (PETOX) s LCST (low critical solution temperature) rovným 64°C [1]. V prípade poly(2-izopropyl-2-oxazolínu) sa teplota fázového prechodu posúva do fyziologickej oblasti (35-40°C) [7].

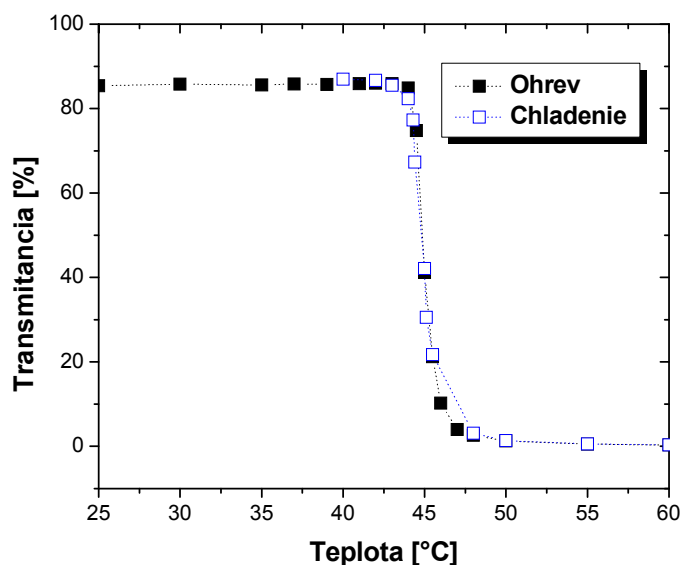
Cieľom našej práce bola príprava termosenzitívnych kopolymérov na báze 2-oxazolínov s možnosťou nastavenia teploty fázového prechodu. Ako polárny monomér sa použil 2-etyl-2-oxazolín a ako nepolárne komonoméry sa využili tri rôzne 2-aryl-2-oxazolíny (Obr.1).



Obr.1. Použité aromatické 2-oxazolíny.

Všetky kopolymerizácie sa robili v bloku alebo v roztokoch N,N-dimetylacetamidu pri 110 °C. Doba polymerizácie závisela na použitých monoméroch a použitom médiu. Štruktúra a zloženie pripravených kopolymérov sa zistili pomocou NMR a FTIR spektroskopie.

Termosenzitivné vlastnosti sa vyhodnocovali dvoma spôsobmi. Prvým spôsobom bolo vizuálne pozorovanie zákalu roztoku pri zahrievaní v termostatovanom kúpeli. Druhým spôsobom bolo sledovanie závislosti transmitancie pri 700 nm od teploty (Obr.2).



Obr. 2. Sledovanie teploty fázového prechodu kopolyméru AEOX10 obsahujúceho 10 mol.% 2-(4-aminofenyl-2-oxazolínu) použitím UV spektroskopie. Transmitancia sa merali pri 700 nm.

Zistil sa vplyv všetkých troch aromatických komonomérov na hodnotu LCST, pričom zvyšujúcim množstvom aromatického komonoméru sa LCST znižovala. Taktiež sa zistil vplyv aditív na teplotu fázového prechodu. V prípade zvýšenia iónovej sily roztoku sa teplota fázového prechodu znížila, kým prídavkom povrchovoaktívnej látky dochádzalo k zvýšeniu teploty fázového prechodu. To značí, že kombináciou použitého monoméru, zloženia

kopolyméru a pridaním vhodného aditíva je možné presne nastaviť teplotu fázového prechodu podľa požiadaviek.

Autori oceňujú finančnú podporu Slovenskej grantovej agentúre MŠ (VEGA 2/0157/09.). Termosenzitivne vlastnosti boli merané Dr. A. Kowalczyk z Cetra pre polymérne a uhľikové materiály PAV v Zabrze, Poľsko. Spolupráca s poľským partnerom bola podporená projektom bilaterálnej spolupráce APVV-SK-PL-002909.

Použitá literatúra:

1. Christova D, Velichkova R, Loos W, Goethals EJ, Du Prez F. New thermo-responsive polymer materials based on poly(2-ethyl-2-oxazoline) segments. *Polymer*, 2003; 44: 2255-2261.
2. Adams N, Schubert US. Poly(2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts. *Adv Drug Deliv Rev* 2007; 59:1504-20.
3. Aoi K, Okada M. Polymerization of oxazolines. *Prog Polym Sci* 1996; 21:151-208.
4. Hoogenboom R, Thijs HML, Fijten MWM, Van Lankvelt BM, Schubert US. One-Pot Synthesis of 2-Phenyl-2-oxazoline-Containing Quasi-Diblock Copoly(2-oxazoline)s under Microwave Irradiation. *J Polym Sci PtA: Polym Chem* 2007; 45:416-22.
5. Wang CH, Fan KR, Hsiue GH. Enzymatic degradation of PLLA-PEOz-PLLA triblock copolymers. *Biomaterials* 2005; 26: 2803-11.
6. Lee SC, Kim C, Kwon IC. Polymeric micelles of poly(2-ethyl-2-oxazoline)-block-poly(epsilon-caprolactone) copolymer as a carrier for paclitaxel. *J Control Rel* 2003; 89: 437-446.
7. Park JS, Akiyama Y, Winnik FM, Kataoka K. Versatile synthesis of end-functionalized thermosensitive poly(2-isopropyl-2-oxazolines). *Macromolecules* 2004; 37: 6786-6792.

P-08

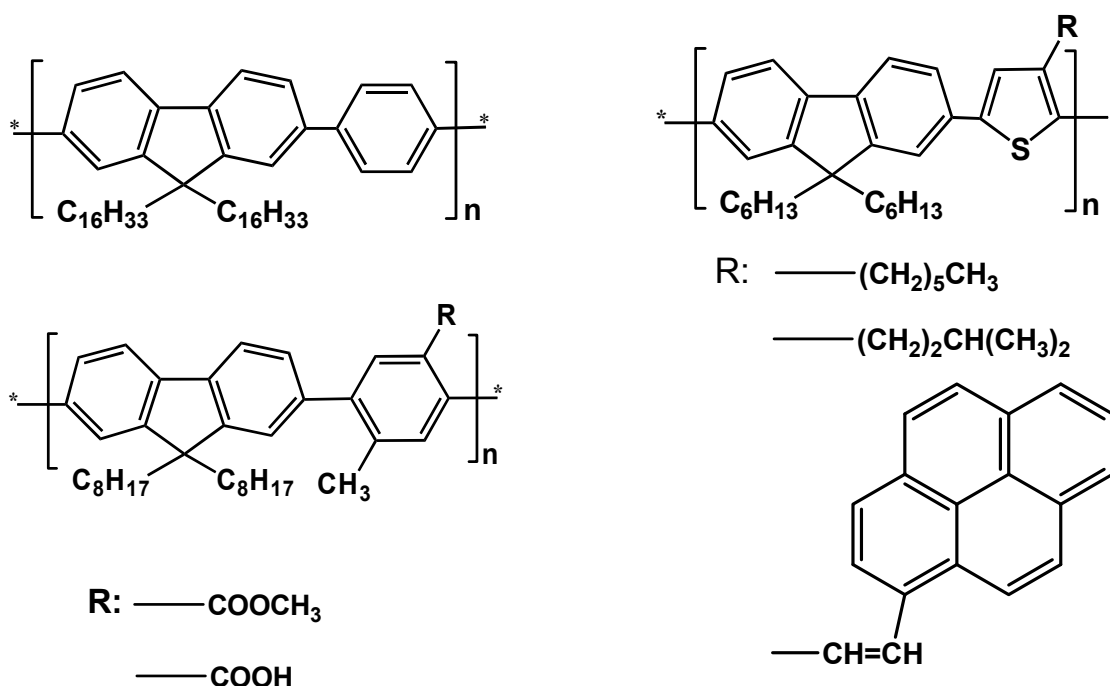
KONJUGOVANÉ KOPOLYMERY S FLUORENOVÝMI, FENYLENOVÝMI A THIOFENOVÝMI JEDNOTKAMI PRO OPTOELEKTRONIKU

P. Pavlačková, D. Výprachtický a V. Cimrová

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

(pavlacko@imc.cas.cz, http://www.imc.cas.cz/cz/umch/o_photonics.html)

Pomocí Suzukiho párování za katalýzy komplexů paladia bylo připraveno šest alternujících kopolymerů na bázi derivátů fluorenu, fenylenu a thiofenu. Struktura polymerů byla potvrzena elementární analýzou, NMR a IČ spektroskopií a chromatografickými metodami.



Byly studovány absorpční, fotoluminiscenční (PL), elektrochemické a v případě polymerů na bázi fluorenu a thiofenu i spektroeletrochemické vlastnosti připravených polymerů.

Materiály na bázi fluorenu a fenylenu emitovaly modré záření. PL vlastnosti kopolymerů na bázi fluorenu a thiofenu se lišily v závislosti na substituci thiofenového kruhu a jejich emise byla pozorována v zelené a oranžové části spektra viditelného záření. Emisní spektra měřená v tenkých vrstvách nanesených rotačním nanášením na křemenném sklíčku se lišila od PL spekter měřených ve zředěných roztocích. V pevném stavu docházelo k agregaci řetězců

makromolekul, čemuž nasvědčoval posun emisního maxima tenkých vrstev polymerů směrem k delším vlnovým délkám v porovnání s polohou emisních maxim měřených ve zředěných roztocích a taktéž velká hodnota Stokesova posunu. Nalezené kvantové výtěžky modré emise polymerů na bázi derivátů fluorenu a fenylenu měřené v roztoku THF byly v rozmezí hodnot 33 - 81 %. Polymery derivátů fluorenu a thiofenu vykazovaly nižší kvantové výtěžky v roztoku, které se pohybovaly v rozmezí 11 - 45 %.

Redoxní vlastnosti polymerů byly studovány pomocí cyklické voltametrie (CV). Z elektrochemických měření bylo prokázáno, že polymery na bázi derivátů fluorenu a thiofenu, vykazují vratné elektrochemické vlastnosti jak při oxidaci tak při redukci v porovnání s polymery na bázi derivátů fluorenu a fenylenu, u kterých ve dvou případech nebylo naměřeno vratné redukční chování.

Polymery na bázi fluorenu a thiofenu vykazovaly elektrochromismus. Toto jejich chování bylo studováno pomocí spektroelektrochemických měření.

Materiály na bázi fluorenu a fenylenu budou využity v elektroluminiscenčních diodách, zatímco materiály na bázi fluorenu a thiofenu budou využity ve fotovoltaických člancích ve směsi s dalšími materiály.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projekty MŠMT (grant č. 1M06031 a CZE031012) a GA AV ČR (grant č. IAA4050409).

P-09

PUSH-PULL FLUOROPHORES BASED ON IMIDAZOLE-4,5-DICARBONITRILE: A COMPARISON OF SPECTRAL PROPERTIES IN SOLUTION AND POLYMER MATRICES

Martin Danko,^a Pavol Hrdlovič,^a Jiří Kulhánek^b and Filip Bureš^b

^a*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 51 Bratislava,
Slovakia; martin.danko@savba.sk, upolhrdl@savba.sk;*

^b*Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Studentská 537, 53210 Pardubice, Czech Republic*

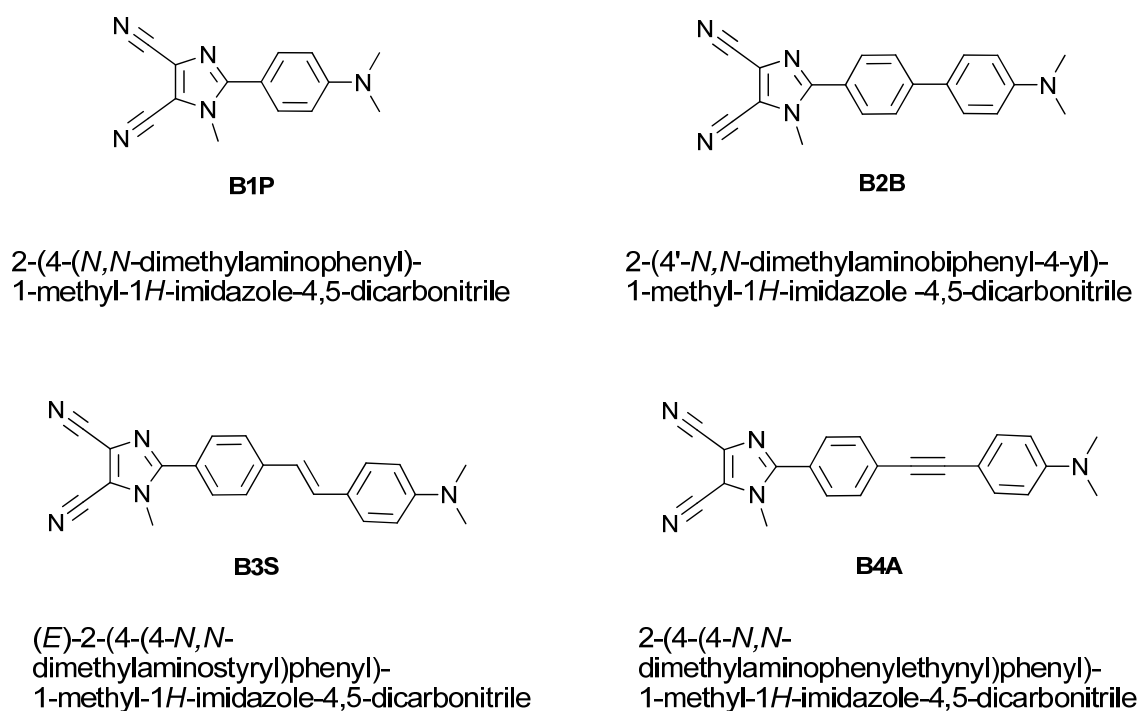
The push-pull systems end-capped with strong donors (D) and acceptors (A) connected by a π -conjugated path with various length and structure exhibit interesting optical and spectral properties due to the intramolecular charge transfer (ICT) [1]. The spectral properties of the compounds featuring ICT attracted considerable attention both in photochemistry and photobiology because of its large susceptibility to some parameters of environment as micro-viscosity and micro-polarity [1].

The desired D- π -A push-pull systems was gained by attaching the strong electron-donating *N,N*-dimethylaminophenyl moiety via π -conjugated linkers with 1-methyl-1*H*-imidazol-4,5-dicarbonitrile acceptor [2]. Linkers such as single bond (B1P), phenyl (B2B), styryl (B3S) and ethynylphenyl (B4A) moieties which systematically extended D-A pairs were used. The main goal of this paper is to characterize these new fluorophores exhibiting intramolecular charge transfer in various media with respect to their potential application in photonics.

The molecular structures of the investigated fluorophores B1P, B2B, B3S and B4A are given in Scheme 1. Their detailed synthesis was published elsewhere [2]. For detailed spectral characterization we used UV-Vis spectroscopy, steady-state and dynamic fluorescence as well as fluorescence quenching experiments.

The longest-wavelength absorption band was observed within the range of 300 to 400 nm. As a main spectral feature, a bathochromic shift was observed as a result of the elongation of the π -conjugated path separating the donor and the acceptor moieties. On the other hand, the more electronegative π -linker in B4A featuring triple instead of double bond caused rather hypsochromic shift (λ_{\max} of 356-375 nm) as compared with B3S [2,3]. The introduction of

ethynylene bridge between donor and acceptor in fluorophores, which acts as “insulator” in conjugation, was discussed elsewhere [3].



Scheme 1: Chemical structures abbreviations and names of investigated fluorophores.

