

1. PJESA TEORIKE

1.1. Materialet polimerike

Arritjet e sotme të shkencës dhe teknologjisë në fusha të ndryshme janë të panumërta. Zhvillimet e hulumtimeve të materialeve polimerike në këta 50 vitet e fundit u bënë të mundshme, duke zbatuar parimet shkencore për të zgjidhur shumë probleme praktike.

Polimerët janë një pjesë thelbësore e botës moderne, të cilët kanë ndikuar në ndryshim rrënjësor të jetës së përditshme. Ata janë përdorur për çdo gjë, që nga gota e kafesë, deri tek veshja e makinave. Një polimer është një molekulë e vargut të gjatë me njësi strukturale të njëpasnjëshme, e formuar nga lidhja e përsëritur e shumë molekulave të vogla së bashku, të quajtura monomere.



Substancat fillestare me monomere të cilat reagojnë për të formuar një polimer, në përbërjen e makromolekulës shpeshherë quhen hallka të vargut. Numri i tyre në makromolekula, i cili mund të arrijë në disa mijëra, pasqyron shkallën e polimerizimit. Polimerizim quhet bashkimi i molekulave të substancave monomere pa ndryshuar përbërjen elementare në krahasim me substancat fillestare. P.sh. polivinil kloruri formohet me polimerizimin e molekulave të vinil klorurit dhe me hapjen e lidhjeve të dyfishta. (John E. 2011).

Një polimer, qoftë natyror apo sintetik, është një molekulë e madhe e ndërtuar nga mijëra njësi elementare, nga përsëritja e lidhjeve midis tyre. Sipas origjinës polimerët organikë mund të jenë natyrorë dhe artificial.

Në natyrë egzistojnë një numër i konsiderueshëm i polimerëve biologjikë si: albuminat, polisakaridet, kauçuku etj. Për shembull, celuloza, është polimer natyror i cili përbën pjesën fibroze të drurit, i formuar nga strukturat monomere të përsëritura të glukozës. Proteinat janë polimerë të formuar nga përsëritja e monomerëve të amino acideve, acidet nukleike janë polimerë të formuar nga përsëritja e monomerëve nukleotidë etj.

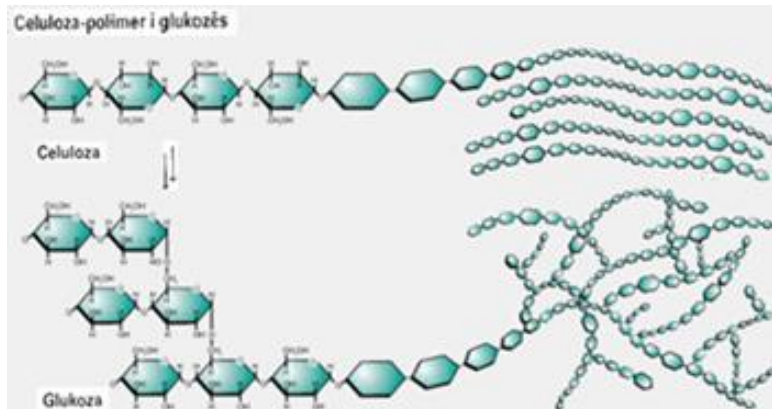
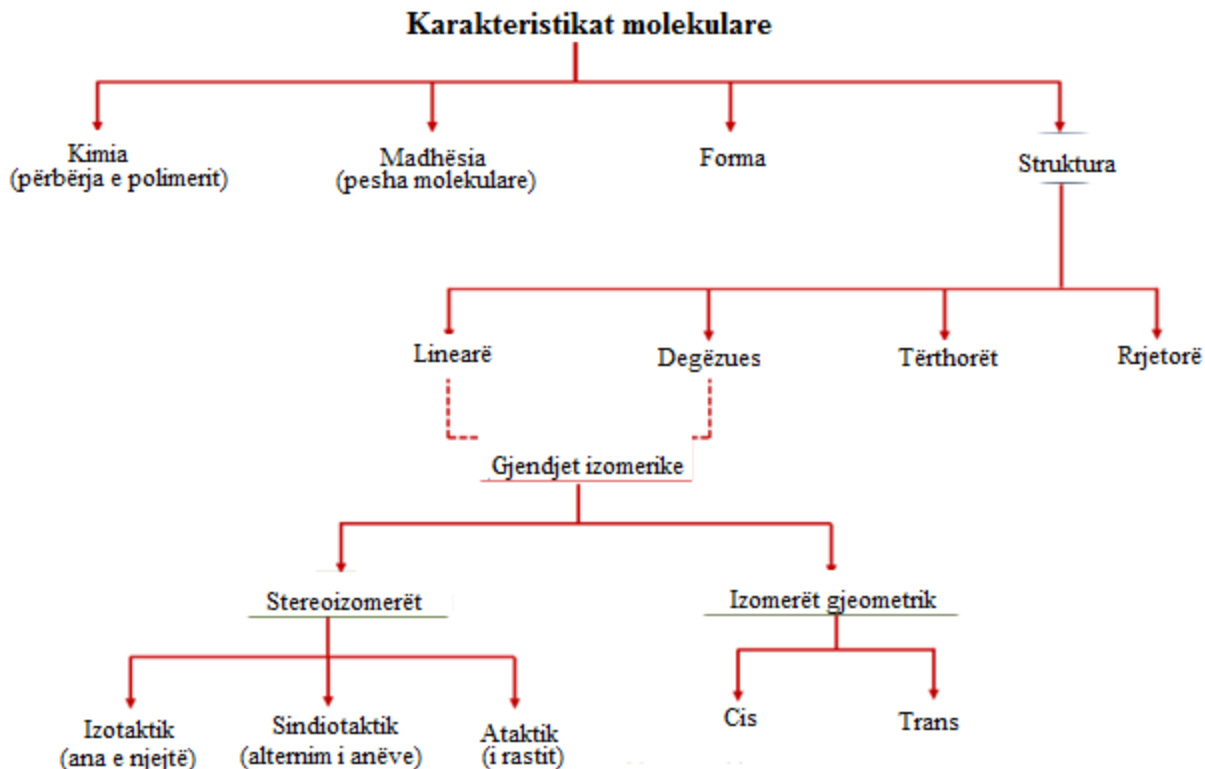


Figura 1.1. Fragmenti i zingjirëve të celulozës.

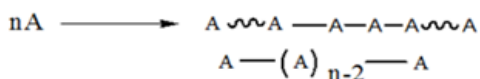
- Duke u falenderuar disa vetive të sensorëve të tyre, biopolimerët kanë gjetur zbatim të gjerë në mjeksi, farmakologji, si materiale bartëse të mjekimeve, të cilët mundësojnë arritjen e veprimit vazhdues të barit (resorpcioni i ngadalësuar dhe i njëtrajtshëm). Ata shfrytëzohen për ndërtimin e membranave biologjike dhe organeve artificiale (valvula artificiale të zemrës, stimulus kardiakë, enë gjaku, stente, eshtra artificial, lëkurë artificiale, qepje e biodegradueshme etj.), me funksionime jetësore në organizmat e gjalla.
- Polimerët sintetikë, si polietileni, etj. janë shumë më të thjeshtë kimikisht se sa biopolimerët, e gjithashtu ka shumë ndryshim midis strukturave dhe vetive të tyre, të cilat varen nga lloji i monomerëve dhe nga kushtet e reaksioneve që përdoren për polimerizimin e tyre. Në të ardhmen duhet të kenë përmbajtje të gjerë ekologjike, meqenëse ata duhet t'i zëvendësojnë materialet plastike të deritanishme për ambalazhë, respektivisht të jenë jotoksike dhe të vënë degradim të shpejtë në natyrë. Në skemën 1.1. është paraqitur klasifikimi i polimerëve sipas karakteristikave molekulare të tyre.



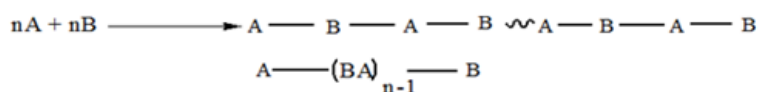
Skema 1.1. Paraqitja skematike e karakteristikave të përgjithshme të polimerëve dhe klasifikimi i tyre.

Homopolimerët janë materiale të cilët janë përfituar nga përsëritja e njësisive identike, pra polimer i formuar nga njësi të njëjta të përsëritura. Por, në praktikë, kopolimerët janë më të rëndësishëm. Ko-polimerët përfitohen në momentin kur dy ose më shumë monomer të ndryshëm polimerizohen së bashku. Këta polimerë janë formuar nga njësitë polimerizuese që nuk janë identike. Ko-polimerizimi i përzierjes së monomerëve shpesh rezulton në formim të materialit me veti të ndryshme nga ato të homopolimerëve korrespondues, duke i dhënë kimistëve të polimerëve një fleksibilitet të madh për përfitimin e materialeve të reja. Nga paraqitja e mëposhtme A është një grup i vogël atomesh të lidhur me njëri tjetrin me lidhje kovalente (George O. 2004).

Homopolimer :



Kopolimer :



Disa lloje të ndryshme të kopolimerëve mund të karakterizohen në varësi të shpërndarjes së njësive monomere në varg si në figurën 1.2. Produkti rezultues mund të ketë një shpërndarje të rastit të njësive monomere në të gjithë zinxhirin, ose mund të ketë një shpërndarje të alternuar.

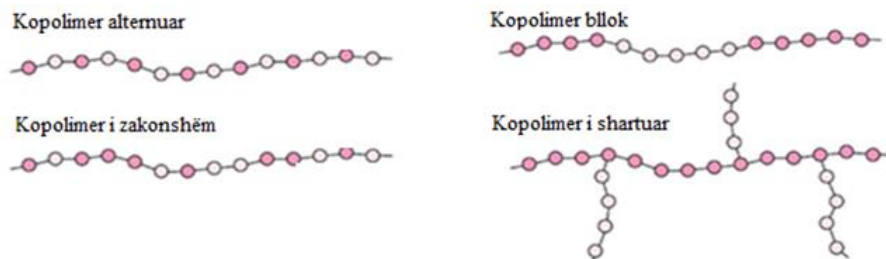


Figura 1.2. Paraqitja strukturore e disa llojeve të kopolimerëve.