The intense fluorescence was observed in non-polar cyclohexane and in chloroform within the range of 380 to 500 nm. Similar to absorption, the most red-shifted fluorescence up to 500 nm was observed for B3S featuring an addition styryl π -linker. The fluorescence in non-polar solvents and polymer matrices was rather intense with the quantum yield of 0.2 to 1.0. Compounds B2B, B3S and B4A showed intense fluorescence with more than 1 maximum (vibrational structure) in non-polar cyclohexane. The observed fluorescence of all fluorophores in chloroform was quenched by 1-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy piperidine by diffusion controlled bimolecular rate (cca $2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Polar solvents such as acetonitrile and methanol quenched the fluorescence too, but probably by a different mechanism. Whereas the observed fluorescence of these fluorophores in chloroform was red-shifted and partially quenched by addition of polar solvents such as acetonitrile or methanol, the fluorescence was strongly quenched in neat acetonitrile and methanol (Figure 1). The extent of quenching expressed as ratio of the quantum yields of fluorescence in chloroform to quantum yields of fluorescence in methanol or acetonitrile was within the range of 37 to 293 for B1P/Ac and B4A/MeOH, respectively.

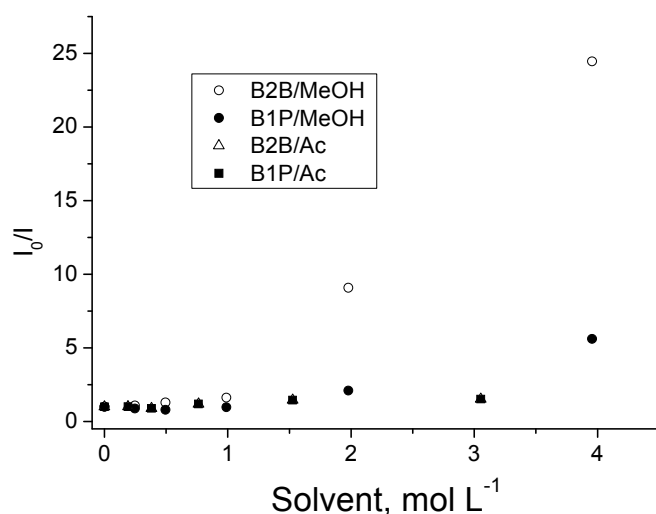


Figure 1: Effects of addition of methanol (MeOH) and acetonitrile (Ac) on the fluorescence of B1P and B2B in chloroform.

The fluorescence lifetimes were short (1 – 4 ns) for all measured fluorophores. The Stoke's shifts in chloroform were observed within the range of 4 000 to 8 000 cm⁻¹ and the largest one was observed for compound B1P. The large Stoke's shift indicates a large difference in spatial arrangement of the chromophore in the absorbing and the emitting states.

Acknowledgement:

M. Danko and P. Hrdlovič thank grant agency VEGA for support of project 2/0097/09. J. Kulhánek and F. Bureš thank the Czech Science Foundation (203/08/0076) and the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (MSM 0021627501).

References:

- [1] Z. M. Grabowski, Pure Appl. Chem. 65 (1993) 1751-1756.
- [2] J. Kulhánek, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvík, A. Růžicka, Dyes and Pigments 85 (2010) 57-65.
- [3] F. Bureš, W.B. Schweizer, J.C. May, C. Boudon, J-P. Gisselbrecht, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, Chem. Eur. J., 13 (2007) 5378-5387.

P-10

FLUORESCENCIA AKO NÁSTROJ URČENIA „ŽIVOSTI“ NITROXIDMI REGULOVANEJ RADIKÁLOVEJ POLYMERIZÁCII

Š. Chmela, E. Hrčková, J. Kollár, P. Hrdlovič

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9,

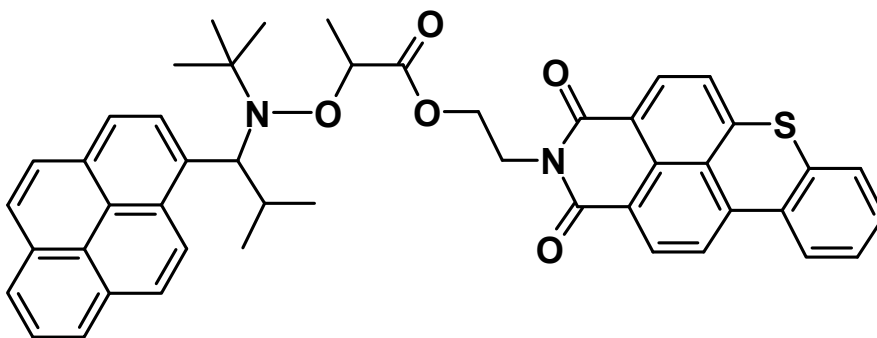
845 41 Bratislava, Slovensko

upolchme@savba.sk

„Živá“ radikálová polymerizácia regulovaná stabilnými nitroxidmi resp. alkoxydamínmi umožňuje jednoduchú prípravu homopolymérov s nízkym stupňom polydisperzity, ktoré majú výrazne lepšie fyzikálne a chemické vlastnosti a môžu byť použité ako makroiniciátory pre syntézu blokových kopolymérov. Doteraz bolo všeobecne akceptované, že rozsah „živosti“ procesu je vysoký pre všetky konverzie. Pre verifikáciu tohto tvrdenia sme zosyntetizovali a spektrálne charakterizovali sériu kombinovaných regulátorov, ktorá sa použila pri polymerizácii styrénu. Regulátory obsahovali okrem nitroxidu resp. alkoxydamínu fluorescenčnú značku. Stabilný nitroxylový radikál tvoril 2,2,6,6-tetrametylpiiperidín-N-oxyl = TEMPO a kovalentne viazanú fluorescenčnú značku tvoril benzotioxantón a rôzne substituovaný 1,8-naftylimid. Fluorescencia ako aj UV absorbcia bola použitá pre určenie koncentrácie nitroxidom ukončených polystyrénových reťazcov. Z takto získaných koncentrácií sa vypočítali teoretické mólové hmotnosti polystyrénov za predpokladu, že všetky reťazce sú značené. Porovnanie týchto údajov s hodnotami mólových hmotností z GPC meraní poskytlo rozsah značených aktívnych koncov polystyrénových reťazcov. Aplikácia regulátorov obsahujúcich fluorescenčnú značku viedla k zisteniu, že rozsah „živosti“ procesu závisí od konverzie. Tento pomer predstavoval hodnoty od 0,95 až po 0,4. Hodnota 1 predstavuje stav, keď každý polymérový reťazec je ukončený hydroxydamínom, obsahujúcim chromofór, teda živosť procesu je 100 %. Počet aktívnych koncov polystyrénových reťazcov obsahujúcich nitroxid klesá s rastúcou konverziou až do hodnoty ca. 40 %. Výsledkom by mal byť väčší rozsah terminácie a následne zvýšenie polydisperzity polystyrénu s rastúcou konverziou. Paradoxným je zistenie, že tento úbytok „živosti“ procesu nevedie k prirodzenému nárastu polydisperzie, pretože pripravené polystyrény sa vyznačujú úzkou distribúciou mólových hmotností pre celú škálu konverzií (1,1 - 1,3). Vysvetlenie spočíva

v extrémnom náraste viskozity reakčnej zmesi, ktorá eliminuje rozsah terminačných reakcií. Toto bolo dokázané porovnaním priebehu a charakterizácie získaných polystyrénov polymerizáciou v bloku a v roztoku. Polydisperzity boli vyššie v roztoku kvôli nižšej viskozite. Ak sa táto metóda polymerizácie použije iba za účelom prípravy polystyrénu pri vyšších konverziách tento fakt nemá vplyv na jeho vlastnosti. Navyše táto metodika umožňuje selekciu pripravených polystyrénov pre ich použitie ako makroiniciátorov pre prípravu blokových kopolymérov.

Pri radikálovej polymerizácii styrénu a akrylátov je možná aj termická iniciácia. Za účelom kvantifikácie počtu polymérnych reťazcov vznikajúcich pôsobením iniciátora a samozrejme aj pre určenie rozsahu živosti procesu sme sa zamerali na regulátory, ktoré obsahujú štruktúrnú jednotku akoxylamínu v kombinácii s dvoma rôznymi chromofórmi. Jeden by mal značiť začiatok polymérneho reťazca a druhý aktívny koniec, schopný ďalšieho rastu. TEMPO deriváty -2,2,6,6-tetrametylpiiperidínu- nie sú schopné regulovať polymerizácie akrylátov. Zamerali sme sa na alkoxylamín typu TIPNO, štruktúrne odlišný od cyklického TEMPA. Výber primeraných chromofórov, ktoré absorbujú a emitujú žiarenie pri rozličných vlnových dĺžkach je dôležitý, pretože na základe kvantifikácie absorpcie, resp. emisie sme schopní určiť množstvo značených polymérových reťazcov buď na oboch koncoch alebo iba na začiatku a konci reťazca. Bol zosyntetizovaný a spektrálne charakterizovaný derivát nasledovnej štruktúry



obsahujúci chromofóry pyrén a tioxantón, ktoré majú dostatočne odlišné spektrálne vlastnosti.

Táto práca vznikla za finančnej podpory APVV Projekt 0562-07 a VEGA 2/0082/08

P-11

FOTOCHEMICKY RIADENÁ DEGRADÁCIA LAKTÓNOVÝCH POLYESTEROV

K. Borská, M. Danko, J. Mosnáček, I. Janigová

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovensko,

tel.: +421 2 54777404, E-mail: katarina.borska@savba.sk

Z aplikačného hľadiska, či už biomedicínskeho alebo environmentálneho, má veľký význam štúdium zamerané na kontrolu rýchlosti degradácie biodegradovateľných polymérnych materiálov [1,2]. Fotochemické účinky nízkomolekulového benzilu (1,2-difenyletándión) na biodegradovateľný polyester poly(ϵ -kaprolaktón) (PCL) zatiaľ neboli sledované. Cieľom tejto práce bolo preštudovať fotochemickú degradáciu PCL v prítomnosti benzilu ako fotoaktívneho dopantu pomocou IČ spektroskopie a gélovej permeačnej chromatografie (GPC).

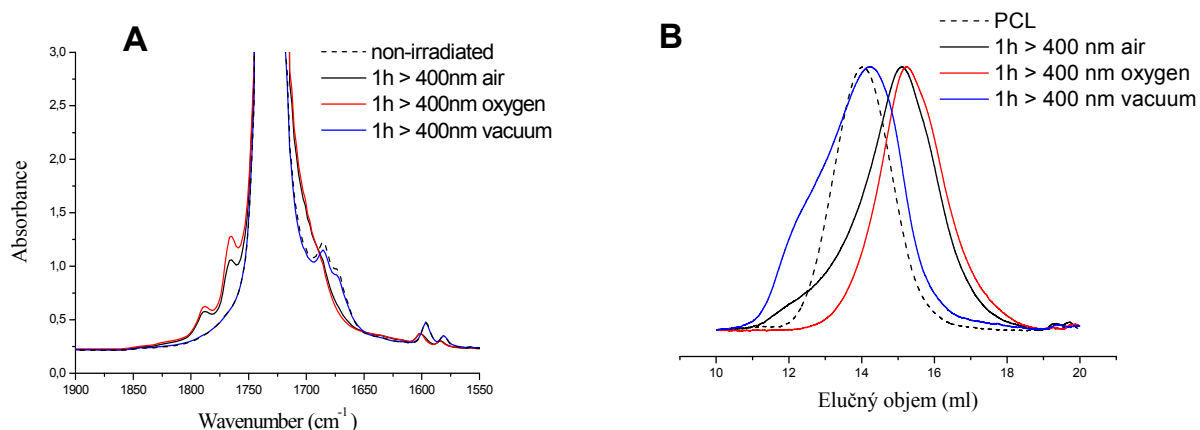
Vzorky filmov sa pripravili odlievaním roztoku benzilu a PCL v chloroforme. Fotoaktívny dopant sa použil v takej koncentrácii (10 hm%), aby bolo možné priebeh fotochemickej premeny benzilu sledovať bežnými spektrálnymi metódami ako je IČ spektroskopia. Ožarovanie vzoriek sa uskutočnilo na vzduchu, vo vákuu a v kyslíkovej atmosfére svetlom pri $\lambda > 400$ nm.

Produktom fotooxidácie benzilu v bežných polymérnych matriciach pri ožarovaní s vlnovou dĺžkou $\lambda > 400$ nm je benzoylperoxid [3-5]. Počas ožarovania polyméru pri tejto vlnovej dĺžke na vzduchu sa v IČ spektrách pozoruje pokles v oblasti vibračného pásu 1,2-dikarbonylových skupín pri 1660-1690 cm^{-1} (Obr. 1A).

Po 1 hodine ožarovania je viditeľná takmer kvantitatívna premena benzilu. Pokles intenzity vibračného pásu pri 1660-1690 cm^{-1} je v IČ spektrách sprevádzaný vznikom dvoch nových vibračných pásov pri 1750-1800 cm^{-1} zodpovedajúcich benzoylperoxidu.

Z IČ spektier filmov ožarovaných na vzduchu a v kyslíkovej atmosfére svetlom pri $\lambda > 400$ nm (Obr. 1A) je zrejmé, že zvyšovaním koncentrácie kyslíka sa zvyšuje množstvo vznikajúceho benzoylperoxidu, zatiaľ čo vo filme ožarovanom vo vákuu benzoylperoxid vôbec nevzniká. Z porovnania elučných kriviek (Obr. 1B) vyplýva, že rozsah degradácie PCL

sa zvyšuje s koncentráciou kyslíka. Naopak vo vákuu sa pozoruje zvýšenie mólovej hmotnosti v dôsledku rekombinácie polymérnych radikálov.



Obr. 1: Benzil v PCL filme (4 mg BZ / 40 mg PCL) po 1 hodine ožarovania v Spectramate na vzduchu, v kyslíku, vo vákuu pri $\lambda > 400$ nm pri izbovej teplote: **A**, IČ spektrá, **B**, GPC elučné krivky.

Na základe týchto pozorovaní predpokladáme, že vo vákuu dochádza hlavne k abstrakcii vodíka z PCL reťazca benzilom v excitovanom stave a následnej rekombinácii vytvorených makroradikálov. V prítomnosti kyslíka si konkurujú dva deje fotochemickej premeny benzilu - fotoperoxidácia a abstrakcia vodíka z PCL reťazca (Schéma 1A). Z výsledkov možno konštatovať, že zvyšovaním koncentrácie kyslíka sa znižuje rozsah abstrakcie vodíka v dôsledku vyššieho výťažku benzoylperoxidov a degradácia PCL je výraznejšia. Dôvodom je konkurenčná reakcia makroradikálov vytvorených po spomínanej abstrakcii vodíka s prítomným kyslíkom na úkor rozsahu rekombinačných reakcií. Reakcia makroradikálov s kyslíkom vedie k štiepeniu PCL reťazca za vzniku nových radikálov, čím sa efekt degradácie znásobuje (Schéma 1B).

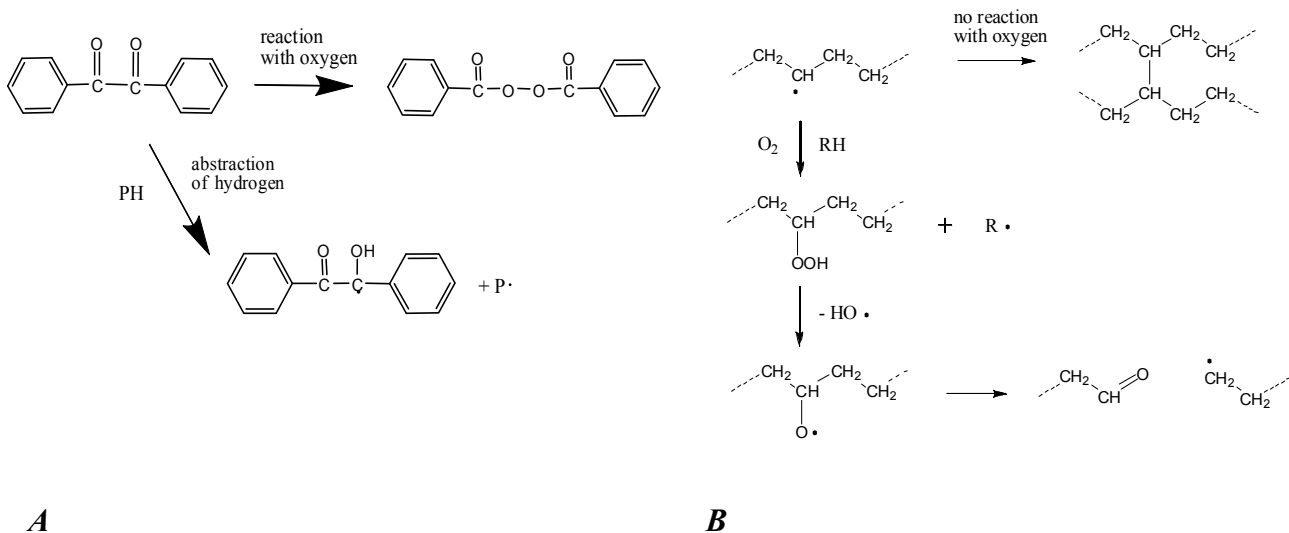


Schéma. 1: A, Fotochemická premena benzilu. B, Mechanizmus degradácie a rekombinácie alkylovej časti reťazca PCL.

Podakovanie: Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach - Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Autori ďakujú vedeckej grantovej agentúre VEGA za financovanie projektov 2/0097/09 a 2/0074/10.

Literatúra:

- [1] Nair L. S., Laurencin C. T.: Prog. Polym. Sci., 32, (2007), s. 762 – 798.
- [2] Han C., Ran X., Su X., Zhang K., Liu N., Dong L.: Polym. Int., 56, (2007), s. 593 – 600.
- [3] Lukáč I., Kósa Cs.: Macromol. Rapid Commun., 15, (1994), s. 929 – 934.
- [4] Kósa Cs., Lukáč I., Weiss R.: Macromol. Chem. Phys., 200, (1999), s. 1080 – 1085.
- [5] Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: Macromolecules, 37, (2004), s. 1304 – 1311.

P-12

PŘÍPRAVA POLY(ϵ -KAPROLAKTONU) V MONOMERNÍ FÁZI INICIOVANÁ 2-ETHYLHEXANOÁTEM ZINEČNATÝM A JEHO ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Jana Turečková^a, Jan Merna^a, Irena Prokopová^a, David Sýkora^b

^aÚstav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6, (jana.tureckova@vscht.cz, www.vscht.cz)

^bÚstav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6

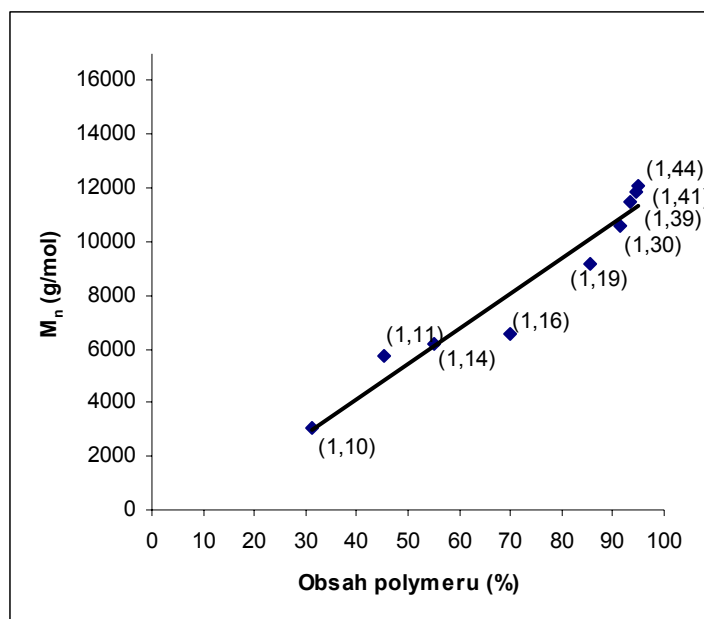
Alifatické polyestery patří do nepříliš početné skupiny syntetických polymerů, které jsou biodegradovatelné. K nejvýznamnějším z nich patří poly(ϵ -kaprolakton) (PCL).

Biokompatibilita PCL je využívána především v medicíně v aplikacích (1,2): řízené uvolňování léčiv, syntetické pojivo při zacelování ran, materiál pro ortopedické otisky aj. Zajímavými by se mohly stát i aplikace submikronových vláken, případně nanovláken.

Cílem této práce bylo ověření možnosti syntézy PCL v monomerní fázi za iniciace sloučeninou biogenního prvku náhradou za běžně používaný 2-ethylhexanoát cínatý ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), který je podezřelý z cytotoxických účinků a dále také eliminovat toxická, příp. hořlavá rozpouštědla nutná při běžně prováděných roztokových polymeracích (3).

Polymerace ϵ -kaprolaktonu v monomerní fázi byla iniciovaná 0,1 mol% 2-ethylhexanoátu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{Oct})_2$) v přítomnosti koiniciátoru butan-1-olu. Obdobně byla provedena i srovnávací polymerace iniciovaná $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Teplota polymerace se pohybovala v rozmezí 110 – 160°C. Polymerace byly prováděny v destilační baňce za stálého míchání pod inertní atmosférou argonu. Kinetika polymerace byla sledována s využitím plynové chromatografie stanovením obsahu nezreagovaného monomeru. Obsah polymeru byl zjišťován vázkově po extrakci polymerizátů methanolem za laboratorní teploty. Vzorky iniciované $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ vykazovaly ve srovnání se vzorky iniciovanými $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ řádově nižší početně průměrnou molární hmotnost a v důsledku toho i nižší hodnoty teploty tání a teploty skelného přechodu. Bylo prokázáno, že iniciátor $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ je méně aktivní než jeho běžně používaný cínatý analog což jeho použití sice omezuje, ale nevylučuje.

Hodnoty početně průměrné molární hmotnosti PCL připraveného za iniciace $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ rostly se vzrůstajícím obsahem polymeru v polymerizátu téměř lineárně, což naznačuje řízený průběh polymerace. Zvyšující se hodnoty indexu neuniformity polymeru (IN) s dobou polymerace ovšem ukazují na přítomnost vedlejších reakcí (Obr. 1). V rovnováze dosahovala početně průměrná molární hmotnost hodnot kolem 12000 g/mol. Po dosažení rovnováhy monomer, oligomery – polymer se hodnota početně průměrné molární hmotnosti s časem v podstatě neměnila, rostl jen IN, což může svědčit o probíhajících transesterifikačních reakcích.



Obr. 1: Hodnoty početně průměrné molární hmotnosti (M_n) v závislosti na obsahu polymeru, popisky datových bodů $IN=(M_w/M_n)$

V rovnovážných polymerizátech byl v závislosti na teplotě polymerace zjišťován obsah cyklického dimeru ϵ - kaprolaktonu, jako hlavního vedlejšího produktu polymerace. Pro stanovení tohoto makrocyklu byla využita kapalinová chromatografie (HPLC) s mobilní fází methanol-voda (60:40). Cyklický dimer ϵ -kaprolaktonu použitý jako standard pro kvantitativní analýzu cyklických oligomerů byl izolován frakční sublimací ze směsi makrocyklů vznikajících depolymerací poly(ϵ -kaprolaktonu) v přítomnosti oxidu hořečnatého jako katalyzátoru při teplotě 220 °C za sníženého tlaku. Získaný cyklický dimer byl přečištěn opakovanou krystalizací z methanolu. Produkty depolymerace byly charakterizovány analýzou HPLC – hmotnostní spektroskopie. Bylo zjištěno, že v rovnovážných

polymerizátech se obsah cyklického dimeru pohybuje kolem 2hmot.% vedle 1-2 hmot.% nezreagovaného monomeru.

Výsledky charakterizace připravených polymerů by měly být podkladem pro nastavení molekulárních parametrů, které vyhovují technologii jejich elektrostatického zvlákňování. Určujícím parametrem pro úspěšné zvlákňování polymeru je především hodnota jeho molární hmotnosti. V závislosti na výsledcích orientačního zvlákňování (ve spolupráci s Technickou univerzitou v Liberci*) bude molární hmotnost poly(ϵ - kaprolaktonu) regulována změnou koncentrace iniciačního systému, nebo teplotou.

*Za elektrostatické zvlákňování PCL děkuji Ing. Daniele Lubasové a Doc. Lence Martinové (Technická univerzita v Liberci).

Tato práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2010), grantu č. 106/09/1378 Grantové agentury ČR.

LITERATURA

1. Middleton, J. et al.: *Biomaterials*, 21, 2335-2346 (2000).
2. Hutmacher, D. W. et al.: *Polymer International.*, 56, 145-157 (2007).
3. Duda A. et al.: *Macromolecules* 35, 4266 (2002).

P-13

PŘÍPRAVA POLY((R)-3-HYDROXYBUTYRÁTU) VHODNÉHO PRO CHEMICKOU MODIFIKACI

M. Kutáčová, J. Brožek

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav polymerů,
Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika (marie.kutacova@vscht.cz)*

Poly((R)-3-hydroxybutyrát je přírodní biodegradovatelný semikrystalický polymer. Je produkován řadou bakterií, které jej využívají jako zásobní zdroj energie a uhlíku. PHB je vysoce stereoregulární polymer s až 80 % podílem krystalické fáze. Vysoký podíl krystalické fáze, který propůjčuje PHB některé nepříznivé mechanické vlastnosti, které se s postupnou dokrystalizací v čase ještě zhoršují. Problematické je také zpracování tohoto materiálu z taveniny, neboť v blízkosti teploty tání dochází k degradaci materiálu. Tyto nepříznivé vlastnosti lze zlepšit cíleným zásahem do pravidelné struktury řetězce PHB - chemickou modifikací, která spočívá v zavedení jiných strukturních jednotek do řetězce PHB.¹

Komerčně dostupný PHB o $M_v \sim 300\,000$ g/mol se nehodí pro přímou chemickou modifikaci. Byl proto podroben solvolýze s cílem snížit jeho molární hmotnost, zvýšit rozpustnost a zároveň zavést reaktivní koncové skupiny do struktury řetězce. Reakce byla prováděna ve vroucím chloroformu dle metodiky použité Špitálským a kol.², jako solvolyzační činidlo byl použit methanol, ethylenglykol nebo 1,6-hexandiol. Solvolýza byla katalyzována kyselinou sírovou nebo p-toluensulfonovou.

Rozsah solvolýzy byl sledován v závislosti na použitém alkoholu a experimentálních podmínkách. Produkty solvolýzy byly charakterizovány DSC, GPC a viskozimetrickými měřeními. Stanovený obsah koncových hydroxylových skupin byl porovnán s M_n z GPC.

Poděkování:

Tato práce byla financována z grantu č. 106/09/1378 Grantové agentury ČR, výzkumného záměru MSM 6046137302 a účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2010).

Literatura:

1. Ramsay B. A., Ramsay J. A.: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Poly(3-hydroxyalcanoates)*. John Wiley & Sons, Inc. (2002) 525.
(web: www.mrw.interscience.wiley.com/epst/index.html)
2. Špitalský Z., Lacík I., Lathová E., Janigová I., Chodák I., *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 856 (2006).

P-14

POLYESTERAMIDOVÉ NANOVLÁKENNÉ VRSTVY

L. Malinová, V. Benešová, J. Brožek

*Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6, Česká Republika (malinovl@vscht.cz, http://www.vscht.cz)*

Polyesteramidy (PEA) se zdají být velmi slibnými materiály, které kombinují dobré mechanické vlastnosti alifatických polyamidů s degradabilitou polyesterů. PEA na bázi ϵ -kaprolaktonu (CLO) a ϵ -kaprolaktamu (CLA) tvoří přechod od biologicky rozložitelného poly(ϵ -kaprolaktonu) k prakticky nerozložitelnému polyamidu 6, které se liší o 160 °C v teplotě tání a o 100 °C v teplotě skelného přechodu. Naše pozornost se zaměřuje na přípravu nanovlákných vrstev z těchto polymerů.

K přípravě nanovlákných vrstev byly použity statistické PEA o molárním zastoupení CLA/CLO jednotek 80/20 a 70/30. Kopolymery byly připraveny aniontovou kopolymerací CLA a CLO iniciovanou ϵ -kaprolaktammagnesium-bromidem [1].

Elektrostatické zvlákňování kopolymerů bylo provedeno z roztoku v Technické univerzitě v Liberci. Z řady testovaných rozpouštědel se nanovlákněné vrstvy vytvářely z roztoků PEA v kyselině mravenčí resp. směsi kyselina octová/mravenčí.

Vzorky nanovlákných vrstev a materiálů připravených polymeračním odléváním byly analyzovány DSC. U vzorku nanovláken CLA/CLO 80/20 byly zjištěny zásadní rozdíly v polohách a plochách endotermů tání oproti původnímu vzorku. To zřejmě souvisí s procesem elektrostatického zvlákňování, kdy může docházet k frakcionaci PEA dle polarity makromolekul.

Folie připravené lisováním a nanovlákněné vrstvy PEA byly podrobeny mikrobiologické degradaci účinkem bakterií *Thermobifida fusca* při 45 °C. Rozsah degradace byl vyhodnocen ze změn hmotnosti vzorku, redukovaných viskozit roztoků polymerů a SEM porovnáním s původními vzorky.

Literatura:

1. Chromcová D., Baslerová L., Roda J., Brožek J.: *Eur. Polym. J.* **44**, 1733 (2008).

Autoři děkují Ing. D. Lubasové z TU Liberec za přípravu nanovlákných vrstev a RNDr. Č. Novotnému, CSc. z MBÚ AV ČR Praha za provedení testů degradace. Tato práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2010), grantu č. 106/09/1378 Grantové agentury ČR.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF METALLIC NANOPARTICLES

M. Benkovičová^a, E. Majkova^a, I. Capek^b, T. Kocsisova^b

^a*Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 11
Bratislava, Slovak Republic*

(monika.benkovicova@centrum.sk, Eva.Majkova@savba.sk)

^b*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41
Bratislava, Slovak Republic*

(upolign@savba.sk, teodorakocsis@yahoo.com)

Nanotechnologies are based on a control of materials at the atomic and molecular level and stimulate development of nanoelectronics, nanomedicine, spintronics and plasmonics. The methods “bottom-up” are a possible way of nanostructures formation [1]. A controlled incorporation of nanoparticle assemblies into multilayer systems opens new possibilities of research and development of „custom designed“ materials with interesting physical properties. We utilize colloidal nanoparticles composed of a metallic core (Co, Fe-O, Ag, etc.) and organic shell (surfactant). The nanoparticle assemblies are supposed for applications in spintronic and plasmonic structures.

In this work the results on synthesis of Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 and Ag nanoparticles by a high-temperature solution phase reaction of metal acetylacetonates are presented [3]. The size, shape and ordering of nanoparticles are studied by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and small angle X-ray scattering methods (SAXS/GISAXS). The crystalline structure of nanoparticles is studied by grazing incidence X-ray diffraction and electron diffraction. The typical size of prepared nanoparticle is 3-4 nm in radius with the size dispersion around 10% for particular colloidal solution. The nanoparticles have spherical shape and well developed crystalline structure [4]. They are superparamagnetic at room temperature, the blocking temperatures being 22 K for Fe_3O_4 , and 204 K for CoFe_2O_4 . For CoFe_2O_4 particles the coercivity up to 1.75 T was found. The ZFC M(T) dependence of CoFe_2O_4 could point to the Verwey transition at 138 K.

For preparation of nanoparticle monolayer and multilayers a Langmuir-Blodgett method is applied which allows preparation of nanoparticle monolayer and multilayer assemblies over large areas (e.g. 3“ Si wafer). Usually, the hexagonal and cubic symmetries of nanoparticle arrays are observed. For spherical nanoparticles, the hexagonal ordering is typical [2]. For ordered multilayers two types of ordering may occur: 2D+1 ordering - nanoparticles are laterally ordered in layers but a vertical correlation of the nanoparticle position is missing and 3D - ordering if the periodicity of the nanoparticle positions is preserved also in the direction normal to the substrate.