Dy format e tjera të kopolimerëve që mund të përgaditen në kushte të caktuara janë quajtur kopolimerë bllok dhe kopolimerë të shartuar. Kopolimerët bllok janë ata në të cilat blloqe të ndryshme të njësive monomere identike janë alternuar me njëra-tjetrën. Kopolimerët e shartuar janë ato në të cilat degët e homopolimerëve të një njësie monomere janë “ndërfutur” mbi një varg homopolimeri të një njësie tjetër monomere (Robert J. 2011).

1.1.2. Përfitimi i polimerëve

Në bazë të metodës së sintezës, polimerët sintetikë janë klasifikuar sipas dy tipeve të polimerizimit: rritje në zinxhir (varg) ose rritje me etapa.

1. Polimerizimi me adiconim
 - a) radikale të lira
 - b) jonik
 - c) insertion
 - d) polimerizimi me anë të metatezës së olefinave
 - e) polimerizimi me metatezë me hapje të unazës (ROMP),
 - f) metateza aciklike e dieneve (ADMET).

2. Polimerizimi me kondensim

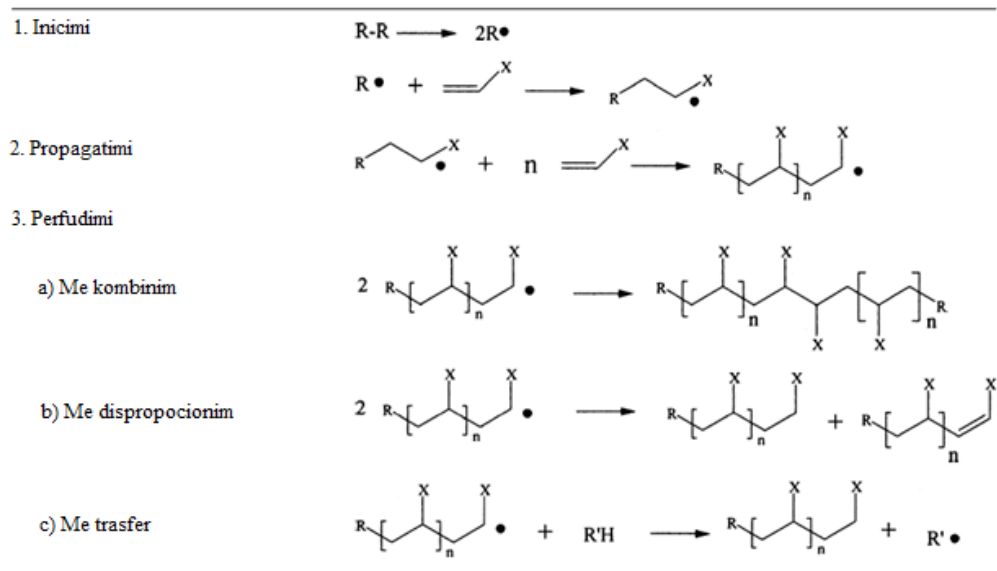
Polimerët që rriten në varg përgaditen nga reaksione të polimerizimi zinxhiror të monomerëve vinilik në prani të një iniciatori radikal, anionik, kationik.

Polimerët me rritje në zinxhir janë përfutur nga reaksione zinxhir të polimerizimit në të cilën një iniciator shton një lidhje dyfishe karbon-karbon në një substrat të pangopur (një monomer vinilik) për të dhënë një substrat ndërmjetës reaktiv. Ky ndërmjetës reagon me një molekulë sekondare të monomerit për të dhënë një ndërmjetës të ri, i cili reagon me një njësi të tretë

monomere e kështu me radhë. Në këtë reaksion vargor polimerizues, në çdo shkallë konsumohet një grimcë reaktive duke prodhuar një tjetër të ngjajshme.

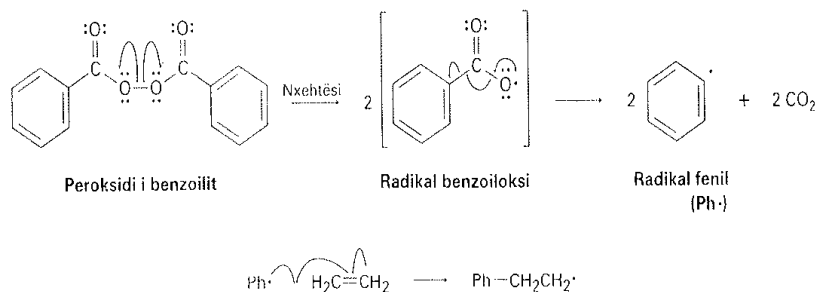
Si shumë reaksione radikale në laborator, për polimerizim të tillë kërkohen tre stadi: stadi nistor (inicues), stadi propagues (zhvillimi), stadi terminal (i mbarimit). Stadi kryesor është adicioni i një radikali. P.sh. te lidhja dyfishe e etilenit, reaksioni është i ngjajshëm në shumë aspekte me atë që ndodh gjatë reaksionit të adicionit elektofilik.

Tabela 1.1. Paraqitja e polimerizimit me radikale të lira



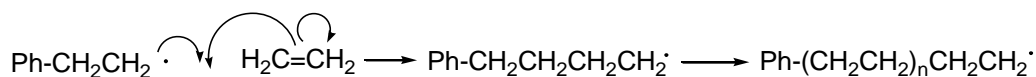
- **Shkalla inicuese**

Reaksioni i polimerizimit nis kur një sasi e vogël radikalesh çlirohen nga nxehtësi e një sasi të vogël të peroksidit të bezoiloksi benzoilit si katalizator, duke shkëputur lidhjen e dobët O-O perokside. Radikali është një specie kimike neutrale që bartë një numër tek elektronesh dhe rrjedhimisht ka një elektron të paçiftëzuar në një nga orbitalet e tij. Radikali fillestar bezoiloksi që formohet, e humbë CO₂ dhe jep një radikal fenil (Ph•), i cili shtohet te lidhja C=C e etilenit, për të nisur kështu procesin e polimerizimit, ndërmjetësi reagues i ndërmjetëm shuhet menjëherë. Ndërmjetësi reagues në një reaksion radikal, zakonisht nuk shuhet nga një nukleofile, duke reaguar sërisht në mënyrë të gjerë dhe të pakontrollueshme. Një elektron i lidhjes dyfishe të etilenit çiftëzohet me elektronin tek të radikalit fenil, për të formuar një lidhje të re C-C, ndërsa elektroni tjetër qëndron te karboni.



- **Shkalla propaguese**

Polimerizimi ndodh në ato raste kur radikali karbon i formuar në shkallën e parë, i shtohet një molekulë tjetër të etilenit me ç'rast formohet një tjetër radikal. Përsëritja e këtij procesi për qindra apo mijëra herë, bën të mundur ndërtimin e vargut të polimerit, duke u kthyer në një reaksion zinxhiror.



- **Shkalla terminale**

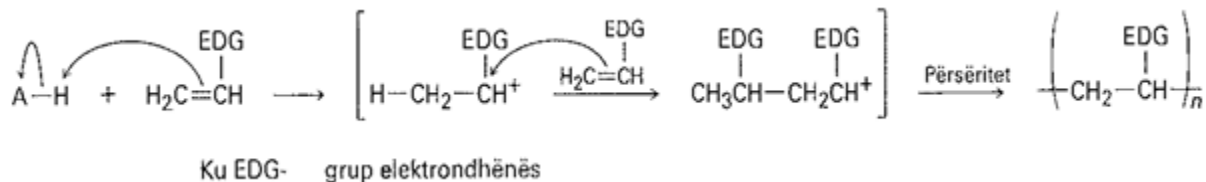
Procesi i vargëzimit përfundohet nga një reaksion që konsumon radikale. Kombinimi i dy vargjeve në rritje, është një nga mundësitë që ky reaksion të përfundojë. Ndonjëherë, dy radikale mund të përplasen dhe të bashkohen për të formuar një produkt të qëndrueshëm. Kur kjo ndodh, cikli i reaksioneve prishet dhe zinxhiri bllokohet. Megjithatë, të tilla hapa mbarimi ndodhin rrallë, sepse përqëndrimi i radikaleve në reaksion në cdo moment është shumë i vogël. Prandaj edhe mundësia që radikale të përplasen më njëri-tjetrin është e vogël.



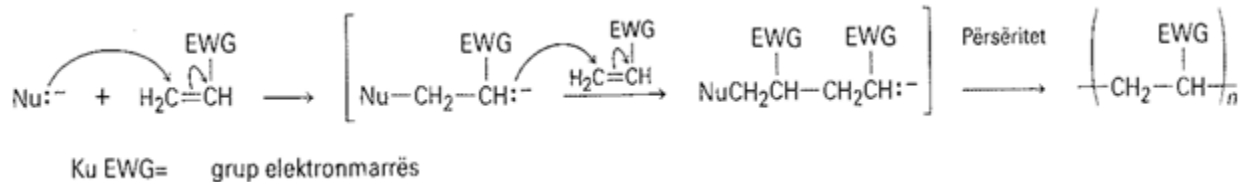
Iniciatori mund të jetë një radikal, një acid ose një bazë. Polimerizimi radikal është metoda më e përdorshme për shkak se ajo mund të kryhet praktikisht me çdo monomer vinili.

Polimerizimi jonik mund të zhvillohet në dy mënyra: 1) polimerizim kationik dhe 2) polimerizim anionik.

Katalizimi acid (kationik) i polimerizimit, është efektiv vetëm kur monomer vinil, që përmban një grup elektrodhues (EDG) është i aftë të stabilizojë vargun që përmban karbokationin ndërmjetës. Polimerizimi kationik mund të përfshijë intermediate të joneve karbonium. Procesi i tillë është përdorur për dimerizimin dhe trimerizimin e disa alkeneve. Për polimerizimin kationik si katalizator përdoren: natriumi metalik dhe disa komponime organometalike.



Monomerët e vinilit me grupe elektrontërheqëse, mund të polimerizohen nga katalizatorë bazik (anionik) dhe mund të përfshijnë intermediate të karbanioneve. Hapi i zhvillimit të vargut është shtimi nukleofilik i një anioni në një monomer të pangopur. Për polimerizimin anionik si katalizatorë përdoren: BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , BCl_3 , SnCl_4 .