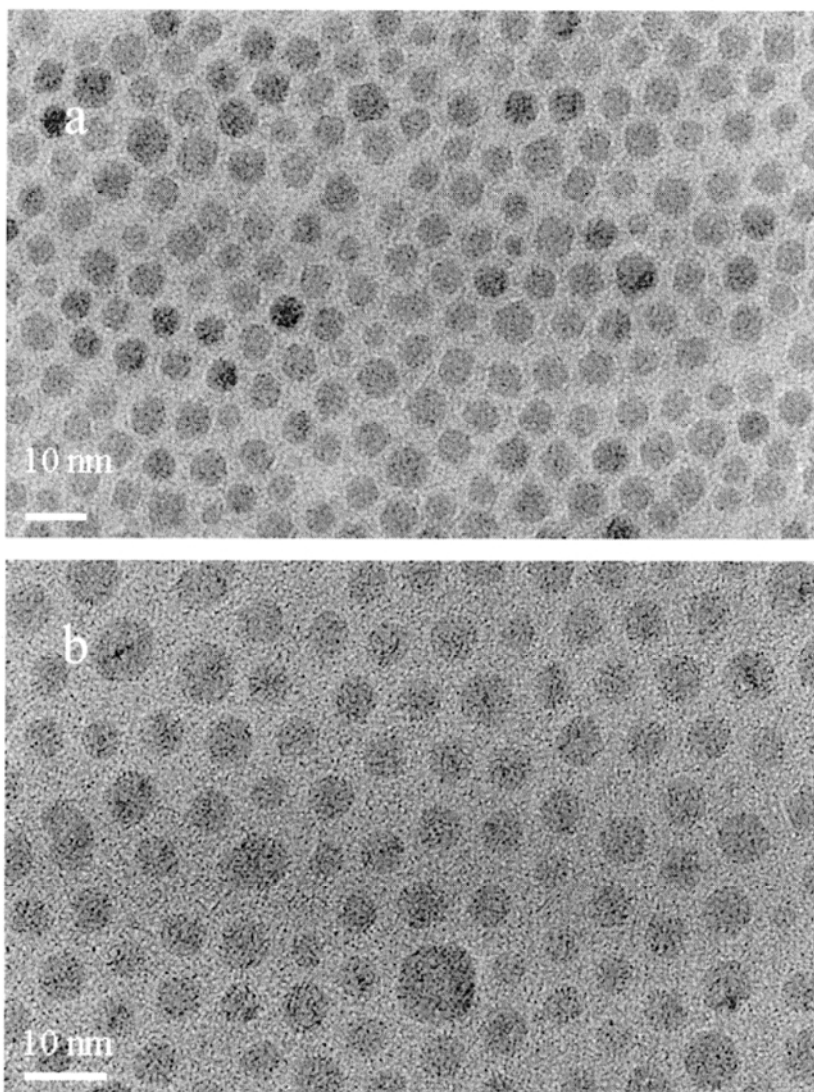


Figure: TEM images of Fe_2O_3 (a), Ag (b) nanoparticles.

Acknowledgements

This research was supported by the ASFEU MS SR, project Center for applied research of nanoparticles, ITMS 26240220011.

References

- [1] A. Bhushan (Ed.), Springer Handbook of Nanotechnology, Springer (2004).
- [2] P.Šiffalovič, E. Majková, L.Chitu, M. Jergel, et al: Phys. Rev. **B 76** (2007), 195432, P.Šiffalovič, E.Majková, L.Chitu, et al., Small **4** (2008), 2222, P.Šiffalovič, L.Chitu, E.Majková, K.Vegso, et al., Langmuir **26** (2010), 5451.
- [3] Sh. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, et al., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 273.
- [4] L. Chitu, M. Jergel, E. Majkova, S. Luby, I. Capek, et al., Mat. Sci. & Engn. C- **27** (2007) 1415.

P-16

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ BAKTERIÁLNÍ CELULÓZA-HYDROGEL

R. Hobzová^a, Z. Karpushkin^a, J. Kotek^a, M. Dušková-Smrčková^a,
J. Michálek^a, P. Gatenholm^b

^a *Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2,
162 06 Praha 6 (hobzova@imc.cas.cz)*

^b *Department of Chemical and Biological Engineering/Biopolymer Technology, Chalmers
University of Technology, SE-412 96, Gothenburg, Sweden*

V oblasti tkáňového inženýrství a buněčných technologií je v posledních letech značná pozornost věnována vývoji materiálů vhodných pro regeneraci a náhradu poškozených tkání. Z tohoto pohledu vzbudila bakteriální celulóza (BC) velký zájem díky své jedinečné struktuře a vlastnostem. Jako biokompatibilní a netoxický materiál nachází v současné době uplatnění v řadě biomedicínských oblastech, zejména pro náhrady měkkých tkání, např. kůže, kardiovaskulárních tepen, nebo chrupavek. BC je produkována bakteriemi *A. xylinum* z rodu *Acetobacter* v podobě 3-dimenzionální sítě skládající se z fibril o průměru přibližně 100 nm. Oproti celulóze z jiných zdrojů se BC vyznačuje zejména vysokou čistotou (neobsahuje příměsi ve formě hemicelulózy a ligninu), vyšším stupněm krystalinity (80-90%) nebo vyšší sorpční kapacitou pro vodu (99%).

Způsob přípravy a výsledná nanovláknenná struktura zapříčiňují, že BC vykazuje mechanicky anizotropní vlastnosti s vysokou pevností v tahu a modulem pružnosti ($E = 2,9$ MPa) ve směru podélném k vláknenné vrstvě, ale nízké hodnoty tlakového modulu ($E = 0,007$ MPa) ve směru kolmém k vláknenné vrstvě. V současné době je proto předmětem zájmu zlepšení tlakových mechanických vlastností BC s cílem rozšířit aplikační možnosti.

Jednou z možností jak toho dosáhnout je příprava kompozitů na bázi BC a jiného polymeru. Nadějnou cestou se jeví zejména příprava kompozitů se strukturou dvojité sítě, kdy druhá polymerní síť je zakomponována do již vzniklé vláknité struktury BC. Pro vytvoření druhé sítě jsou vhodnými kandidáty hydrogely jako např. polyvinylalkohol nebo methakrylátové hydrogely.

V této práci byla připravena série kompozitních materiálů BC-methakrylátový hydrogel pomocí UV polymerizace směsi monomer/síťovadlo impregnované do vláknité struktury BC. Jako monomery pro vytvoření hydrogelové matrice byly použity glycerolmonomethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát a 2-ethoxyethylmethakrylát. Rozdílná chemická struktura a stupeň hydrofility těchto monomerů umožňuje ovlivnit vlastnosti výsledných materiálů, a to zejména botnavost a mechanické vlastnosti. V závislosti na chemickém složení a síťové hustotě hydrogelové matrice a poměru BC/hydrogel byly sledovány mechanické vlastnosti - statický tlakový modul a dynamický smykový modul v závislosti na frekvenci.

Bylo zjištěno, že připravené kompozitní materiály vykazovaly výrazně vyšší hodnoty smykového i tlakového modulu v porovnání s čistou BC i hydrogelovou maticí. Získané hodnoty modulů v tlaku v řádu jednotek MPa jsou srovnatelné s hodnotami modulů některých lidských kloubních chrupavek. Volbou chemického složení a reakčních podmínek tak lze nastavit požadované vlastnosti kompozitů s hledem na jejich potenciální aplikaci.

Autoři děkují MŠMT a GA AV ČR za finanční podporu poskytnutou v rámci projektů č. 1M 0538 a KJB 400500902.

P-17

VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE POLYPROPYLÉNU S HYDROXIDOM HOREČNATÝM

Z. Nógellová, I. Janigová, I. Chodák

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovenská
republika*

Zuzana.Nogellova@savba.sk

Hydroxid horečnatý sa používa ako plnivo do plastov na zníženie horľavosti. Na vylepšenie tejto vlastnosti sa v poslednom čase tieto plnivá modifikujú, a to povrchovou úpravou anorganickými alebo organickými činidlami. Cieľom je efektívne znížiť horľavosť materiálov a zároveň zlepšiť, prípadne udržať mechanické vlastnosti.

V tejto práci sme testovali hydroxid horečnatý – tri typy Magnifin (Albemarle/Martinswerk, Germany), a to nemodifikovaný (Magnifin H-10) a s povrchovou modifikáciou (Magnifin H-10 A a Magnifin H-10 MV). Ako polymérnu matricu sme použili polypropylén Tatren HF 3 22 (Slovnaft, Slovensko). Pripravili sme vzorky v koncentračnom rozsahu od 10 do 80 hm.% plniva. Testovali sme mechanické a termické vlastnosti, ako aj horľavosť.

Horľavosť sa stanovovala metódou kyslíkového čísla (OI), ktoré udáva podiel kyslíka (v obj.%) v zmesi s dusíkom, pri ktorom horenie materiálu nie je trvalé. Ukázalo sa, že OI závisí od koncentrácie plniva a nie je ovplyvnené povrchovou úpravou. Tento záver potvrdili i merania termických vlastností metódou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC), kde sa zistilo, že hodnoty spotrebovaného tepla sú pre všetky tri typy plniva Magnifin prakticky totožné.

Výrazné rozdiely pre kompozity s jednotlivými typmi plniva sa pozorovali v hodnotách mechanických vlastností. So zvyšovaním koncentrácie plniva sa výrazne znižuje ťažnosť (predĺženie pri pretrhnutí). Kvalitatívne zmeny súvisiace s deformáciou v závislosti od koncentrácie plniva sa pozorovali s ohľadom na použitú povrchovú modifikáciu. Pri nemodifikovanom plnive značný pokles ťažnosti nastáva pri 20 hm.% plniva, kde sa pozoroval prechod z húževnatého na krehký lom. Pri plnive modifikovanom vinylsilánom (Magnifin H-10 A) sa táto oblasť prechodu posúva na 30 hm.% plniva. Pri plnive so špeciálnou (bližšie nešpecifikovanou) povrchovou úpravou (Magnifin H-10 MV) sú vzorky

ťažné ešte pri 50 hm.% plniva a stávajú sa krehkými až pri 60 hm.% plniva. Pevnosť v ťahu sa pri nemodifikovanom plnive znižuje po koncentráciu plniva 20 hm.%, potom sa nemení a opäť sa zníži pri maximálnej koncentrácii plniva – 70 hm.%. Pri plnive modifikovanom vinylsilánom je najnižšia pevnosť pri 30 hm.% plniva a potom sa nemení. Pri poslednom plnive pevnosť plynule klesá až po najvyššiu koncentráciu plniva – 80 hm.%. Moduly pružnosti sa so zvyšovaním koncentrácie plniva zvyšujú, pričom u vzoriek so špeciálnou úpravou sú o niečo nižšie než u vzoriek so zvyšnými plnivami.

PodĎakovanie. Táto práca bola podporená z projektu APVV 0203-07.

P-18

PROPERTIES OF BIODEGRADABLE PCL/B-STARCH COMPOSITES

Z. Kruliš^a, J. Kovářová^a, J. Kotek^a, L. Růžek^b, E. Šárka^c

^a *Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v. v. i., Heyrovsky Sq. 2,
162 06 Prague 6, krulis@imc.cas.cz*

^b *Czech University of Life Sciences, Kamýcka 129, 165 21 Prague 6*

^c *ICT Prague, Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Technická 5, 166 28
Prague 6*

Starch offers several potential advantages as a raw material for plastic applications. It is annually renewable, obtained from a variety of plant sources, and it is a low-cost material. Interest in its use in biodegradable plastics is also driven by the inherent biodegradability of starch as a carbon source. [1]

In order to broaden application, chemical modification has been performed to improve the starch-based materials quality. Acetylation represents also one approach to increase the water resistance of starch, since the hydrophilic hydroxyl groups are substituted with hydrophobic acetyl groups that prevent the formation of hydrogen bonding between the hydroxyl groups and water molecules. Starch acetates are novel biodegradable polymers which undergo slower degradation and swelling than native starch [2].

Blending with some other biodegradable synthetic polymer, such as poly(ϵ -caprolacton), is another way to improve the mechanical properties of starch-based plastics [3].

In this study, A and B type wheat starch in native or acetylated form, with degree of substitution (DS) of 1.5 – 2.3 (10, 20 and 40 wt.%), was blended with poly-(ϵ -caprolactone) (PCL). The following mechanical characteristics of the prepared films were derived from the stress-strain curves: Young modulus, yield stress, stress-at-break and strain-at-break. Water absorption of PCL/starch (60/40) films was determined according to ISO 62. The content of water in starch samples, as well as in the prepared composites with PCL was further confirmed by means of TGA. DSC was used to characterize their melting and crystallization behaviour. Optical microscopy, in combination with the image analysis system was used to

study the surface morphology of the PCL/starch films after 20-day and 42-day compost incubation.

Table 1. Mechanical properties of PCL/acetylated B-starch composites (60/40)

Degree of substitution of the acetylated B-starch	E [MPa]	σ_y [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
0,00	730 ± 75	$7,8 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,7$	265 ± 20
1,52	1305 ± 25	-	16.6 ± 2.2	1.9 ± 0.3
1,54	1215 ± 30	-	12.1 ± 1.0	1.3 ± 0.1
1,69	1220 ± 45	-	12.5 ± 1.1	1.4 ± 0.2
1,76	1240 ± 25	-	16.2 ± 0.3	2.0 ± 0.1
1,93	1110 ± 60	-	12.2 ± 2.7	1.5 ± 0.4
2,15	1235 ± 30	-	14.4 ± 1.4	1.6 ± 0.3
2,31	1250 ± 30	-	13.2 ± 1.0	1.8 ± 0.2

The acetylation of starch significantly affects the macroscopic mechanical behaviour of the composites. The mechanical properties of PCL/acetylated B-starch composites (60/40) are summarized in Table 1. Two basic features can be discerned. First, the Young modulus is markedly increased when acetylated starch is applied. On the other hand, changing the degree of substitution from 1.5 to 2.3 has almost no effect on the modulus value. Second, the acetylation of the starch dramatically influences failure of the composites. While PCL/B-starch (60/40) composite exhibits ductile behaviour, corresponding samples with acetylated B-starch fail in a brittle mode irrespective of the degree of substitution within the studied range.

Samples containing 40 wt % of acetylated starch do not show higher value of PCL crystallinity, as observed by Ventuccio [4] in case of the use of unmodified starch. However, when in our case acetylated starch was used, a shift of the melting temperature T_m to higher values was observed, while the overall crystallinity was either unchanged or slightly lower.

Weight loss of PCL-starch composites during composting

The composites containing native starch (A or B) were dissolved totally over 2 months of composting. We therefore tested the influence of the degree of substitution (DS) of the used acetylated B-starch on weight loss of created films after 20 days storage. It turned out that acetylation of starch reduced the degradation rate of the composites. From the results obtained

sofar, the weight loss does not seem to depend significantly on DS. It emerged from these data that PCL undergoes a slow degradation compared to the composites with starch in any form.

Acknowledgement:

The authors thank Grant Agency of the Czech Republic for financial support of the GAČR project 525/09/0607.

References:

1. J.L. Willet: Starch in polymer composition, in J. Be-Miller and R. Whistler (Edit.). Starch: chemistry and technology. 3rd ed. Academic Press/Elsevier, Burlington/London/San Diego/New York 2009
2. C. Fringant, M. Rinaudo, N. Gontard, S.E. Guilbert, H. Derradji, *Starch/Stärke* **50**(7) 292-296 (1998)
3. C.Bastioli, *Polym.Degr.Stab.* **59**, 263-272 (1998)
4. L. Ventuccio, G. Gorrasi, A. Sorrentino, V. Vittoria, *Carbohydrate Polymers* **75**, 172-179 (2009)

P-19

RELAXAČNÍ CHOVÁNÍ POLYMERNÍCH JÍLOVÝCH NANOKOMPOZITŮ

J. Nedbal^a, H. Valentová^a, Z. Sedláková^b

^a *Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, V Holešovičkách 2, 182 00*

Praha 8, Česká republika, jan.nedbal@mff.cuni.cz

^b *Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,*

Česká republika

Polymerní organicko-anorganické nanokompozity představují dvoufázové systémy, sestávající z organické polymerní matrice, do které jsou přidány anorganická plniva nanometrických rozměrů. Ta mají, vzhledem ke své dobře definované morfologii a struktuře, spočívající v relativně velkém povrchu, ztužující efekt. Takové materiály jsou v poslední době intenzivně studovány, protože dosahují významného zlepšení fyzikálních (mechanických) vlastností kompozitů při malých koncentracích anorganických plniv. K významným novým nanokompozitním materiálům patří nanokompozity s jílovými plniv.

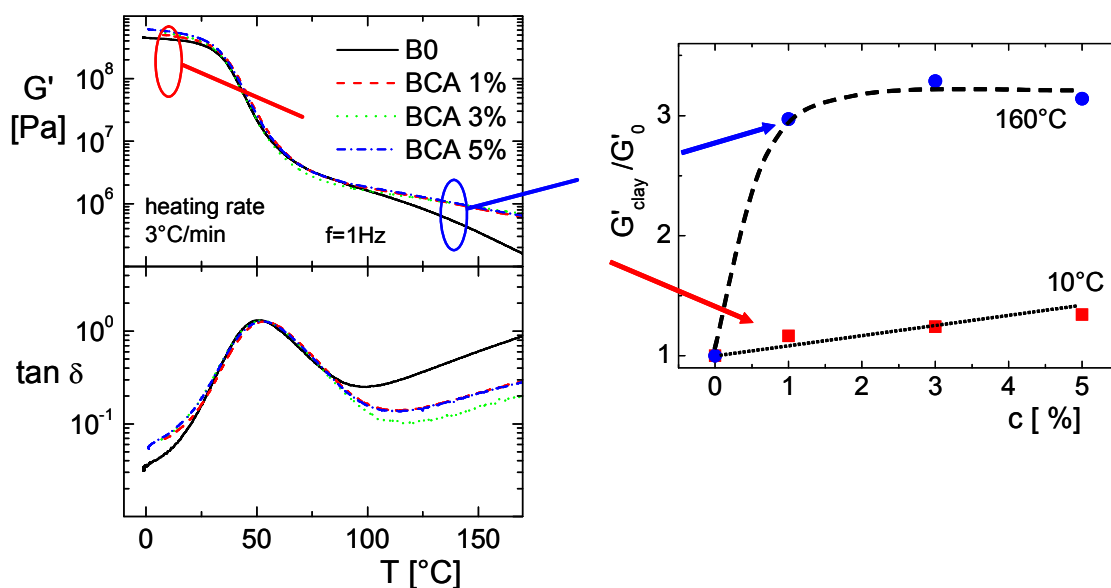
Studovali jsme relaxační, mechanické a dielektrické chování butylmetakrylátových latexů, plněných montmorilonitovými a organo-modifikovanými montmorilonitovými jíly Cloisite nebo Nanocor. Struktura připravených vodních dispersí byla studována pomocí WAXS, SAXS, dynamické fyzikální vlastnosti pak pomocí DSC, mechanické a dielektrické spektroskopie.

DSC měření byla prováděna pomocí kalorimetru Pyris v teplotním oboru od -30 °C do 180 °C při rychlosti chlazení resp. ohřevu 10 K/min. Mechanická měření složek komplexního modulu a dielektrická měření složek komplexní permitivity se uskutečnila ve stejném teplotním oboru při různých frekvencích vnějšího budicího pole na aparaturách firem Tritec a Novocontrol.

Charakterizace měřených butylmetakrylátových latexů pomocí střední velikosti montmorilonitových jíků je uvedena v tabulce 1, ze které vyplývá, že velikost nanočástic závisí jak na jejich koncentraci a modifikaci, tak na množství butylmetakrylátu použitým při jejich přípravě. Všemi třemi dynamickými metodami bylo nalezeno, že poloha hlavní přechodové oblasti ze skelného do kaučukovitého stavu není ovlivněna složením měřených vzorků.

Tabulka 1: Charakterizace butylmetakrylátových latexů

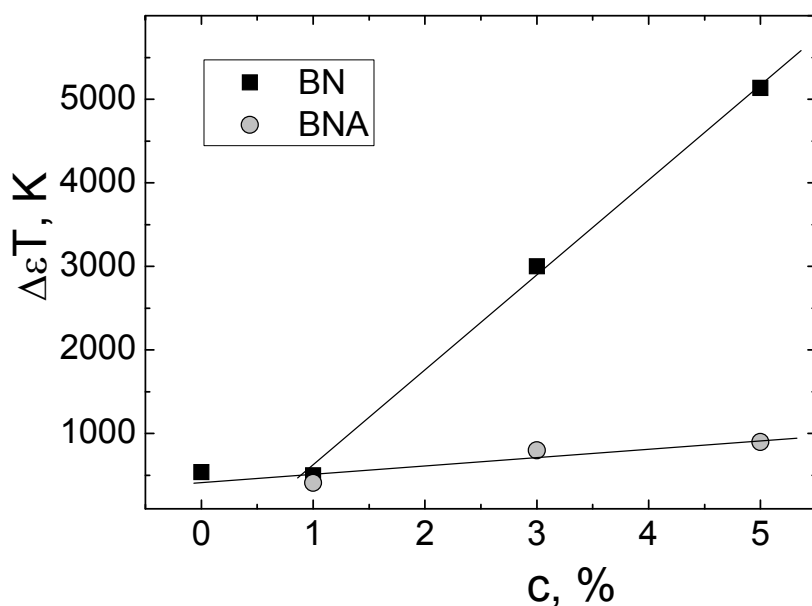
Latex	wt.% of PBMA	Střední velikost částic (nm)					
		wt.% Nanocor			wt.% Cloisite		
		1	3	5	1	3	5
BA1	46.7	99	105	108	107	-	-
BA2	39.7	88	103	106	88	95	-
BA3	30.5	66	78	99	66	67	61
B1	46.7	121	92	103	87	90	92
B2	39.7	67	70	86	88	82	83
B3	30.5	69	71	73	69	70	-



Obr. 1: Teplotní závislost reálné G' složky smykového modulu a ztrátové tangenty a koncentrační závislost modulu ve skelném stavu a v kaučukovité oblasti

Z vyhodnocení studia mechanického chování (obr. 1) vyplývá, že hodnota rovnovážného modulu se v oblasti kaučukovitého plató výrazně zvyšuje se zvýšením obsahu organicky modifikovaného jílu a to již od nejnižší koncentrace plniva 1%, jak je vidět z obrázku pro vzorky modifikované Cloisitem. To znamená, že zvyšující se obsah anorganických exfoliovaných částic působí v polymerní matici jako fyzikální síťovací činidlo a má tudíž ztužující efekt.

Dielektrická měření ukazují, že množstvím nanokompozitních jíů je ovlivněna Maxwell-Wagnerova polarizace, která je způsobena nespojitostí hustoty plošného náboje (vázaného) mezi polymerní maticí a částicemi plniva a je detekována v oblasti vysokých teplot a nízkých frekvencí. Velikost této polarizace (obr. 2) se zvyšuje s koncentrací nanočástic a to zejména u vzorků s organicky modifikovanými jíly, u nichž výrazně roste jejich plocha se zvyšující se koncentrací.



Obr. 2: Velikost Maxwell-Wagnerovy polarizace

Tento projekt byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím výzkumného záměru MSM 0021620835.

P-20

COVALENT MODIFICATION OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES FOR THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITES

M. Ilčíková,^a J. Mosnáček,^a A. Kleinová,^a D. Chorvát,^{a,b} K. Csomorová^a

*^aPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45,
Slovakia*

(upolmail@savba.sk, [http:// www.polymer.sav.sk](http://www.polymer.sav.sk))

^bInternational Laser Centre, Ilkovicova 3, 841 04 Bratislava, Slovakia

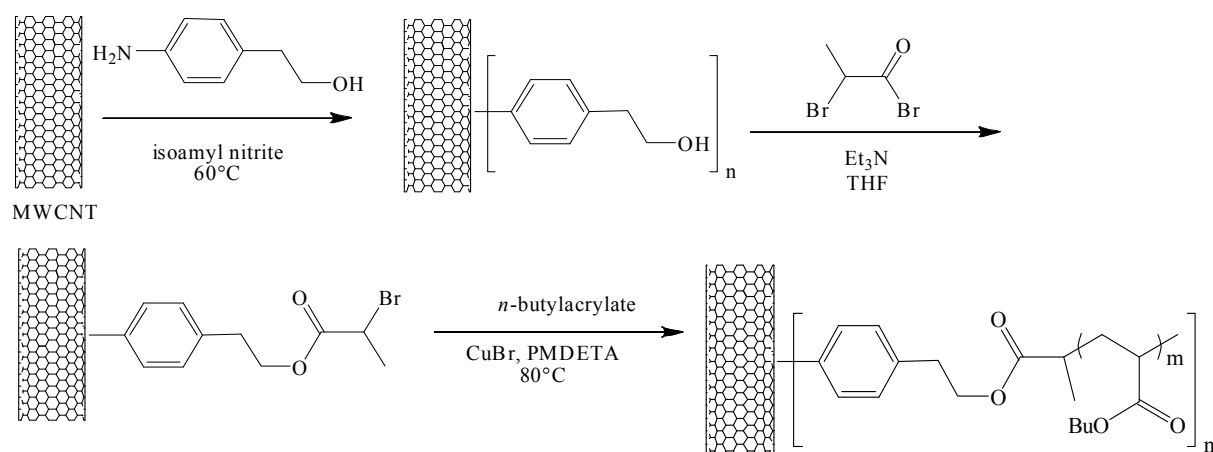
Since their discovery, carbon nanotubes have attracted particular attention for their unique structural, mechanical and electrical properties. However, thank to strong van der Waals interactions, CNTs tend to aggregate and their not uniform dispersion limits their applications. Therefore, various CNT functionalization methods have been developed. Functionalization of CNTs with long molecules and polymer chains enables CNT to suppress the interactions even with low degree of functionalization.

In this work, multiwall carbon nanotubes (MWCNT) were covalently modified in order to achieve their location in one phase of triblock copolymers – thermoplastic elastomers. This modification is expected to cause significant changes in mechanical and electrical properties of final composite materials.

Surface of MWCNTs was modified by a) polymerization of butyl acrylate by “grafting from” method (MWCNT-PBA), or b) covalent bonding of cholesteryl groups. The former modification was prepared for using in composites with PMMA-b-PBA-b-PMMA matrix. The later modification was performed for using with styrene-isoprene-styrene matrix. In both cases first MWCNTs surface was modified by isoamyl nitrite to introduce hydroxyl groups onto MWCNTs surface. Esterification of theses hydroxyl groups on MWCNT surface by reaction with 2-bromopropionyl bromide, atom transfer radical polymerization (ATRP) initiator was bonded onto MWCNT surface. Polybutyl acrylate (PBA) was then grafted from the surface of multiwall carbon nanotubes by ATRP using 2-bromopropionate-4-

hydroxyethylphenyl modified MWCNTs and ethyl 2-bromopropionate as initiators, and CuBr/PMDETA as a catalytic system.

The MWCNT-PBA samples were characterized by gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analyses (TGA), and Fourier transmission infrared spectroscopy (FTIR). According to GPC in THF with PBA standards, molecular weight of PBA grafted form the MWCNT surface was 5400 g/mol, and PDI was 1.13. The average content of grafted PBA determined by TGA in both nitrogen and air atmosphere was about 25 ± 3 wt. % (see Fig. 1a). FTIR spectra (ATR, Ge) (see Fig. 1b) proved the presence of PBA chains on the carbon surface. After modification of MWCNTs, new peaks corresponding to PBA appeared at 1800 to 1100 cm^{-1} .



Scheme 1 Synthesis of poly (butyl acrylate)-MWCNTs

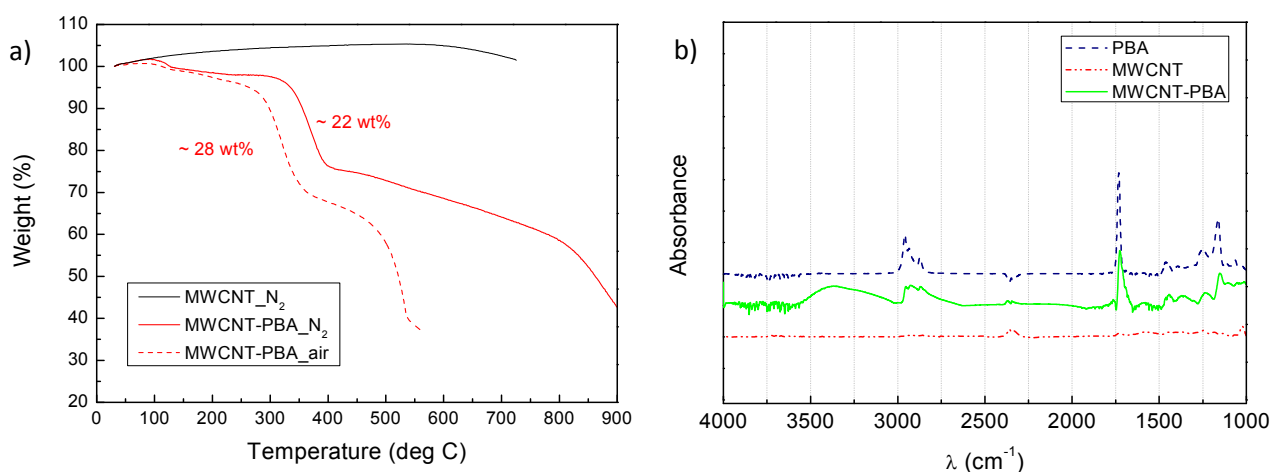


Fig. 2 a) TGA analyse of neat MWCNT and MWCNT-PBA under nitrogen atmosphere and MWCNT-PBA under air; b) FTIR (ATR, Ge) spectra of neat carbon nanotubes (MWCNT), poly(*n*-butyl acrylate) (PBA) and PBA grafted carbon nanotubes (MWCNT-PBA).

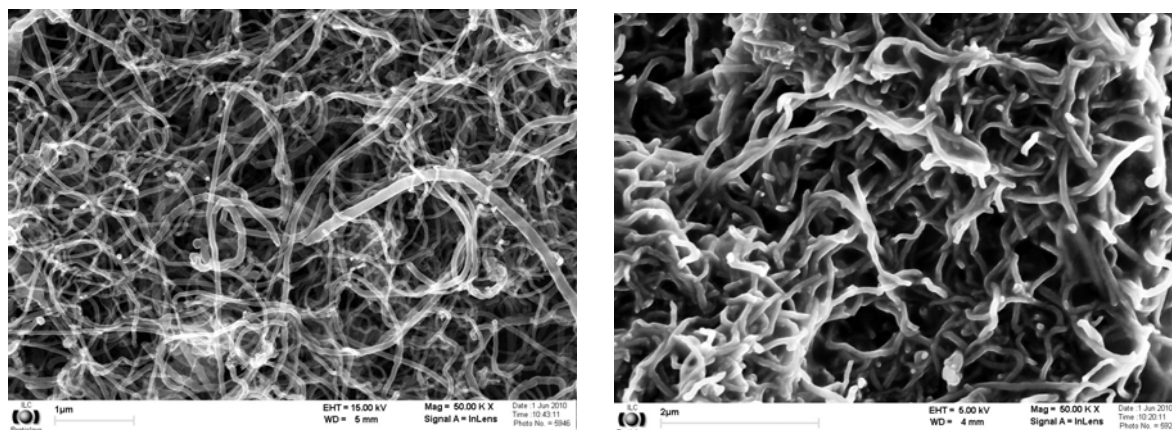
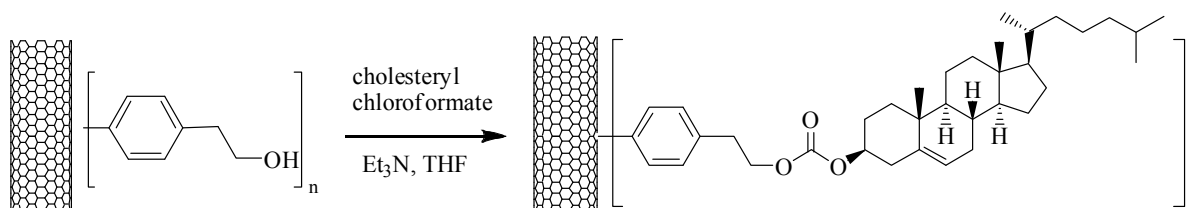


Fig. 2 SEM images of neat MWCNTs (left) and PBA-MWCNT (right)

Cholesterol-chloroformate was grafted to MWCNTs by esterification of 4-hydroxyethylphenyl MWCNTs in the presence of triethylamine (Et₃N). Modification of MWCNT surface was proved by TGA. The content of grafted cholesteryl groups determined by TGA in nitrogen atmosphere was about 4 wt %.