Gjithashtu akrilonitrili ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$), metil matakriolat [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$], dhe stireni ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$) mund të polimerizohen me polimerizim anionik. Për shembull, polistireni i përdorur për shkumën e gotës së kafesë është përgaditur me polimerizim industrial të stirenit, duke përdorur butillitiumin si katalizator. Polimerët që rriten me etapa, (klasa e dytë e polimerëve), përgaditen nga reaksione mes molekulave bifunksionore, ku lidhjet në polimer formohen në mënyrë të pavarur nga njëra-tjetra. (John E. 2011, CHEMISTRY R. 2014).

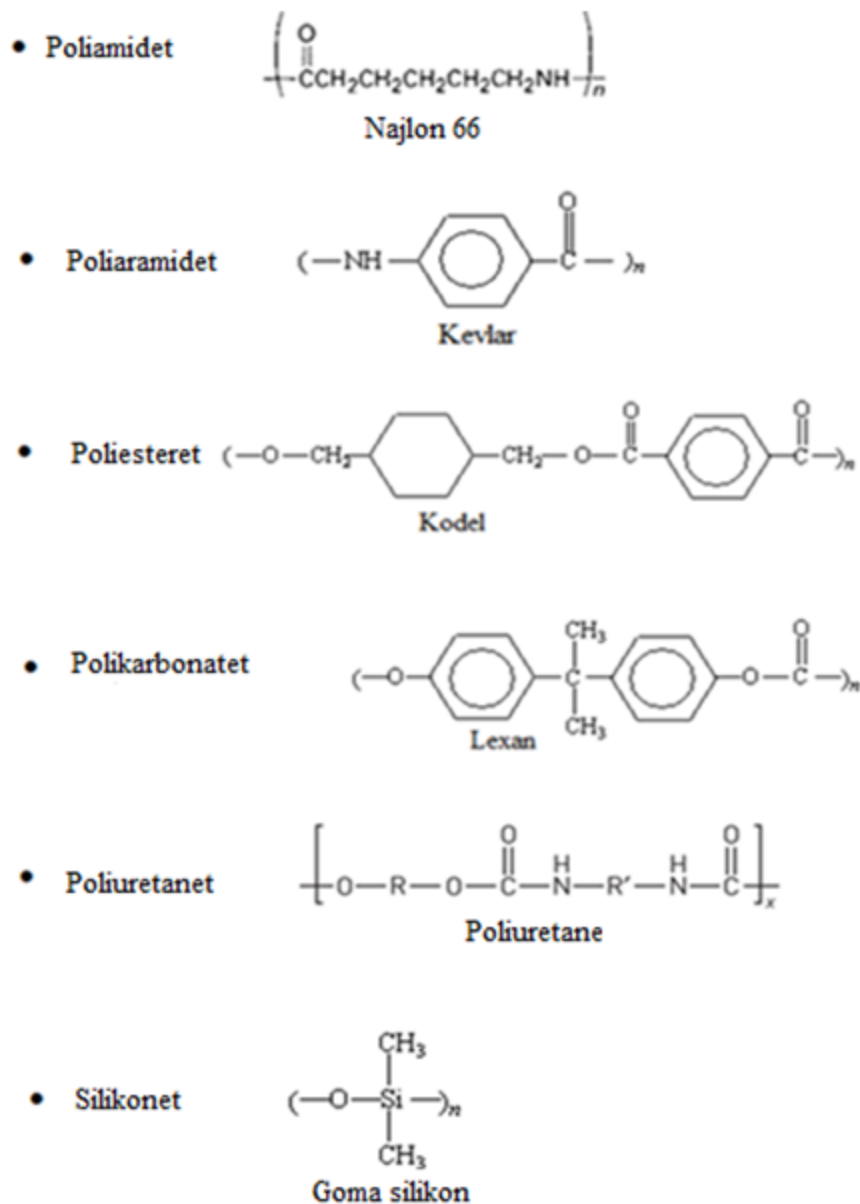


Figura 1.3. Disa polimerë të përfutur përmes polimerizimit me etapa.

1.2.1. Teknikat e polimerizimit

Substancat makromolekulare formohen nga substancat monomereve kryesisht me dy mënyra: me polimerizim dhe polikondensim.

Polikondensim quhet reaksioni i formimit të polimerit nga monomerët me shkëputjen e ujit, alkoolit apo substancave tjera.

Sipas mënyrave praktike të kryerjes së procesit të polimerizimit dallohen:

- Polimerizimi në bllok
- Polimerizimi në tretësirë
- Polimerizimi në suspension
- Polimerizimi emulsiv

Polimerizimi në bllok: zhvillohet pa përdorur tretës. Në këtë rast në reaktorin e polimerizimit futen monomeri dhe nxitësi i polimerizimit. Kur polimeri që përfitohet është i tretshëm në monomer dhe deri diku termoplastik, procesi kryhet në mënyrë të vazhdueshme. Në rastet tjera kur polimeri që përfitohet është i patretshëm në monomer, polimerizohet vetëm një pjesë e monomerit, në mënyrë që polimeri i formuar të nxirret me lehtësi nga reaktori.

Polimerizimi në tretësirë: zhvillohet në prani të një tretësi, i cili vendoset së bashku me polimerin ose vetë monomerin. Me anë të këtij polimerizimi përfitohen polimere me shkallë polimerizimi më të ulët sesa në polimerizimin në bllok, për shkak se tretësi merr pjesë në reaksion frenues ose shkakton transferime të vargut. Kjo metodë polimerizimi përdoret për të prodhuar llaqe.

Polimerizimi në pezulli: zhvillohet duke shpërndarë imtësisht në ujë monomerin, me anë të një përzierje të fuqishme mekanike. Nxitësit që përdoren në këtë lloj polimerizimi, janë të tretshëm në monomer. Për ta bërë pezullinë të qëndrueshme, shtohen stabilizues të pezullisë. Si të tillë përdoren; xhelatina, alkooli polivinilik, bentoniti etj. Produkti polimerik përfitohet në trajtë të kokrrizave të rrumbullakta (perlave), prandaj dhe ky lloj polimerizimi emërtohet në <perla>.

Polimerizimi në emulsion: zhvillohet duke shpërndarë imtësisht monomerin në ujë, ku është tretur paraprakisht nxitësi i polimerizimit (uji i oksigjenuar, persulfati i amonit etj) dhe një emulgator (oleat kaliumi, alkoolë të sulfonuar, mersolate etj.). Në polimerizimin në emulsion polimeri ngelet në tretësirën koloidale në trajtë të një pezullie dhe mund të fundërrrohet duke shtuar një elektrolit. Polimeret e përfituara me anë të polimerizimit në emulsion kanë shkallë polimerizimi më të lartë se ato që përfitohen me anë të polimerizimit në pezulli.

1.2.1.1. Sinteza e polimerëve porozë të modelimit emulsiv

Emulsionet janë sisteme heterogjene në të cilat mjedisi dispers dhe faza disperse janë në gjendje të lëngët. Për formimin e emulsioneve, zakonisht përdoren lëngje që ndryshojnë shumë nga polariteti, pra lëngje të papërziueshme midis tyre, nga të cilat njëri (faza e shpërndarë) është i shpërndarë në masën e tjetrit (faza e vazhdueshme ose mjedisi shpërndarës) në trajtë të pikave të vogla. Me polimerizimin e fazës së vazhdueshme formohen polimerët porozë. Në praktikë njëra fazë, zakonisht është uji (lëng polar), kuse faza tjetër një lëng organik apolar ose më pak polar që, zakonisht është substancë vajore.

Emulsionet klasifikohen në bazë të dy kritereve:

- a) nga karakteri i fazës disperse dhe mjedisit dispergues,
- b) nga përqëndrimi i fazës disperse.

Sipas klasifikimit të parë, dallojmë:

- Emulsionet e llojit të parë shënohen V/U, ku v-shënohet lëngu apolar, u-lëngu polar, emulsion të një lëngu apolar në një lëng polar (p.sh. emulsionet vaj në ujë).
- Emulsionet e llojit të dytë në mënyrë të ngjajshe shënohen U/V, emulsione të një lëngu polar në një lëng apolar, në një grup të vecantë mund të futen emulsionet ujore të metaleve në gjendje të lëngët (merkuri, galiumi) të cilat si faza disperse edhe mjedisi dispergues janë lëngje polare.
- Emulsioni i dyfishtë, (V/U/V) vaj-në-ujë-në-vaj ose (U/V/U) ujë-në-vaj-në-ujë 2. V/U/V nënkupton emulsion të dyfishtë, që përmban pikat e vajit të shpërndara në mjedisin ujor që shpërndahet nga ana e tij në fazën vazhduese vaji (ose anasjelltas për llojin U/V/U) 3.
- Emulsione pa fazë ujore, të ashtuquajturat emulsione anhidër ose vaj në vaj mund të përgatiten gjithashtu, ku zgjedhja e fazës varet kryesisht nga polariteti i tretësve.
- Emulsionet ujore mund të zëvendësojnë emulsione ujore të rregullta kudo që prania e ujit është e padëshirueshme; për shembull, në sistemet e pastrimit që janë të ndjeshme ndaj formimit të ndryshkut dhe sistemeve të tjera mekanike (Tharëat F. 2009; Abraham A. 2008).

1.2.2. Agjentët aktivë sipërfaqësorë

Në përgjithësi substancat e tretura në lëngje e ndryshojnë tensionin e tyre sipërfaqësor ose ndërfaqësor. Procesin e adsorbimit në kufirin lëng-gaz e sqaroi Gibbs-i duke e vërejtur ndryshimin e tensionit sipërfaqësor të tretësirës me ndryshimin e përqëndrimit të substancës së treur. Substancat të cilat e zvogëlojnë tensionin sipërfaqësor, tentojnë që të përqendrohen në shtresën sipërfaqësore ose ndërfaqësore, pasi që duke e bërë këtë ato e ulin energjinë e lirë të Gibbs-it për tërë sistemin.

Agjentët aktivë sipërfaqësor (surfaktantët ose tensidet) janë substanca të cilat e shfaqin këtë efekt edhe në përqendrime shumë të vogla. Molekulat e këtyre substancave përmbajnë në përbërje të tyre çdoherë një grup polar hidrofil dhe një grup jopolar hidrofob. Substancat të cilat e rrisin tensionin sipërfaqësor të lëngut, gjegjësisht përqëndrimi i tyre në shtresën sipërfaqësore është më i vogël se në brendi të lëngut quhen substanca (agjentë) inaktiv sipërfaqësor.