Scheme 2 Synthesis of 4-(2-(cholesteryloxycarboxy)ethyl) phenyl MWCNTs

Acknowledgement. The authors thank for the financial support of the European Commission within 7th Frame Program (project NOMS, contract no. 228916), the Grant Agency VEGA through Grant 2/0074/10 and Centre for materials, layers and systems for applications and chemical processes under extreme conditions Stage II supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

P-21

CENTRUM EXCELENTNOSTI PRE MATERIÁLY, VRSTVY A SYSTÉMY PRE APLIKÁCIE A CHEMICKÉ PROCESY V EXTRÉMNYCH PODMIENKACH A MOŽNOSTI SPOLUPRÁCE

M. Omastová^a, I. Krupa, M. Boča^b, B. Kubíková^b

^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45, Slovensko

(e-mail: upolmaom@savba.sk)

^bÚstav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava 45, Slovensko

Aj Slovensko, člen Európskej únie (EU) spája svoje aktivity s trendami únie. Jedným z nástrojov, ktoré EÚ využíva na vyrovnávanie rozdielov medzi bohatými a chudobnými regiónmi v rámci zjednotenej Európy sú aj štrukturálne fondy, ktoré nefinancujú individuálne projekty, ale viacročné programy regionálneho rozvoja. V rámci výzvy vyhlásenej v roku 2008 *Podpora sietí excelentných pracovísk výskumu a vývoja ako pilierov rozvoja regiónu v Bratislavskom kraji*, vznikol projekt Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach – MACHINA. Centrum združuje štyri inštitúcie: Ústav anorganickej chémie SAV (žiadateľ), Ústav polymérov SAV, Chemický ústav SAV a Slovenskú technickú univerzitu (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie). Centrum MACHINA datuje svoj vznik k 14. máju 2009.

Hlavná aktivita Centra excelentnosti (CE) MACHINA súvisí s vybavením CE špičkovými prístrojmi potrebnými pre realizáciu projektov. Vytvorili sa tri laboratória:

- laboratórium pre vývoj anorganických materiálov pre aplikácie v extrémnych podmienkach
- laboratórium pre vývoj materiálov na báze polymérov pre progresívne aplikácie
- laboratórium pre prípravu biopalivových článkov založených na využití nanoštruktúr.

Laboratórium pre vývoj anorganických materiálov sa zaoberá výskumom anorganických keramických nano-kompozitov, prírodných nanomateriálov na báze vrstevnatých kremičitanov a tiež króziou špeciálnych anorganických materiálov. Vývoj nových progresívnych keramických materiálov, posilnil špeciálny obrábací stroj na rezanie a zbrusovanie s diamantovými nástrojmi – **diamantová fréza** JUNG JE 525 P (K. Jung GmbH, Nemecko). Pre nové materiály je potrebné získať základnú informáciu o prvkovom zložení študovaných sústav. Pre tieto účely sa zakúpil *vlnovo disperzný röntgenový fluorescenčný*

spektrometer - ARL Advant'X Intellipower 3600 XRF (Thermo Fisher Scientific, USA). Týmto prístrojom je možné zistiť až 84 prvkov periodickej tabuľky prvkov.

Novými zariadeniami sa dovybavil aj parter, FCHPT. Na Ústave anorganickej chémie, technológie a materiálov nová **korózna komora SKB 400 A-TR** (Liebisch, Nemecko) slúži na skúmanie predovšetkým odolnosti materiálu v extrémnych podmienkach.

Kľúčové problematiky, ktoré sa v rámci novovybudovaného laboratória pre vývoj materiálov na báze polymérov pre progresívne aplikácie budú riešiť sú nasledovné: príprava a štúdium viacfázových systémov s polymérovou maticou, štúdium degradácie a následnej stabilizácie syntetických ako aj prírodných polymérov a využitie polymérov v liečbe civilizačných chorôb.

Ak sa pri príprave kompozitov použijú nanoplňiva, napr. uhlíkové nanotrubičky alebo íly, alebo špeciálne modifikované nanoplňivá, obyčajne je k dispozícii obmedzené množstvo nanoplňiva. **Mikromiešač DSM Xplore 15 Micro Compounder** (DSM, Holandsko), inštalovaný na Ústave polymérov, je miešacie zariadenie na prípravu polymérnych zmesí, kompozitov a nanokompozitov pracujúce v kontinuálnom režime pri teplotách až do 400 °C. Ďalším významným posilnením prístrojovej techniky bude **nanoindenter TI-750** (Hysitron, USA), ktorý predstavuje najmodernejšie súčasné zariadenie na charakterizáciu mechanických vlastností povrchov a tenkých vrstiev. Daný prístroj má viacero modulov ako sú nano/mikro indentation modul, nano/mikro-impact modul atď.

Laboratórium pre prípravu biopalivových článkov založených na využití nanoštruktúr bolo posilnené o **potenciostat Autolab PGSTAT 128N** (EcoChemie, Utrecht, Holandsko), spin coater - **odstredivý nanášač povlakov POLOS ACD200-NPP** (S.P.S. Vertriebs GmbH, Ingolstadt, Nemecko), a o **nanášač vrstiev Coatmaster 509 MC** (Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Nemecko). Všetky prístroje sa používajú pri riešení komplexných úloh prípravy účinných biopalivových článkov

Excelentnosť je jedným z dôležitých pilierov nielen v činnosti SAV. Vytvorené centrá excelentnosti už úspešne realizujú spoluprácu s veľkými aj malými priemyselnými podnikmi a utvárajú nové možnosti pre ďalšiu spoluprácu. Aj konferencia POLYMERY 2010 je platformou, kde po predstavení CE predpokladáme odštartovať ďalšie spolupráce.

Ďalšie informácie o CE MACHINA je možné nájsť na adrese www.machina.sk.

POĎAKOVANIE

Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

P-22

LIQUID CHROMATOGRAPHY UNDER LIMITING CONDITIONS OF DESORPTION: SPECIAL APPLICATIONS

A. Šišková, E. Macová, D. Berek

*Laboratory of liquid chromatography, Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia, Corresponding address:*

Dusan.Berek@savba.sk

Liquid chromatography of polymers under limiting conditions of enthalpic interactions (LC-LC) is a group of unconventional liquid chromatographic methods developed for separation of multicomponent polymer systems. The methods employ different velocities of small (eluent) molecules and large (sample) molecules within a high performance liquid chromatographic column packed by porous particles. Small molecules permeate practically all pores of the packing and therefore they elute slowly. Polymer species are partially or fully excluded from the pores and in absence of enthalpic interactions they are rapidly transported along the column in the exclusion mode. The appropriately chosen low molecular substances promote interactions of macromolecules within the column. If eluted in front of sample, the interaction supporting low molecular substances may create a slowly eluting *barrier* that is impermeable for the interacting macromolecules and efficiently decelerates their fast transport. Macromolecules of distinct interactivity can be easily separated in this way: barrier selectively decelerates more interactive species while the less interactive chains freely elute from the column in exclusion mode. Depending on the applied barrier action (adsorption, partition, phase separation) and on the experimental arrangement six different modes of LC LC can be created ⁽¹⁾.

In this contribution we shall deal with liquid chromatography under limiting condition of desorption, LC-LCD, which combines exclusion with adsorption. Column packing is an adsorptive, polar porous material, usually a narrow-pore bare silica gel. Mobile phase is composed from adsorption promoting (adsorli) and desorption promoting (desorli) liquids. Eluent composition is chosen so that it prevents adsorption of all sample constituents. A narrow zone of liquid that selectively promotes adsorption of one kind of polymer chains is injected in front of polymer sample; it forms the adsorption promoting barrier. With advantage, it is a mixture of the same liquids that create eluent however the concentration of adsorli is increased. The LC LCD method exhibits high separation velocity and selectivity, as

well as remarkable both sample capacity and recovery ^(1, 2). It also renders possible efficient discrimination and molecular characterization of minor constituents (<1%) from the major constituents, matrices of polymers blends ⁽³⁾, and parent homopolymers from the block copolymers ^(4, 5). Minor constituents may significantly affect physical properties of entire multi-component complex polymer systems. The major requirement for a successful separation of a complex polymer system with help of LC LCD is the sufficient difference in the adsorptivity of sample constituents. Moreover, separated polymer species must be well soluble in liquids of different polarity – otherwise it is difficult to control adsorption effects. Let us consider a block copolymer of poly(X)-b-poly(Y), which could contain two parent homopolymers, a less adsorptive poly(X) and a more adsorptive poly(Y). Adsorptivity of block copolymer is situated between those of parent homopolymers. Two barriers of different efficiency are to be used for a single step separation of all three polymeric constituents of such ternary system. The more efficient barrier is injected as first (B#1). It contains rather high amount of adsorli and effectively decelerates elution of the block copolymer - but allows unhindered elution of the non-adsorptive poly(X). The less efficient barrier (B#2) is injected later. B#2 allows the break-through of the block copolymer but it still efficiently hinders fast elution of poly(Y) homopolymer. Three peaks are formed on the chromatograms in case of block copolymer that contains both parent homopolymers. The situation with ternary blend of homopolymers is similar. If the sample were injected immediately after barrier, the peak of retained macromolecules would interfere with the peak of low molecular additives or impurities present in the sample. Therefore, a time delay is to be introduced between sample and the barrier B#2 injections ⁽⁵⁾. The LC LCD method is welcomed as the first-dimension separation in comprehensive molecular characterization of complex polymer systems with help of two-dimensional LC. It is followed by an on-line SEC ^(6, 7).

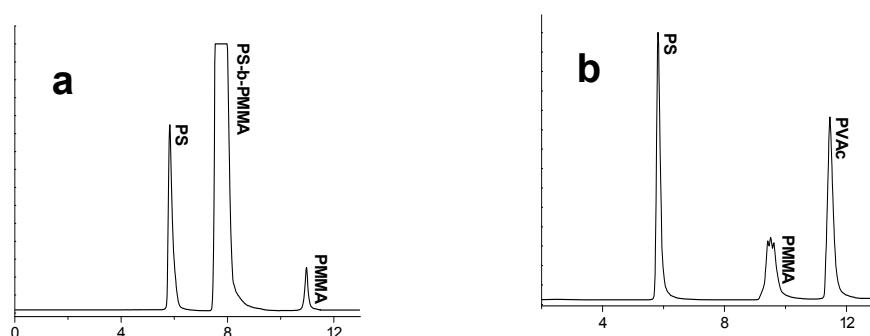


Figure: LC LCD separation of a copolymer PS-b-PMMA that contains PS and PMMA homopolymers (a), and of a three-component blend PS/PMMA/PVAc (b). Peaks were monitored by means of evaporative light scattering detector.

Special practical applications of the LC LCD separations represent two- and three-component polymer blends formed with low-solubility and/or high-adsorptivity homopolymers such as poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), and poly(butylene adipate). The LC LCD discrimination of a polymer prepared from renewable raw material, poly(lactic acid) from other polymers will also be discussed. Above homopolymers are important components of commercial packaging materials and some of them are advertised as biodegradable materials with good mechanical properties ^(6, 7).

Keywords: liquid chromatography under limiting conditions of enthalpic interactions; multi-component polymer systems; block copolymers; separation of macromolecular additives; solubility of aromatic polyesters.

Acknowledgement: This work was supported by Slovak grant agencies VEGA (Vedecká grantová agentúra, project 2/0171/09) and APVV (Agentúra na podporu vedy a výskumu, project 0592-07).

REFERENCES

1. Berek, D.: *Progr. Polym. Sci.* 2000, 25, 7011.
2. Šnauko, M.; Berek, D.: *Chromatographia* 2003, 57, S-56.
3. Berek, D.: *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 1798.
4. Berek, D.: *Macromol Chem Phys*, 2008, 209, 695 and 2213.
5. Berek, D.: *Polymer*, 2010, 51, 587.
6. Berek, D.: *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, 396, 421
7. Šišková, A., Berek, D.: Contribution to this Conference
8. Müller, R.J.; Kleeberg, I.; Deckwer, R.D.: *Journal of Biotechnology*, 2001, 86, 87
9. Lou, X.; van Dongen, J.L.J.; Janssen, H.M.; Lange, R.F.M.: *Journal of Chromatogr. A*, 2002, 976, 145

P-23

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF CONSTITUENTS IN IMMISCIBLE POLYMER BLENDS

B. Dimzowski, I. Fortelný, M. Nevoralová, J. Mikešová, M. Šlouf

*Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v.v.i, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,
Czech Republic (fortelny@imc.cas.cz, dimzowski@imc.cas.cz)*

Introduction

In our previous work we examined the morphology evolution during annealing or cooling of immiscible polymer blends containing polypropylene (PP) matrix and different amount of ethylene-propylene copolymer (EPM) as dispersed phase. Approximate theory of van der Waals forces induced coalescence of polymer blends containing anisometric droplets at the coalescence origin was derived.

Small amplitude sinusoidal oscillatory testing as a function of the test frequency is rapid and often used method to determine simultaneously the viscous and elastic properties of the polymers. Complex viscosity is a frequency-dependent viscosity function determined during forced harmonic oscillation of shear stress; it is related to the complex shear modulus. Complex viscosity function is equal to the difference between the dynamic viscosity and the out-of-phase viscosity, or imaginary part of the complex viscosity:

$$\eta^*(i\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

where:

η^* = complex viscosity

η' = dynamic viscosity (measure of viscous properties)

η'' = out-of-phase viscosity (measure of elastic properties)

Experimental

To characterize rheological behavior of the basic constituents in examined immiscible polymer blends (PP and EPM), a Physica MCR 501 rheometer (Anton Paar, Austria) equipped with electrically heated oven and parallel plate fixture of 25mm diameter was utilized. After determination of the linear viscoelastic region (LVR) using a strain sweep and

polymers stability checking with time sweeps at different temperatures, constituents of PP/EPM blend were characterized at a set of temperatures (170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C and 230 °C) following the changes in the complex viscosity during frequency sweeps in the frequency range 0.01- 100 rad/s, within LVR (5% strain). Considering that annealing of polymer blends at temperatures above 200 °C was done on thermally stabilized samples, frequency sweeps at these temperatures were performed also using stabilized polymers.

Results and conclusions

Typical response of viscoelastic polymer melts to frequency sweep is to exhibit elastic dominated behavior at high frequencies and viscous dominated behavior at low frequencies. This can be well observed on the following figures, showing the changes in the complex viscosity of PP (Fig. 1) and EPM (Fig. 2) with the angular frequency. Increase in the temperature contributed to lower complex viscosity; values tend gradually to merge while increasing the angular frequency, which is connected with the more pronounced elastical respond of the polymer melt.

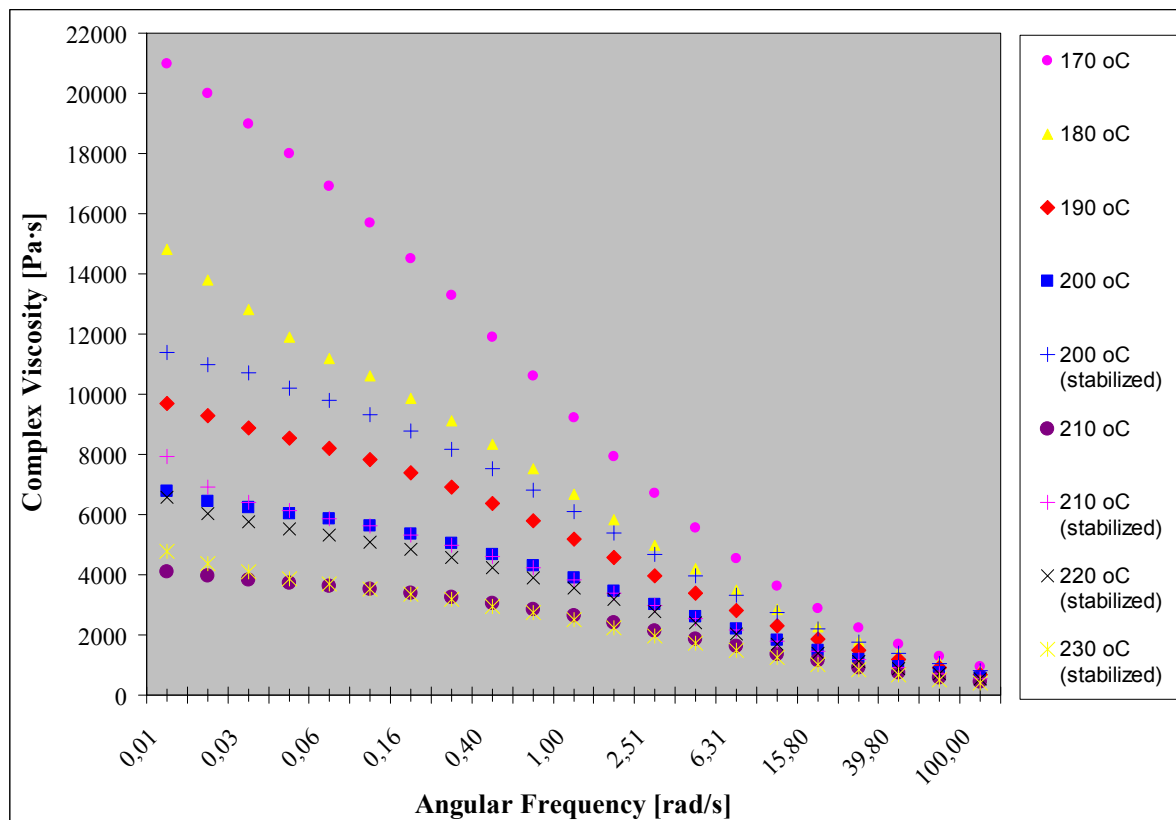


Figure 1. Oscillatory frequency sweep for PP at different temperatures.

Presence of a thermal stabilizer in PP contributed to higher values of the complex viscosity; lower values for the non-stabilized PP are consequence of its degradation (chain scission). The difference in the complex viscosity between non-stabilized and stabilized PP is decreasing while increasing the temperature, pointing to somewhat insufficient stabilization on higher temperatures. In this manner, it can be observed that the complex viscosity values for the non-stabilized PP at 200 °C correspond to the values for the stabilized at 210 °C; while for the non-stabilized PP at 210 °C to the values for the stabilized at 230 °C.

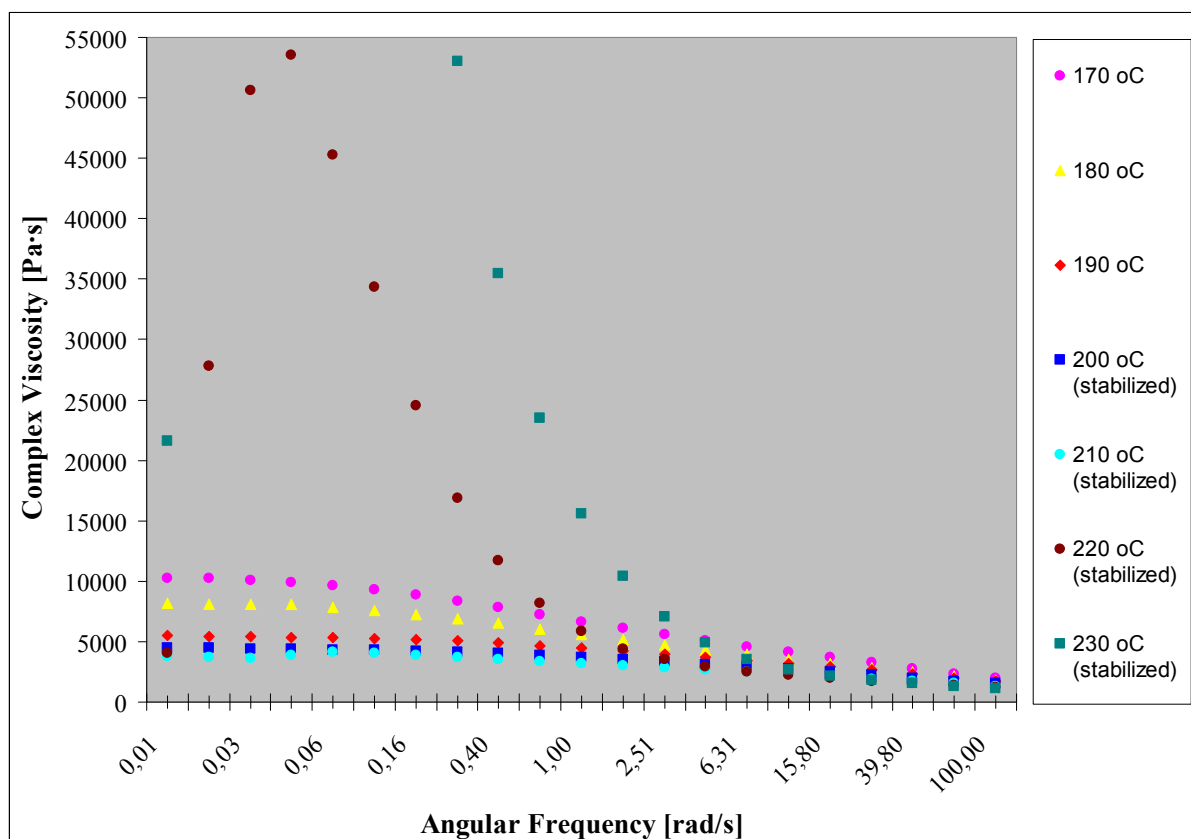


Figure 2. Oscillatory frequency sweep for EPM at different temperatures.

Oscillatory frequency sweep performed on EPM showed that the stabilization of EPM at 220 and 230 °C is insufficient. Maxima on the showed curves (complex viscosity vs. frequency) can be observed at these temperatures (see Fig. 2), probably caused by EPM branching and/or slight cross-linking which are contributing to increase in the molecular weight of EPM during measurement (at least in its starting period). At higher frequencies, where time period between the measured points is short, the dependence is becoming typical for polymer melts.

Acknowledgement: Financial support from the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (grant No. IAA200500903) is gratefully acknowledged.

P-24

STRUCTURE OF LONG-CHAIN POLYALANINE UNDER CONFINEMENT

P. Palenčár, T. Bleha

*Department of Molecular Thermodynamics, Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská cesta 9, Bratislava, 845 41, Slovakia, (upolppal@savba.sk,
<http://www.polymer.sav.sk/>)*

The macromolecules have the ability to organize into specific structural forms. The mechanism of a folding is widely studied especially for proteins. Recently, protein folding in confined spaces mimicking a dense in vivo environment gained much interest.^[1] Computationally, a convenient model of a confined protein is polyalanine (PA), well-known for its high propensity for the helical structures. Computational studies^[1-4] revealed that the preference for the individual secondary structures of PA depends on the medium and chain length considered.

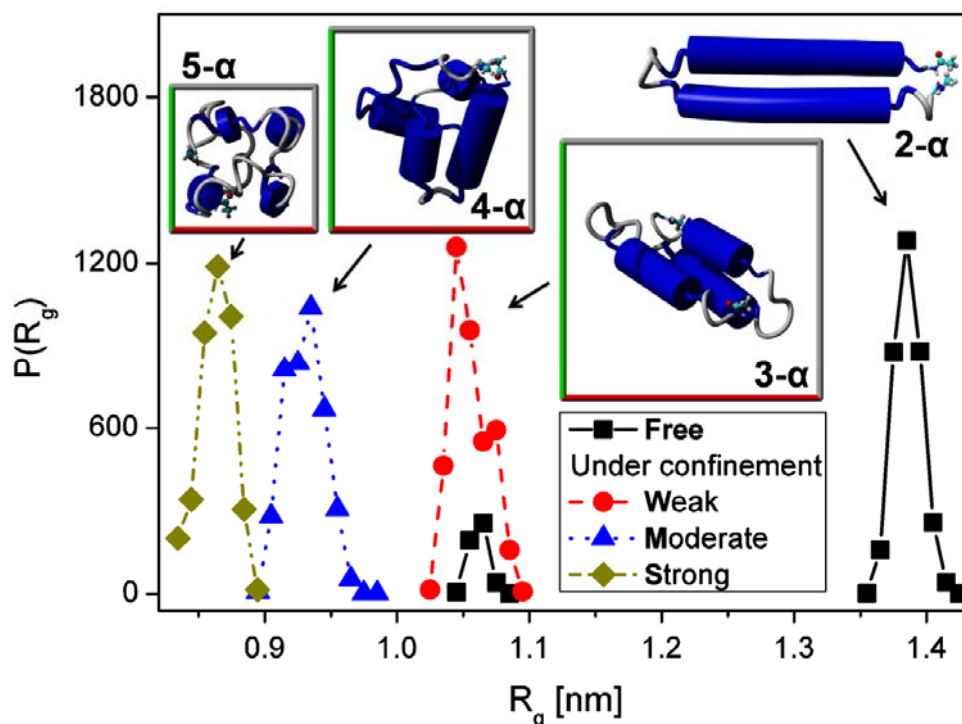


Fig. 1 Distribution functions of the radius of gyration of free and confined (given in the legend) long-chain PA at 303 K.

In the present study the behavior of a single long-chain PA molecule (Ala)₆₀ was simulated by all-atom molecular dynamics (MD) using Amber99 ϕ force field in vacuum. The various confinement geometry (slit, cylinder, cube and sphere) and strength was considered. In case of free PA it was found^[4] that a hairpin structure of two antiparallel α -helices was favored at $T = 303$ K. The “U” shaped double-leg structure (2- α) of free PA is depicted in Fig. 1. The organization of α -helices into parallel position in the hairpin was explained by attractive van der Waals interaction between helical legs, of about -2.5 kJ.mol⁻¹ per Ala unit. The preference for hairpins was found to persist in (Ala)₆₀ also under confinement. The representative structures of PA in a cube (Fig. 1) clearly show a transition of the double-leg into multiple-leg hairpins (3- α , 4- α , 5- α) upon increasing the confinement. Under weak and moderate confinement the broken PA helices sustain the hairpin character of the structure. However, under strong confinement the helices melt considerably. The hairpin structure of PA found in the present simulations has a direct bearing on the helix-turn-helix structural motif well-established in membrane proteins^[5].

Acknowledgements: This work was supported by the project APVV-0607-07 and in part by the Centre of Excellence COMCHEM.

- [1] Cheung, M.S.; Klimov, D.; Thirumalai, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102* (13), 4753-4758.
- [2] Levy, Y.; Jortner, J.; Becker, O.M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98* (5), 2188-2193.
- [3] Soto, P.; Baumketner, A.; Shea, J.E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (13), 134904-134910.
- [4] Palencar, P.; Bleha, T. *Macromol. Theor. Simul.* **2010**, accepted.
- [5] Khutorsky, V. *Biochem. Bioph. Res. Co.* **2003**, *301* (1), 31-34.

P-25

ŠTÚDIUM MOLEKULÁRNYCH VLASTNOSTÍ FARMACEUTICKÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE TUHÝCH ROZTOKOV A DISPERZIÍ AKTÍVNYCH LÁTOK V POLYMÉRNÝCH MATRICIACH

Olivia Policianova, Martina Urbanova, Jiri Brus

*Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,
Česká republika, e-mail: policianova@imc.cas.cz*

V tomto příspěvku je pomocou ssNMR prezentované štúdium štruktúry a segmentovej dynamiky tuhých disperzií a roztokov aktívnej farmaceutickej ingrediencie (API) v polymérnej matrici. Vo veľkom množstve klinických štúdií je demonštrované, že vyšší účinok API významne redukuje nebezpečie viacerých chorôb. Keďže mnoho farmaceutických substancií prejavuje nízku rozpustnosť vo vode, súčasným cieľom farmaceutického výskumu je zvýšiť rozpustnosť a teda zároveň i biodostupnosť týchto substancií.

Jednou s viacerých nádejných procedúr ako zvýšiť disolučnú rýchlosť, vo vode málo rozpustných liečiv, je transformácia z ich kryštalického stavu do viac rozpustného amorfného stavu, nanokryštalickej tuhej disperzie alebo tuhého roztoku.

V našej práci sa zameriavame na štúdium štruktúrnych vlastností APIí v pripravených tuhých polymérnych disperziách, ktoré prejavujú zvýšenie rozpustnosti. Ako typický model API s vyššou rozpustnosťou používame kyselinu L-askorbovú, zatiaľ čo α tokoferol nikotinát a kyselina acetysalicylová reprezentuje model s nízkou rozpustnosťou.

Tieto modelové zlúčeniny sme kombinovali s polymérnou, netoxickou, vo vode rozpustnou matricou (napr.: PEG, PVP atď.) niekoľkými procedúrami.

V niektorých prípadoch vytvorená interakcia liečivo-polymér podstatne prejavovala zvýšenie disolučnej rýchlosti API.

Štruktúrne výsledky zvýšenej rozpustnosti systémov - amorfných tuhých disperzií, sme následne skúmali pomocou ^{13}C CP/MAS NMR, ^{13}C - ^1H HETCOR a relaxačných experimentov.

Získané štruktúrne závery týchto systémov budeme porovnávať s morfológickým výskumom pomocou Ramanovej spektroskopie.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla za finančnej pomoci grantovej agentúry AVČR (Grant No. 2B08021).

P-26

STRUKTURNÍ ANALÝZA ANORGANICKÝCH ALUMINO-SILIKÁTOVÝCH POLYMERŮ POMOCÍ NMR SPEKTROSKOPIE V PEVNÉ FÁZI

Libor Kobera, Martina Urbanová, Jiri Kotek, Jiri Brus

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,

Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Czech Republic

(kobera@imc.cas.cz)

Vrstevnaté alumino-silikátové minerály (bentonit, kaolín atd.) jsou využívány v mnoha oborech lidské činnosti (výroba keramiky, příprava zeolitických katalyzátorů atd.). Jednou z možností využití silikátových minerálů je příprava amorfních alkalicky aktivovaných alumino-silikátových polymerů (geopolymerů), jež nacházejí široké uplatnění nejen jako alternativa k tradičním cementům a betonům, ale i v oblasti speciálních a konstrukčních materiálů (nosiče katalyzátorů v automobilovém průmyslu, konstrukční prvky raketových a tryskových motorů).