Relacioni në mes sasisë së substancës së adsorbuar në shtresën ndërfaqësore dhe ndikimit të saj në ndryshimin e tensionit sipërfaqësor jepet me anë të izotermës së adsorbimit të Gibbs-it:

$$\Gamma = - c/RT \times d\gamma/dc \quad (\text{molm}^{-2})$$

ku Γ - paraqet numrin e moleve të substancës së tretur, të cilat në njësi të sipërfaqës, mungojnë ose janë në tepricë, në krahasim me përqendrimin c në kuadër të lëngut; R - konstanta universale e gazrave; T - temperatura absolute; $d\gamma/dc$ - ndryshimi i tensionit sipërfaqësor me ndryshimin e përqendrimit të substancës së tretur.

Nëse me rritjen e përqendrimit të substancës vie deri te ulja e tensionit sipërfaqësor, atëherë raporti $d\gamma/dc$ ka vlerë negative, dërsa Γ është pozitive. Në rastin e kundërt, kur me rritjen e përqendrimit të substancës së tretur vie deri te rritja e tensionit sipërfaqësor, raporti $d\gamma/dc$ ka vlerë pozitive, prandaj energjia e lirë e Gibbs-it është negative.

Surfaktantët janë molekula amfolitike, të cilat tregojnë dualitet polar/apolar. Një molekulë tipike amfolitike përmban grup polar që përmban heteroatome, si O, S, P, ose N, të lidhura në grupe të ndryshme funksionale, dhe nga ana tjetër grupin apolar, i cili zakonisht është varg hidrokarburik alkilik ose alkilbenzen (Jim G. 2003).

Që surfaktant të veprojnë si një emulsifikues duhet të plotësojnë disa kushte. Duhet të tregojnë aktivitet të lartë sipërfaqësor dhe të shkaktojnë një tension të ulët në ndërfaqen lëng-lëng. Kjo do të thotë që duhet të ketë prirje për të migruar në ndërfaqe, në vend se të qëndrojnë i shpërndarë në njërin nga fazat më të mëdha, lëndë që i përbën emulsionet e qëndrueshme. Në nivelin molekular, shkaktohet zvogëlimi i tensionit sipërfaqësor në sipërfaqen e ujit. Duke qenë se forcat ndërmolekulare midis molekulave të njëres lëndë janë më të vogla se sa ato me molekulat e lëndës tjetër, manipulimi i forcave sipërfaqësore duke përdorur lëndët tensionaktive ndikon në uljen e tensionit sipërfaqësor. Kështu të përziara me ujë, molekulat e këtyre lëndëve përqëndrohen shpejt në sipërfaqen e ujit. Ky veprim i detyrohet ndajthithjes së tij në sipërfaqen e pikave që përbëjnë fazën e shpërndarë të emulsionit, duke formuar rreth tyre cipa të qëndrueshme, të cilat pengojnë bashkimin e tyre. Shumë emulgatorë janë tensionoveprues. Që emulsioni të jetë i qëndrueshëm, këto lëngje duhet të mos treten ndërsjelltasi ose të kenë tretshmëri mjaft të vogël. Formimi i sipërfaqes së ndarjes përcillet me harxhim pune. Sa më i madh të jetë tensioni sipërfaqësor në këtë sipërfaqe, aq më e madhe është kjo punë. Prandaj formimi i emulsionit lehtësohet dhe bëhet më i qëndrueshëm, po të futen në sistem disa substanca të cilat, duke u ndajthithur mbi sipërfaqen e ndarjes, zvogëlojnë tensionin e saj sipërfaqësor, këto substanca njihen si emulgatorë. Krahas uljes së tensionit sipërfaqësor, emulgatorët stabilizojnë emulsionin, në atë mënyrë që duke formuar mbi sipërfaqen e ndarjes cipa kompakte prej emulgatorit me qëndrueshmëri mekanike, i mbrojnë grimcat e emulsionit nga bashkimi gjatë kontaktit të tyre të mundshme. Kjo cipë është e qëndrueshme dhe nuk lejon bashkimin e piklave.

Lloji i emulsionit varet nga vetitë e emulgatorit. Lëndët emulguese dhe rrëshinorët rritin qëndrueshmërinë e emulsionit të llojit ujë në vaj. Në emulsione të tilla uji është i shpërndarë në trajtë grimcash të vogla në vaj. Rrotull pikave të ujit formohen cipa të qëndrueshme ku grumbullohet emulgatori. Në raste të tilla, emulgatori tretet mirë në vaj por nuk tretet në ujë. Si rrjedhim ai përthithet në sipërfaqen që ndan dy fazat (*vaj-ujë*) dhe formon cipat që mbështjell pikat e ujit dhe pengon ato të bashkohen me njëra-tjetrën. Ndoshta shpiegimi më i qartë i natyrës hidrofile-lipofile të lëndëve tensioaktive është aftësia e tyre për të formuar emulsione ujë-vaj. Pra

emulsioni përbëhet nga pikla të vogla vaji të rrethuara nga molekulat e lëndës tensioaktive, të cilat i stabilizojnë piklat në mjedisin e tyre ujor. Pika e vajit të rrethuar nga molekulat e lëndës tensionaktive, përmbajnë pjesët hidrofobe të cilave janë në pikën e vajit dhe pjesët hidrofile në fazën ujore, pra bishtat hidrofobe të molekulave tensionaktive që depërtojnë në vaj. Grupet fundore polare të këtyre molekulave ndodhen në fazën ujore.

Pra, filmi i kondensuar ndërsipërfaqësor formohet vetë ose me molekula të tjera të adsorbuar që janë të pranishme, me bashkëveprime anësore mes molekulave që përbëjnë filmin. Filmi ndërsipërfaqësor i kondensuar mes vajit dhe ujit formohet kur numri maksimal i molekulave të surfaktantit është i paketuar dhe kur ato orientohen vertikalisht.

Përqendrimi i surfaktantit në kufi varet nga struktura e surfaktantit dhe natyra kimike e dy fazave që takohen në ndërfaqe. Surfaktanti duhet të migrojë në ndërfaqe në një shkallë të tillë që tensioni ndërsipërfaqësor të zvogëlohet dhe të mundësojë stabilitetin gjatë përgatitjes së emulsionit. Shkalla e migrimit varet nga fakti nëse surfaktanti është vendosur në fazën e vajit ose të ujit. Në këtë rast, surfaktantët luajnë dy role: 1) nga njëra anë e ulin tensionin e sipërfaqeve të kontaktit midis fazave, gjë që shkakton zvogëlimin e energjisë së lirë të sistemit, ku si rrjedhim shkakton, zvogëlimin e prirjes së fazës së shpërndarë për të zvogëluar sipërfaqen; 2). Nga ana tjetër ata, duke u ndajthithur në sipërfaqe formojnë cipa mbrojtëse.

Surfaktanti luan rol njëkohësisht në tre funksione në stabilizimin e një emulsion: a) Luajnë rol Rol thelbësor në përcaktimin fazës së vazhdueshme: nëse vaji është në ujë. b) Kontrollon forcat tërheqëse dhe refuzuese në mes pikave që rregullojnë mbrojnë flokulimin dhe koagulimin. c) Përcaktojnë vetitë mekanike të filmave ndërsipërfaqësore që kontrollojnë shkallët e bashkimit. Një përzierje e surfaktantit të tretshëm në vaj dhe i surfaktantit të tretshëm në ujë shpesh prodhojnë emulsione më të mira dhe më të qëndrueshme sesa një surfaktant individual (Krister H. 2002; Marita N. 2002).

Prandaj, nuk mund të themi se ekziston një surfaktant i njohur i përshtatshëm për të gjitha përdorimet. Një metodë e përdorur shpesh për zgjedhjen e surfaktantit të duhur njihet si metoda HLB (ekuilibri hidrofobik-lipofobik). Kjo metodë përdoret gjerësisht si rregull për të përcaktuar emulsionin e përfituar nga një surfaktant i caktuar. Kimistët e këtyre lëndëve përdorin një masë të quajtur HBL (bilanc hidrophil-lipofil), duke kataloguar tensioaktivët. Vlerat HLB-të luhaten nga një numër (0-40) që lidhet me ekuilibrin midis pjesëve hidrofile dhe lipofile (hidrofobike) të molekulës. Kur përdoret një kombinim i surfaktantit me vlera të ndryshme HLB, numri i HLB i përzierjes llogaritet si mesatare e peshës së numrave individualë HLB 13 (Q. Li. 2009).

$$HLB_{mix} = \sum_i x_i \cdot HLB_i$$

Surfaktantët tipikë U/V tregojnë vlerën e HLB-së në intervalin 4-8, ndërsa V/U shtrihen në intervalin prej 12-16.

1.2.3. Mekanizmi i polimerizimit

Tretja e substancave makromolekulare zakonisht zhvillohet si një proces i ngjajshëm me përzjerjen e dy lëngjeve. Në këtë rast rëndësi ka energjia e bashkëveprimit ndërmjet molekulave të substancës së tretur dhe tretësit si dhe faktori entropik (shpërndarja e njëtrajtshme e molekulave të substancës së tretur në tretësirë). Kjo shoqërohet me zvogëlimin e potencialit termodinamik izobar.

Në këtë rast, në temperaturë dhe shtypje konstante kemi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ku ΔH , ΔS , dhe ΔG janë të ndryshueshme në entalpi, entropi dhe energji të lire, pra reaksioni zhvillohet vetëvetiu nga reaktantët kah produktet.

Në bazë të ligjit të Gibbsit, reaksioni do të zhvillohet vetëm kur ΔG është negative.

Futja e grupeve polare në polimer zvogëlon shkallën e mufatjes në lëngje apolare dhe e rrit atë në lëngjet polare. Procesi i mufatjes mund të ndahet në dy etapa. Etapa e parë shoqërohet me çlirim nxehtësie, me kontraktim të sistemit dhe me shkallë mufatjeje relativisht të vogël. Në etapën e dytë, thuajse, nuk ka çlirim nxehtësie, në ç'rast rritet vëllimi dhe pesha e polimerit. Procesi i mufatjes është i vetvetishëm, ΔG e sistemit duhet të këtë vlerë negative, që ndodh në të dy rastet.

- a) Në etapën e parë ndodh bashkëveprimi i ndërsjellë (solvatimi) i substancës makromolekulare (SMM) dhe tretësit. Gjatë këtij procesi çlirohet nxehtësi, pra $\Delta H < 0$, ΔS është afër zeros ose më e vogël se zero (ku si pasojë e solvatimit rritet shtangësia e vargjeve). Megjithatë, në këtë etapë, $|\Delta H| > |T\Delta S|$ dhe $\Delta G < 0$. Kjo ndodh kur sasia e energjisë që lirohet gjatë solvatimit të makromolekulave është më e madhe se energjia që duhet harxhuar për prishjen e lidhjeve ndërmjet molekulave të substancës së tretur, si dhe lidhjeve ndërmjet molekulave të tretësit.
- b) Në etapën e dytë, $\Delta H \approx 0$, entropia rritet si pasojë e shkrifërimit të strukturës së polimerit (për shkak të depërtimit të tretësit) dhe e rritjes së numrit të konfiguracioneve. Pra $T\Delta S > 0$ dhe $\Delta H < 0$. Në etapën e dytë mufatja kushtëzohet nga efekti entropik që është pozitive. Në qoftë se pengohet zmadhimi i vëllimit, atëherë mufatja e SMM mund të sjellë si pasojë shkaktimin e shtypjeve të mëdha. Pavarësisht nga mekanizmi i përfshirë, të gjitha reaksionet polimerizuese lidhin një numër të madh të molekulave të vogla në një numër më të vogël molekulash të mëdha. Në mënyrë tipike, reaksionet e formimit të lidhjeve me polimerizim janë energjikisht të favorshme dhe ofrojnë forcë lëvizëse të mjaftueshme për të kapërcyer humbjen e entropisë. Të dyja teknikat e polimerizimit të përdorura në këtë punë i takojnë plotësisht të polimerizimit të shtimit ose zinxhirit. Teknika e parë u inicua termikisht nga polimerizimi radikal dhe i dyti është një rast i veçantë i polimerizimit të botës së gjallë.

1.2.4. Teknikat e përfitimit të materialeve poroze

Shumë hulumtues kanë zhvilluar teknika të ndryshme të përfitimit sintetik të materialeve poroze, që të aplikohen për qëllime specifike. Metodatat sintetike të përfitimit të materialeve poroze janë:

- Modelimi direkt (Q. Li, 2009).
- Bllok kopolimerizimi (J. R. Holst, 2010).
- Sinteza direkte (M. Mastalerz, 2008)
- Polimerizimi i fazës së brendshme intensive të emulsionit (M. Tsyurupa, 2006)

1.3. Faza e brendshme intensive e emulsionit

Për të prodhuar materiale shumë poroze, përdoret një klasë e caktuar emulsioni, e njohur si emulsion i fazës së brendshme intensive, ose HIPE. Në HIPE bëjnë pjesë sistemet L/L faza disperse e të cilave zë 74% e më shumë të vëllimit të sistemit. Sa më e madhe të jetë diferenca midis densiteteve të fazës disperse dhe mjedisit dispers, aq më lehtë ndodh sedimentimi. Në qoftë se faza disperse e ka densitetin më të vogël se mjedisi dispers, atëherë vihet re ngritja e pikëzave në sipërfaqe. Veçori dalluese e këtyre emulsioneve është deformimi i ndërsjellët i pikëzave të fazës disperse si rrjedhim i të cilave ato marrin formën e poliedrave që ndahen prej njëri tjetrit me cipa të holla të mjedisit dispergues. Emulsionet karakterizohen me shpërndarje heterogjene të pikave të lëngshme në fazën tjetër të lëngshme të padallueshme por me përbërje të ndryshme. Emulsionet e xhelatinizuara nuk sedimentojnë, për shkak se pikëzat e tyre janë të vendosura mjaft ngjeshur. Vetitë mekanike të tyre janë të ngjajshme me vetitë e xheleve. Në disa kushte të caktuara mund të përgaditen emulsion e të xhelatizuara tepër të përqëndruara.

Metoda më e përdorur e përfitimit të HIPE-ve, është shtimi i ngadaltë i një tretësi (faza disperse, jo e vazhdueshme) në (fazën e vazhdueshme mjedisin dispergues) me përzierje, përveç kësaj përdoren edhe metoda të tjera (S. Kovačić, 2009).

Faza e vazhdueshme përbëhet nga: përzierja e monomerit, ko-monomerit, një surfaktanti të përshtatshëm, dhe tretësit (që të zvogëlohet viskoziteti i fazës së vazhdueshme). Lloji i emulsionit të formuar varet nga raporti i secilës fazë dhe lloji i surfaktantit të përdorur, duke mundësuar ngritjen e pikave në mjedisin dispergues.

HIPE-t nga karakteri i fazës disperse dhe mjedisi dispergues mund të jenë si emulsione të vajit në ujë (V/U), edhe ujë në vaj (U/V). Në emulsione U/V, faza e vazhdueshme është faza e vajit dhe porogjeni është ujë, ndërsa në emulsione V/U është e kundërta.

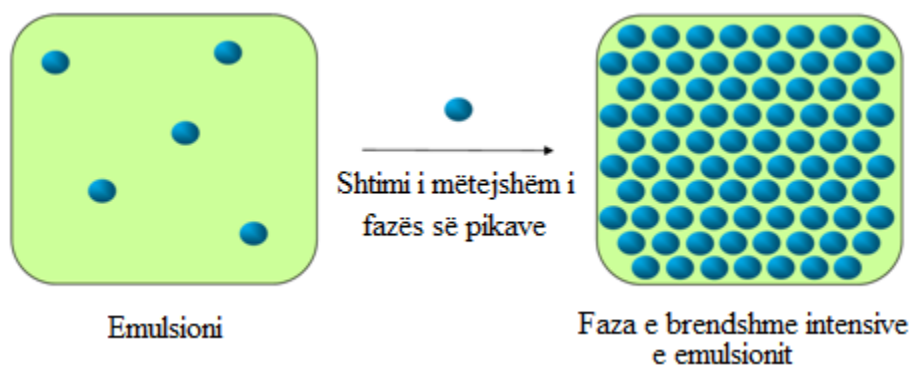


Figura 1.4. Paraqitja skematike e formimit fazës së brendshme intensive të emulsionit (HIPE-t)

HIPE-t nga pikëpamja termodinamik janë të paqëndrueshme, duke shfaqur shkallë të ndryshme të stabilitetit kinetik. Në stabilitetin e HIPE-ve ndikon një numër i faktorëve siç janë: raporti vëllimetrik i fazës së brendshme, vetitë hidrofiliqe të monomerëve, lloji dhe vëllimi i surfaktantit të përdorur. (I. Pulko, 2012), (M. S. Silverstein, 2013), duke dhënë HIPE-t e formuara me modele të polimerëve poroz (Xinjia Yang, 2015).

Përqëndrimi i fazës disperse ndikon në fortësinë dhe shpejtësinë e formimit fazës së brendshme intensive të emulsionit, pasi që kjo përcillet më ndryshimin e numrit të kontakteve të grimcave. Në këto zona, shtresa elektrike dyfishe solvate është më pak e zhvilluar, prandaj grimcat jostabilizuese ngjiten në to. Me rritjen e vëllimit të fazës së brendshme rritet mundësia e bashkimit të pikave, ashtu që formohen, pika më të mëdha dhe rihapjet e Ostwald-it, ku pikat e mëdha rriten në kurriz të pikave të vogla si rezultat i energjisë sipërfaqësore që i shoqëron. Ky kombinim i pikave dhe rihapjet e Ostwald-it, rezultojnë në një kolaps, duke e rritur madhësinë e pikave të mbështetura për fazën e vazhdueshme. Kjo ndodh si rezultat i dallimeve në tensionin sipërfaqësor dhe potencialit kimik midis pikave të mëdha dhe të vogla. Pika më të vogla pësojnë tretshmëri më të lartë në fazën e vazhdueshme si rezultat i efektit Kelvin.

1.3.1. Emulsionet me fazë të brendshme intensive modele të polimerëve poroz

Polimerizimi i fazës së vazhdueshme të një HIPE, rezulton në material polimerik poroz të njohur poliHIPE shumë të depërtueshëm (Irena Pulko, 2017).

Në figurën 1.5. është paraqitur formimi i një poliHIPE në mënyrë skematike. Faza e vazhdueshme e emulsionit përveç monomerit dhe surfaktantit përmban një ndërlihdës të tërthortë i cili shkakton formimin e rrjetit polimerik që përbën strukturën poliHIPE. Pas pjekjes, materiali poroz pastrohet (largohet tretësi porogjen) përmes ekstraktimit Soxhlet dhe në fund thahet.

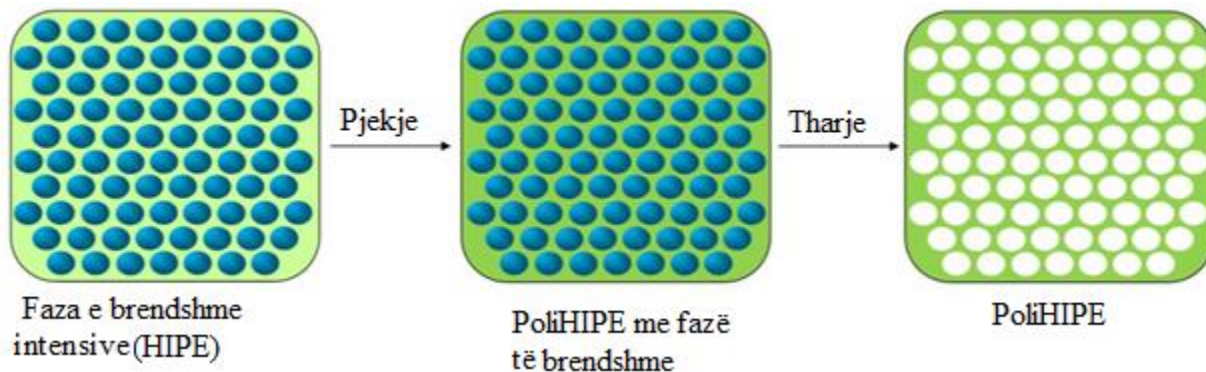


Figura 1.5. Paraqitja skematike e formimit të një poliHIPE.