Nedávno bylo zjištěno, že stabilita těchto anorganických polymerů je ovlivněna přítomností molekulární vody, která je vázána v anorganické matici. Celková struktura a tím i mechanické vlastnosti výsledného produktu jsou ovlivněny postupem přípravy. Strukturní změny doprovázené změnou mechanických vlastností se obvykle projeví až v dlouhodobém časovém horizontu, proto bylo potřeba využít zrychleného stárnutí alumino-silikátových anorganických polymerů za hydrotermálních podmínek.

Pro pochopení a odhalení vzájemných souvislostí mezi strukturou a vlastnostmi připravených amorfních alkalicky aktivovaných alumino-silikátových polymerů byly použity pokročilé techniky NMR spektroskopie pevného stavu, převážně zaměřené na detekci kvadrupólových jader (^{23}Na , ^{27}Al). Pro získání detailní informace o struktuře byly dvou-dimenzionální více-kvantové experimenty (2D MQ/MAS) vhodně modifikovány $\{^1\text{H-X}\}$ REDOR sekvencemi. Tyto námi nově použité experimenty nám umožnily identifikovat různě hydratované strukturní jednotky přítomné v anorganické matici, které jsou odpovědné za stabilitu/nestabilitu systému.

P-27

STÁRNUTÍ PRYŽOVÝCH VRSTEV DOPRAVNÍCH PÁSŮ

H.Valentová^a, J.Nedbal^a, M.Neubert^b

^a *Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, V Holešovičkách 2,
182 00 Praha 8, helena.valentova@mff.cuni.cz*

^b *VVV MOST, spol. s r.o., Topolová 1234, 434 01 Most*

Cílem práce je posoudit možnost použití dynamické mechanické spektroskopie pro určení životnosti krycích pryžových vrstev dopravních pásů (DP). Pásky mění během provozu své fyzikální vlastnosti, zejména působením vzdušného kyslíku, ultrafialového záření a změnami vnější teploty. Mění se hlavně síťová hustota, teplota skelného přechodu, rovnovážný modul v kaučukovité oblasti a stupeň protažení krycí vrstvy při přetržení.

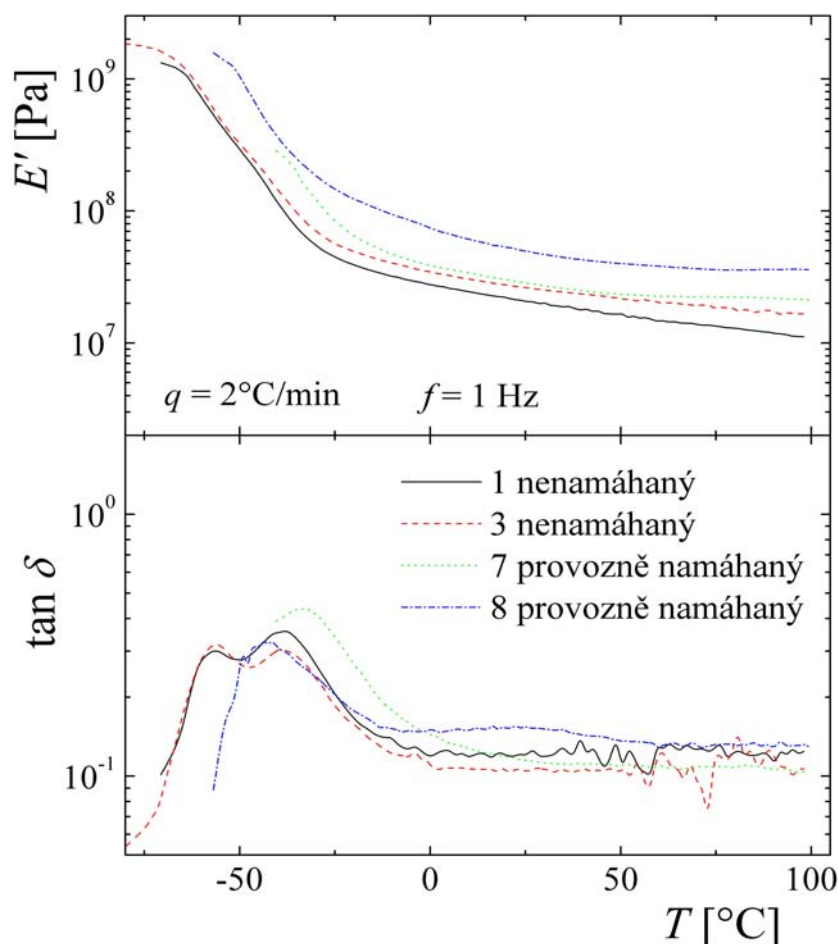
Studium změn fyzikálních vlastností během stárnutí DP jsme prováděli se záměrem odhadnout (předpovědět) z velikosti a dynamiky těchto změn celkovou životnost provozovaných DP. Soustředili jsme se zejména na sledování změn, ke kterým dochází během provozu DP působením vzdušného kyslíku a změnami okolní teploty. Chování vzorků DP odebraných z provozu jsme porovnávali se změnami fyzikálních vlastností pryžových vrstev stárnutých při teplotě 80 °C v laboratorních podmínkách (peci).

Tabulka 1: Přehled měřených vzorků

vzorek	typ	kostra	krycí vrstva	pozn.
1	P 630/3	polyamide	AA	
2	P 315/2	polyamide	B AA	
3	EP 500/3	polyester	Z AA	
4	EP 500/3	polyester	Z AA	
5	EP 400/3	polyester	Z AA	
6a	EP 400/3	polyester	AA	stárnutí na slunci
6b	EP 400/3	polyester	AA	
7	neznámý			stárnutí v provozu
8	EP 400/3	polyester	GT	stárnutí v provozu

V předkládané práci jsou shrnuty výsledky měření vlastností osmi vzorků DP s různými typy textilní kostry a krycích vrstev (Tabulka 1). Měření se uskutečnila jak na nových pásech, dodaných výrobcem, skladovaných v různých podmínkách, tak i na provozně využívaných vzorcích. Studované vzorky byly měřeny ve stavu, v jakém byly dodány tj. nové nebo po předchozím stárnutí v provozu. U vzorků, které neprošly provozním zatížením, bylo provedeno jejich laboratorní stárnutí za zvýšené teploty.

Mechanická měření složek komplexního Youngova modulu probíhala v rozsahu teplot od skelného stavu až hluboko do kaučukovité oblasti pryžových krycích vrstev. K měření teplotní závislosti komplexního Youngova modulu $E^* = E' + iE''$ byl použit dynamický mechanický analyzátor Tritec 2000, který umožňuje měření složek komplexního Youngova modulu při několika frekvencích během jednoho teplotního cyklu.



Obr. 1: Srovnání teplotní závislosti reálné E' složky Youngova modulu a ztrátové tangenty pro vzorek nenamáhané a provozně namáhané dopravní pásy

Na obr. 1 je porovnána teplotní závislost reálné části Youngova modulu a ztrátové tangenty pro vzorky 1, 3, 7 a 8. Heterogenní charakter hlavního přechodu je viditelný pro vzorky 1 a 3. Z průběhu je zřejmé, že pryžová krycí vrstva je u těchto vzorků složena ze dvou polymerů s různými teplotami skelného přechodu. U provozně namáhaného vzorku 7 byl naměřen pouze přechod u teploty $T_g \approx -30^\circ\text{C}$, protože měření bylo u tohoto vzorku provedeno až od -40°C . Provozní použitelnost DP je na straně nízkých teplot dána nejvyšší hodnotou teploty zesklenní, tedy přibližně 0°C pro vzorky 1, 3 i vzorek 7. Vzorek 8 je opatřen krycí pryžovou vrstvou typu GT, která je určena pro přepravu olejových a masných materiálů. Teplota zesklenní této směsi je -45°C a hodnota reálné části Youngova modulu a ztrátové tangenty v oblasti kaučukovitého plató je vyšší ve srovnání s krycími vrstvami AA, BAA a ZAA. Uvedené fyzikální vlastnosti GT vrstvy splňují požadavky na doporučený rozsah provozních teplot -20°C až $+120^\circ\text{C}$.

Naše měření ukázala, že metoda měření dynamických mechanických vlastností vzorků DP v širokém teplotním oboru je dobrým nástrojem pro stanovení jejich opotřebení a tím i životnosti. Metoda totiž umožňuje sledovat nejen změny teploty skelného přechodu a šířku přechodové oblasti během stárnutí, ale i změny hodnot rovnovážného modulu v kaučukovitém plató. Pro systematické vyhodnocení těchto změn, ke kterým během provozu dochází, je zapotřebí vytvořit širokou databázi mechanického chování nových vzorků používaných v pásové dopravě, aby změny, způsobené provozním stárnutím mohly být s touto databází porovnány.

Tento projekt byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu (FR-TII/537).

SEZNAM ÚČASTNÍKŮ

Česká republika

- Audouin Ludmila**, *Arts et Métiers ParisTech, 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris*
- Braunová Alena**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Brus Jiří**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Dimzosi Bojan**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Etrych Tomáš**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Hobzová Radka**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Chytil Petr**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Jůza Josef**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Kobera Libor**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Kostka Libor**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Kostková Hana**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Kovářová Jana**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Kruliš Zdeněk**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Kulhavý Pavel**, *Faurecia Interior Systems Bohemia, s. r. o., Plazy 100, 293 01 Mladá Boleslav*
- Kutáčová Marie**, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav polymerů, Technická 5, 166 28 Praha 6*
- Linhart Karel**, *Gabriel-Chemie Bohemia, s. r. o., K Lihovaru 172, 533 41 Lázně Bohdaneč*
- Malinek Martin**, *JUTA, a. s., závod 10, Sladkovského 49, 779 11 Olomouc*
- Malinová Lenka**, *Trlicova 30, 741 01 Nový Jičín*
- Mínko Evgenia**, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav polymerů, Technická 5, 166 28 Praha 6*
- Nedbal Jan**, *Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8*
- Pavlačková Petra**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Pechar Michal**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Policianová Olívia**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Prokúpek Luboš**, *Univerzita Pardubice, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Studentská 573, 532 10 Pardubice*
- Reiss Jiří**, *SusChem ČR, Dělnická 12, 170 00 Praha 7*
- Roda Jan**, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav polymerů, Technická 5, 166 28 Praha 6*
- Rypáček František**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Spěváček Jiří**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Svobodová Jana**, *ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6*
- Turečková Jana**, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav polymerů, Technická 5, 166 28 Praha 6*
- Valentová Helena**, *Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, V Holešovičkách 2, 182 00 Praha 8*
- Večeřa Miroslav**, *Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice*
- Voldánová Jana**, *Mitas, a. s., 762 02 Zlín*

Slovenská republika

- Berek Dušan**, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
- Borská Katarína**, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*

Csomorová Katarína, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Czaniková Klaudia, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Danko Martin, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Hloušková Zuzana, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Hrčková Eudmila, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Hrdlovič Pavol, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Chmela Štefan, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Ilčíková Markéta, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Janigová Ivica, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Kasák Peter, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Kronek Juraj, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Lacík Igor, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Lustoň Jozef, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Mocinecová Dušana, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Nógellová Zuzana, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Novák Igor, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Omastová Mária, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Palenčár Peter, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Papajová Eva, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Petrenčíková Nadežda, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Rychlá Lyda, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Rychlý Jozef, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Stach Marek, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Šišková Alena, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Števiar Marian, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*
Učňová Lucia, *Ústav Polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45*

Autorský rejstřík

A

Addadi Y., P-05
Asadinezhad A., L-15
Audouin L., L-06

B

Babič D., L-03
Bednářová L., L-09
Benešová V., P-14
Benkovičová M., P-15
Berek D., L-23, L-24, P-22
Bleha T., P-24
Boča M., P-21
Borsig E., P-01
Borská K., P-11
Braunová A., P-04
Brožek J., P-13, P-14
Brus J., P-25, P-26
Bureš F., P-09

C

Capek I., P-15
Cimrová V., P-08
Colin X., L-06
Csomorová K., L-04, L-05, P-20,
Czaniková K., L-19

D

Danko M., L-12, P-09, P-11
Dimzoski B., L-23, P-22
Dušková-Smrčková M., P-16
Dvoranová D., L-10

E

Ebringerová A., L-05
Etrych T., L-07, L-08, P-03

F

Fábry M., L-09
Farkaš P., L-16
Fiedlerová A., P-01
Fortelný I., L-22, P-23
Friess K., L-18

G

Gatenholm P., P-16

H

Hanyková L., L-17
Hauf M., L-18
Hobzová R., P-16
Hrčková L., P-10
Hrdlovič P., L-02, P-09, P-10
Hynek V., L-18

CH

Chmela Š., L-02, P-01, P-10
Chodák I., L-03, L-15, P-17
Chorvát D., P-20
Chorvát Jr. D., L-10, L-11, L-12, L-13, P-02
Chudomský R., L-21
Chytil P., L-07, P-03

I

Ilčíková M., P-20
Janigová I., L-03, L-04, P-01, P-11, P-17
Jůza J., L-22

K

Karpushkin Z., P-16
Kasák P., L-13, P-02
Kleinová A., L-14, L-16, P-07, P-20
Kobera L., P-26
Kocsisova T., P-15
Kollár J., L-02, L-13, P-10
Kolláriková G., L-10
Koňák Č., P-05
Kostka L., P-05
Kostková H., L-08
Kotek J., P-16, P-18, P-26
Kouřilová H., L-17
Kovář L., L-07
Kovářová J., P-18
Kronek J., L-16, P-07
Kroneková Z., L-12, L-13, L-16
Kruliš Z., P-18
Krupa I., L-19, P-21
Kubíková B., P-21
Kučka J., P-06
Kulhánek J., P-09
Kutáčová M., P-13

L

Lacík I., L-01, L-10, L-11, L-12, L-13, P-02
Lehocký M., L-15

Linhart K., L-25
Lustoň J., L-16, P-07

M

Macová E., P-22
Majková E., P-15
Malíková M., L-04
Malinová L., P-14
Maloň P., L-09
Matisová-Rychlá L., L-04
Merna J., P-12
Michálek J., P-16
Mičušík M., L-13, L-19
Mikešová J., P-23
Minko E., L-18
Mocinecová D., L-10
Mosnáček J., P-02, P-11, P-20

N

Nedbal J., P-19, P-27
Neubert M., P-27
Nevoralová M., P-23
Nógellová Z., P-17
Novák I., L-14, L-15, P-01
Nunney T.S., L-13

O

Omastová M., L-19, P-21

P

Palenčár P., P-24
Papajová E., L-12
Paulovičová E., L-16
Pavlačková P., P-08
Pechar M., L-09, P-04
Pentrák M., L-13
Petrenčíková N., L-16, P-07
Pola R., L-09
Policianová O., P-25
Popelka A., L-14, L-15
Porubská M., L-03
Prokopová I., P-12
Proks V., P-06
Prokúpek L., L-20, L-21, L-25

R

Růžek L., P-18
Rychlá L., L-05

Rychlý J., L-04, L-05
Rypáček F., P-06

Ř

Říhová B., L-07, L-08

S

Sedláková Z., P-19
Sieglová I., L-09
Sobolčiak P., P-02
Spěváček J., L-17
Sroková I., L-05
Stach M., L-13, P-02
Strohalm J., L-07
Svoboda L., L-20, L-21
Svobodová J., P-06
Sýkora D., P-12
Sysel P., L-18

Š

Šárka E., P-18
Šípek M., L-18
Šírová M., L-07
Šišková A., L-23, P-22
Šlouf M., L-03, L-22, P-23
Špírková M., L-15
Štancí M., L-20
Šťastná J., L-17
Števiar M., L-14, L-15
Šubr V., P-05
Šutý Š., L-10

T

Torres T., P-04
Turečková J., P-12

U

Učňová L., L-11
Ulbrich K., L-07, L-08, L-09, P-03, P-04, P-05
Urbanová M., P-25, P-26

V

Valentová H., P-19, P-27
Večeřa M., L-20, L-21, L-25
Verdu J., L-06
Vopička O., L-18
Výprachtický D., P-08