Polimeri organik sintetik rezultues, është një material poroz dhe i përshkueshëm, me një morfologji komplekse poresh. Polimeri i tillë karakterizohet me porozitetet primar, përkatësisht porozitetin e formuar në momentin e depozitimit. Sipas kriterëve gjeometrike, porët mund të klasifikohen sipas formës së tyre në pore: sferike, cilindrike, të zgjatura. Tretja e substancave makromolekulare me molekula lineare shoqërohet me mufatje (faza e parë e tretjes). Kështu gjatë mufatjes substanca makromolekulare thith tretësin, shton vëllimin dhe peshën në mënyrë të konsiderueshme, duke ndryshuar vetitë mekanike pa e humbur njëtrajtshmërinë e saj. Shpejtësia e bashkëveprimit përcaktohet nga lëvizshmëria e molekulave, përkarësisht nga koeficienti i difuzionit. Specifikat e mufatjes varen nga përmasat e molekulave dhe lëvizshmërisë së tyre. Substancat makromolekulare depërtojnë shumë ngadalë në fazën e tretësit, kurse molekulat e tretësit depërtojnë shpejtë në polimer. Pra, meqenëse lëvizshmëria e molekulave të vogla të tretësit është shumë herë më e madhe se lëvizshmëria e makromolekulave, ku në fillim ndodh difuzioni i molekulave të tretësit në brendësi të polimerit, i cili shoqërohet me rritjen e vëllimit të polimerit. Ndryshimi shumë i madh i përmasave të molekulave mundësohet nga elasticiteti i vargjeve, që të lehtëson depërtimin e molekulave të vogla në strukturën e polimerit. Aftësia për t'u mufatur është veti e polimerit, e cila përcaktohet nga përbërja, ndërtimi dhe vetitë strukturore mekanike të tij. Shkaku që sjell këtë veti nuk është thjesht depërtimi mekanik i molekulave të vogla, por edhe bashkëveprimi ndërmolekular që përbën në vetvehte solvatimin e makromolekulave. Këtë e dëshmon nxehtësia që lirohet gjatë mufatjes dhe zvogëlimi i vëllimit të sistemit – kontraktimi. Kjo shpjegohet me orientimin që marrin molekulat e tretësit gjatë ndajthithjes së tyre prej makromolekulave. Polimeri nuk mufatet në çfarëdo tretës, por vetëm në ata me të cilët bashkëvepron. Shkalla e kufizueshmërisë së procesit të mufatjes dhe e mudësisë së tretjes së vetvetishme përcaktohet nga vlerat e energjisë së solvatimit, veçanërisht në temperatura të larta. Në këto raste, mufatja është e pakufizuar. Energjia e solvatimit nuk mjafton për shkëputjen e lidhjeve kimike, prandaj për polimeret me strukturë hapësinore është karakteristike mufatja e kufizuar. Për këta polimer, shkalla e mufatjes zvogëlohet me rritjen e shtangësisë së vargjeve. Futja e grupeve polare në polimer zvogëlon shkallën e mufatjes në lëngje apolare dhe e rrit atë në lëngje polare.

Natyra dhe përqendrimi i surfaktantit të përdorur ka një ndikim në pamjen dhe madhësinë e dritareve ndërlidhëse. Dritaret e ndërlidhjes besohet se formohen nga tkurrja e fazës së vazhdueshme gjatë pjekjes. Shtimi i surfaktantit bën që filmi monomer të ndajë çdo pikëz individuale të hollë. Meqenëse filmi është në hollësinë e tij në pikën e kontaktit më të afërt midis secilës pikëz, ndonjë herë tkurrja në fazën e vazhdueshme do të çonte në formimin e vrimave në këtë pikë. Rritja e temperaturës ka ndikim në diametrin e dritareve ndërlidhëse. Kjo rritje e temperaturës çon në një ulje të qëndrueshmërisë së pararendësit HIPE. Kjo ulje e stabilitetit varet nga dy faktorë kryesorë: rritja e lëvizshmërisë së pikave dhe rritja e tretshmërisë së surfaktantit në fazën ujore. Të dy faktorët rrisin mundësinë e bashkimit të pikës, duke çuar në një rritje të diametrit dhe si rezultat i kësaj zvogëlimin e sipërfaqes aktive.

Një faktor i mëtutjeshëm që ndikon në strukturën 3D të një polimeri është përfshirja e aditivëve në emulsion (Scott D. 2011).

Molekulat e vogla organike, të tilla si acetoni, metanoli dhe THF, mund të kenë një efekt destabilizues në një HIPE kur ato shtohen si një bashkë-tretës. Destabilizimi i emulsionit është si rezultat i tretshmërisë së bashkë-tretësit në të dy fazat (organike dhe ujore). Kjo tretshmëri rrit mundësinë e të dyja proceseve, koalcencës së pikës dhe të pjekjes së Ostëald-it duke holluar shtresën ndërsipërfaqësore dhe duke rritur tretshmërinë e surfaktantit në fazën ujore. Rritja e sipërfaqes mund të kontrollohet, duke zgjedhur një tretës me një parametër tretshmërie afër atij të zinxhirit polimer në rritje, duke vonuar fillimin e ndarjes së fazës, duke formuar pore më të vogla, dhe kështu, një sipërfaqe më të lartë. Tretësit aprotik polarë rrisin shpejtësinë e të gjitha reaksioneve SN_2 meqë nukleofilet janë të pasolvatizuara dhe si të tilla janë të rekativitetit të lartë.

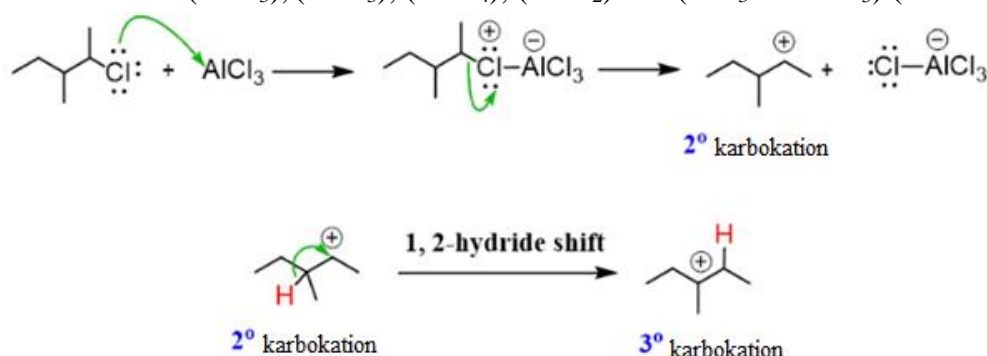
PoliHIPE-t, autorë të ndryshëm i kanë përdorur si agjent pastrues nukleofilik në: sintezën e urea's, amide të tioreas, sulfonamideve dhe karbamateve për të larguar tepricën e izocianatit, izocianidit, izociamidit, acil klorureve ose sulfonil klorureve (Tripp, J 2010, David Ph. 2021; Dr. Kevin A 2021). Rrëshirat pastruese, në varësi të strukturës dhe funksionalitetit të tyre, janë përdorur për pastrimin e: anhidreve (J.J. Parloë 2018), acidit klorhidrik (S. Kim 2002), aminave (P. Krajnc 2002; M. Kumar 2012, Muniyappan R. 2012), estereve, epoksideve (R. Kecili 2014, Bakaj, J 2014), aldehideve dhe ketoneve (R. Kecili 2012; F. Brandhuber 2013), e komponimeve të tjera organike (I. Pulko 2010).

1.3.2. Sinteza e polimerëve të tërthortë

Polimerët e tërthorët karakterizohen nga një strukturë poroze, me vëllim bosh të madh që përfitohen brenda polimerit të mufatur me tretës. Me largimin e tretësit, përfitohet një material mikroporoz. Klasa më e hulumtuar e përfitimit të polimereve mikroporoz me lidhje tërthore është polistireni në të cilin grupet ($-CH_2Cl$), janë zëvendësuar me unaza benzenilike. Këto polimere u përfituan dhe u patentuan për herë të parë nga Davankov dhe bashkëpunëtorët në fillim të viteve 1970 (Michael S. 2011).

Polistirenet me lidhje tërthore tani janë materiale të disponueshme komerciale që tregtohen, të cilët karakterizohen me një gamë mikroporoziteti dhe funksionaliteti sipërfaqësor.

Rruga e përgjithshme e përfitimit, të materialeve të tilla përfshin ndërlidhje të gjerë të zinxhirëve polistiren të shoqëruar me mufatje, lehtësisht përmes polimerizimit pezullin (Louis C, 2017), (Na Huang 2014), (Le Xie 2017). Lidhja e tërthortë arrihet duke përdorur një reaksion të alkilimit Friedel-Crafts të ndërmjetësuar nga katalizatorët (N. Fontanals, 2015). Katalizatori Friedel-Crafts i përdorur në reaksionin e formimit të lidhjeve të tërthorëta (HC) mund të jetë një acid i Leëis-it ose një acid protonik siç është acidi fluorhidrik. Funkzioni i katalizatorit të përdorur është shndërrimi i halogjenureve të alkileve në jone karbonium. Nga studime të ndryshme janë përdorur katalizatorë si: (FeCl₃), (AlCl₃), (SnCl₄), (ZnCl₂) dhe (BCl₃ ose BBr₃) (J. Urban, 2014).



Formimi i lidhjeve tërthore tek pararendësit (VBC-DVB) realizohet duke përdorur një gamë të katalizatorëve duke dhënë produktin rezultues me sipërfaqe aktive të lartë. Bazuar në të dhënat eksperimentale, FeCl₃ është më i përshtatshëm se AlCl₃ dhe SnCl₄, nga fakti se jep produktin rezultues me sipërfaqe aktive SSA më të lartë në të gjitha rastet. Arsyeja e ndryshimeve midis katalizatorëve nuk është studiuar plotësisht, por është sugjeruar se AlCl₃ karakterizohet me tretshmëri të dobët, ndërsa SnCl₄ për arsye të efektit sterik relativisht të madh mund të kufizojnë reaksionet e tipit HC. Tek FeCl₃ efekti sterik është më i vogël dhe nuk është i kufizuar për sa i përket këtij reaksioni, si dhe është i shoqëruar me reaktivitetin e shtuar drejt formimit të urës së dytë. Koha e shkurtër e nevojshme për zhvillimin e reaksionit të tërthortë, FeCl₃ mund të ofrojë kompromis më të mirë për sa i përket tretshmërisë dhe madhësisë molekulare.

FeCl₃ është reagjent elektrofilik i fortë, i cili gjeneron një karbokatin (R⁺) si elektrofile. Katalizatori bën që molekula e Cl₂ të bëhet më elektrofile, duke e polarizuar atë për të dhënë një specie FeCl₃⁻Cl⁺ që reagon sikurse të ishte Cl⁺. Molekula e polarizuar e Cl₂ atëherë reagon duke dhënë një karbokation të ndërmjetëm. Nga mesprodukti katjonik shkëputet protoni, i cili reagon me FeCl₃⁻Cl⁺, duke dhënë FeCl₃ dhe HCl. Mekanizmi i reaksionit është tipik për një reaksion të substituimit aromatik elektrofilik. Rrjeta e lidhjeve tërthore rezulton nga përdorimi i një ndërlidhësi të jashtëm duke mundësuar pos-lidhje tërthore, dhe formimin e urave në mes unazave benzenike të zinxhirëve/strukturave të afërta të ndryshme me grupe zëvendësuese, në gjendje të mufatur.

Në varësi nga reagjentët e përdorur (elektrofilet, katalizatorët, tretësit e përdorur), materiali rezultues tregon shkallë të lartë të ndërlidhjeve, densitet të ulët të paketimit, për arsye të përmbajtjes së zgavrave (hapsira të përmasave të mëdha në vend të poreve) që mbajnë larg

zinxhirët e polimerit, si dhe sipërfaqe specifike relativisht të lartë. Polimeri më i përdorur është polistireni në të cilin ca grupe ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), janë zëvendësuar me unaza benzenilike.

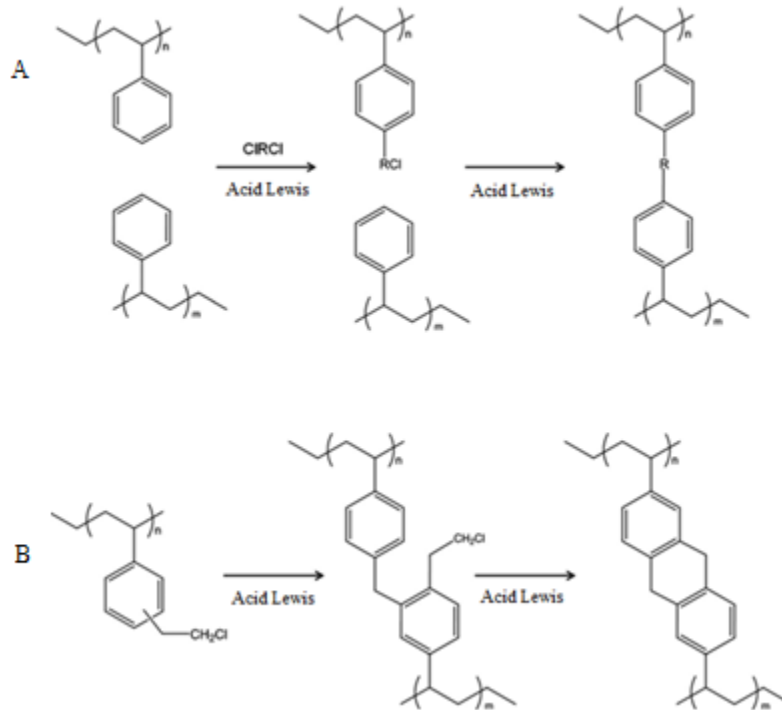


Figura 1.6. Paraqitja skematike e reaksionit të formimit të lidhjeve tërthore: (A) të polistirenit përmes lidhjes tërthore të jashtme; (B) të VBC-DVB përmes elektrofiles së brendshme.

Siç shihet, figura 1.6. janë paraqitur dy hapa të ndryshëm të përgjithshur të reaksionit të formimit të lidhjes tërthore. Rrjeta strukturore e një polimeri (HC) e fazës së ngurtë është një cikël hapësinor jo-planar i formuar nga ura me lidhje tërthore dhe segmente zinxhirore të shkurtëra, të kufizuar mes pikave të degëzimit. Duke përdorur një ndërlydhes të jashtëm së bashku me një katalizator (F-C), pothuajse në të gjitha unazat aromatike mundësohet ndërtimi urave apo ndërlydhesve tërthore dhe arritjen e vlerave të larta të (SSA).

Kjo bën të mundur vendosjen e pikave të formimit të lidhjes tërthore shtesë nga monomeri i kryqëzimit (DVB). Polimerët e tillë (HC) pritet të shfaqin shpërndarje të madhësisë së poreve bimodale, pasi mikroporet do të rrjedhin nga procesi i formimit të lidhjeve tërthore dhe makroporet nga sinteza sintetike që përdoret për të përfutuar polimerin pararendës. Shkalla e arritjes së ndërlydhes nga një prokursor makropor është më e ulët për shkak të pengesave sterike. Në figurën 1.6.B është paraqitur reaksioni i formimit të lidhjes tërthore dyshkallore. Procesi i formimit të lidhjes me natyrë intermolekulare është treguar shumë efikas, duke përdorur prokursorët (VBC-DVB) përmes polimerizimit pezullinë. Substituenti klorometil ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) është burim elektrofilik i brendshëm që përdoret për të formuar ura në mes unazave benzenike

aromatike. Përmes acidit të Lewis-it bëhet e mundur qasja e pjesës së dytë të klorometilit, për të formuar lidhjen e dytë. Mënyra e formimit të lidhjeve tërthore është më e favorshme pasi unaza aromatike që duhet të substituohet tashmë është alkiluar dy herë, kështu që është më e pasur me elektrone. Produkti përfundimtar rirregullohet nga reaksioni pasues ciklizimit, që rezulton në formimin e një unaze të favorizuar gjashtëanëtarshë. duke formuar struktura poroze të favorshme.

1.4. Karakteristikat e polimerëve të tërthorët

Karakteristikat e përgjithshme të polimereve të tërthortë janë: poroziteti, shpërndarja e madhësive të poreve dhe sipërfaqja specifike.

1.4.1. Poroziteti

Materialet polimerike karakterizohen nga një strukturë poroze, e cila ndikon në vetitë e ndryshme të polimerëve dhe kontrollon proceset e degëzimit.

Për këtë arsye, përshkrimi i karakteristikave të hapësirës së pores është një hap i domosdoshëm. Poroziteti është vetia themelore, e cila tregon raportin e vëllimit bosh (vëllimit të poreve) ndaj vëllimit të përgjithshëm të polimerit, të shprehur në përqindje (Laërence, M 2017).

$$P = V_p / V_T \cdot 100$$

Sipas IUPAC (1972), është rekomanduar klasifikimi i mëposhtëm i poreve sipas madhësive të tyre: mikropore $r < 2$ nm, mezopore $2 \text{ nm} \leq r \leq 50$ nm dhe makropore $r > 50$ nm. (Sing K., 1985; Trunschke, 2007).

Tre parametrat të cilat janë thelbësor për të përshkruar materialet poroze, janë:

- Poroziteti i përgjithshëm, i cili përcaktohet si raporti i vëllimit të përgjithshëm që zënë poret. Poroziteti i përgjithshëm përbëhet nga tre komponentë:

$$P = P_h + P_g + P_m$$

ku: P_h , P_g dhe P_m janë vëllimet përkatëse të poreve të hapura, gjysmë të hapura dhe të mbyllura, që i takojnë njësisë së vëllimit të trupit poroz. Me rritjen e sipërfaqes së përgjithshme, pjesa e poreve gjysmë të mbyllura dhe të mbyllura zvogëlohet. Wshtë e qartë që poret e mbyllura nuk marrin pjesë në adsorbim (Mele, 1994).

- Shpërndarja e madhësive të poreve, është parametër i cili përcaktohet si raporti i vëllimit total i poreve në të cilën poret qëndrojnë brenda intervalit të caktuar të madhësive të poreve. Shpërndarja e madhësive të poreve mund të shprehet në mënyrë integrale ose diferenciale. Vlerat

e shpërndarjes së madhësisë së poreve që përfaqësojnë porozitetin e përgjithshëm përftohen duke përdorur teknika të ndryshme të matjes.

- Sipërfaqja Specifike, është parametër i cili përcaktohet si zona ose sipërfaqja e cila gjendet në njësi të masës së vëllimit të trupave të ngurtë. Ky parametër në parim mund të llogaritet duke u bazuar në shpërndarjen e përgjithshme të porozitetit dhe madhësisë së poreve, ose në mënyrë indirekte nga teknikat analitike (Ekrem B.1986; Thomson M 2007).

Metodat që përdoren për përcaktimin e këtyre parametrave mund të ndahen në dy grupe: metodat e drejtpërdrejta, ku struktura e poreve vlerësohet me anë të vëzhgimit të drejtpërdrejtë; dhe metodat indirekte, ku prania ose madhësia e poreve përcaktohet me anë të matjeve analitike.

1.4.1.1. Metodat indirekte të përcaktimit të porozitetit

Shpërndarja e madhësisë së poreve dhe sipërfaqja specifike mund të përcaktohen duke përdorur teknika të ndryshme. Dy metodat më të përdorshme janë porozimetria me merkur dhe porozimetria me gaz.

Meqë dukuria e adsorbimit mbështetet në veprimin reciprok të molekulave dhe atomeve të fluidit me grimcat elementare të sipërfaqes së trupit të ngurtë, adsorbimi varet nga syprina e sipërfaqes së materialit të ngurtë e cila është në dispozicion për adsorbim, si dhe nga natyra e materialit të ngurtë (adsorbentit) dhe komponentes që lidhet në sipërfaqen e trupit (adsorbatit). Pra adsorbimi mund të përkufizohet si ndryshimi i përqendrimit në sipërfaqen ndarëse ndërfazore në krahasim me brendësinë e fazës.

Aftësia e disa substancave të aktivizuara në sipërfaqen e tyre të lidhin molekulat ose atomet e ndryshme, në masë të madhe varet, nga sipërfaqja specifike e trupit të ngurtë, respektivisht pra nga sipërfaqja e njësisë së masës së trupit. Adsorbimi mund të ndodhë në sipërfaqen ndarëse, të trupit të ngurtë-gaz, lëng-gaz dhe lëng-lëng. Mbi molekulat e një sipërfaqeje veprojnë forca të drejtuara për nga brendësia e trupit. Një trup i ngurtë (adsorbenti), i cili është në kontakt me një gaz ose avull (adsorbatin), adsorbon molekulat e gazit. Në këtë mënyrë formohet një shtresë në kufirin ndarës të fazave. Adsorbimi i tillë ndodh për shkak forcave të bashkëveprimit që midis trupit të ngurtë dhe avullit ose gazit. Kur forcat bashkëvepruese kanë natyrë kimike, themi se kemi sorbim kimik, ndërsa kur ato kanë natyrë fizike, kemi të bëjmë me sorbim fizik. Adsorbimi fizik shkaktohet ndërmjet molekulave që janë adsorbuar dhe sipërfaqes nuk rezulton nga lidhjet kovalente apo jonike, por nga forcat tërheqëse të dobëta Van der Waals-it (efekti i induksionit, efekti i orientimit dhe efekti i dispersionit). Përkatësisht molekulat e gazit lidhen në sipërfaqe pa formimin e një lidhje kimike në një presion më të vogël se presioni i avullit. Disa procese të adsorbimit shoqërohen nga depërtimi i lëngjeve në fazën e ngurtë. Adsorbimit kimik, i njohur sorbimi kimik, ndodh kur një molekulë ose atom adsorbohet në sipërfaqe duke formuar lidhje kimike. Sorbimi kimik kufizohet në një shtresë monomolekulare. Adsorbimi fizik zhvillohet në

të gjitha sipërfaqet dhe mund të formojë shtresa të shumëfishta në kushte të përshtatshme. Në anën tjetër, sorbimi kimik, është shumë selektiv dhe vazhdon vetëm për sa kohë që adsorbenti mund të ketë kontakt të drejtëpërdrejtë me sipërfaqen. Për këtë arsye, ky i fundit është një proces me një shtresë.

Kemisorbimi përfshin riorganizimin e elektroneve të gazit reagues dhe të adsorbentit që sjell si pasojë formimin dhe prishjen e lidhjeve kimike. Kemisorbimi mund të përkufizohet si një lidhje kimike e atomeve dhe molekulave me sipërfaqen e trupit të ngurtë. Ky proces është stadi fillestar i proceseve të katalizës heterogjene.

Për dallim nga substancat tjera, sipërfaqja specifike e polimerëve është e madhe. Kështu syprina e sipërfaqes së zhvilluar është pasojë e strukturës specifike poroze të substancave të tilla. Fraksioni i vëllimit të një trupi të ngurtë që është i zënë nga fluidi paraqet porozitetin. Përcaktimi i porozitetit të një trupi të ngurtë poroz paraqet kapacitetin e tij për ruajtjen e fluideve, por nuk ndikon në mënyrë eksplicite në fushën e rrjedhjes V_d . Me qenëse adsorbimi ndodh në sipërfaqe të adsorbentit, ky i fundit duhet të ketë sipërfaqe jashtëzakonisht të lartë, ashtu që adsorbimi të kryhet në masë të konsideruar. Këtë veti e kanë lëndët mjaftë poroze, materialet polimerike sipërfaqja aktive specifike e të cilave është shumë më e madhe nga sipërfaqja gjeometrike në njësinë e masës. Ekuilibri ndërmjet fluidit njëkomponentësh dhe adsorbentit zakonisht shprehet me anë të izotermave të adsorbimit. Këto izoterma janë me forma të ndryshme, gjë që varet nga natyra e fluidit dhe adsorbentit.

1.4.1.2. Porozimetria me gaz

Adsorbimi mund të përkufizohet si ndryshimi i përqëndrimit në sipërfaqen ndarëse ndërfazore në krahasim me brendësinë e fazës (Barnes & Gentle, 2005).

Termi “adsorbim fizik” ose “sorbim fizik” i referohet fenomenit e molekulave të gazit që lidhen në sipërfaqe pa formimin e një lidhjeje kimike në një presion më të vogël se presioni i avullit. Në këtë rast, forcat tërheqëse ndërmjet molekulave që janë adsorbuar dhe sipërfaqes janë relativisht të vogla dhe nuk janë kovalente apo jonike (Lawrence and Jiang, 2017).

Disa procese të adsorbimit shoqërohen nga depërtimi i lëngjeve në fazën e ngurtë. Nganjëherë është e vështirë të bëhet dallimi ndërmjet adsorbimit dhe absorbimit. Ky bashkëveprim në përgjithësi është si rezultat i ndëveprimit të forcave të vanderWalsit. Molekulat fizikisht të adsorbuar mund të pëhapen përgjatë sipërfaqes së adsorbentit dhe zakonisht nuk janë të lidhur në një vend të caktuar në sipërfaqe. Duke qenë adsorbimi me lidhje të dobëta, adsorbimi fizik është lehtësisht i prapsueshëm. Në anën tjetër, rastin e adsorbimit kimik, për shkak se lidhjet janë të forta, është e vështirë që procesi të prapsohet (Rouquerol 2014; Lawrence and Jiang, 2017).

Parmimi i matjes për sorbimin fizik, konsiston në matjen e izotermës së adsorbimit. Izoterma e adsorbimit është sasia e matur e gazit të adsorbuar kundrejt presionit të ushtruar në temperaturë konstante. Nga analizimi i të dhënave të izotermës së adsorbimit fizik marrim informacion mbi sipërfaqen e përgjithshme, zonën dhe vëllimin e mesoporeve dhe mikroporeve, vëllimin e përgjithshëm të poreve, shpërndarjen e madhësisë së poreve dhe shpërndarjen e energjisë

sipërfaqësore. Për matjen e izotermës së adsorbimit mund të përdoren metoda volumetrike dhe gravimetrike. Në të dyja metodat adsorbenti mbahet në temperaturë konstante, zakonisht afër ose në pikën e vlimit të adsorbentit. Metoda më e zakonshme është metoda volumetrike. Meqenëse gazi është nën pikën kritike, kondensimi kapilar zbatohet në këto eksperimente të cilat na jep informacion mbi madhësinë e poreve. Gazi më i zakonshëm që përdoret për karakterizimin e sipërfaqes dhe mesoporeve, është azoti (N₂, në 77 K) megjithatë, mund të përdoren edhe gaze, të tilla si kripton (në 77 °K), argon (në 87 °K), dhe dioksidi i karbonit (në 273 °K) (Lawrence and Jiang, 2017).

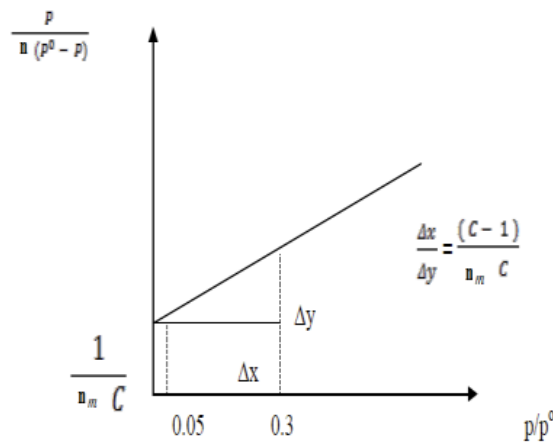
Një numër modelesh përdoren për të përcaktuar sipërfaqen, më e zakonshme e këtyre modeleve është ai i zhvilluar nga Brunauer, Emmett dhe Teller (metoda BET, 1938), e cila është një zgjerim i modelit të Langmuir-it nga adsorbimi monoshtrësor në shumështresor (Anovitz and Cole, 2015).

$$Pn(1-P/P_0) = 1nmC + \frac{1}{C} - 1nmC(P/P_0)$$

ku:

- n* – sasia e gazit të adsorbuar
- P/P₀* – presioni relativ,
- nm* – sasia e adsorbatiti si një monoshtrësë
- C* – konstanta BET.

Paraqitja grafike e $Pn(P_0 - P)$ kundrejt P/P_0 jep një drejtëz me pjerrtësi $s = (C-1)nmC$, prerje në ordinatë $i = 1nmC$ sasia e monoshtrësë $nm = \frac{1}{C} + i/s$. Vlerat e *C* dhe *nm* mund të merren nga regresioni linear i të dhënave (Pirngruber, 2016).



Grafiku 1.1. Izoterma BET

Gjatë punës së tyre Brunauer, Emmet dhe Teller kanë gjetur se izotermat e tipit II të adsorbimit të azotit në adsorbent të ndryshëm japin grafik të drejtë të BET në regjionin e shtypjeve relative përafërsisht 0.05-0.35, ndonëse punimet e mëvonshme zbuluan që për shumë sisteme adsorbat-

adsorbent, ky regjion është më i kufizuar.[2] Sipërfaqja e përgjithshme (Sp) mund të përcaktohet sipas barazimit vijues (Anovitz and Cole, 2015).

$$ST=VmN_{Av}AM$$

ku:

N_{Av} - numri i Avogadros (6.023×10^{23})

M-Masa molekulare e adsorbatit

A - sipërfaqja që zë një molekulë e gazit, (e cila për azotin ka vlerë 0.162 nm^2).

Duke ditur sipërfaqen e përgjithshme, përcaktohet sipërfaqja specifike (Ssp) sipas peshës së mostrës.

$$Ssp = \frac{ST}{m}$$

Vëllimi i përgjithshëm i poreve (V_p) mund të përcaktohet nga sasia e avujve të adsorbuar (V_{ads}) në presionin relative afër njësisë (duke supozuar se poret janë mbushur me adsorbent të lëngët, VI) [Anovitz and Cole, 2015]:

$$V_p = \frac{P_{atm} V_{ads} n_m}{RT}$$

ku:

P_{atm} - presioni atmosferik

R – konstanta e gazit

T- temperatura në K.

Rrezja mesatare e poreve (r_p) duke supozuar që poret janë cilindrike mund të llogaritet nga vëllimi i poreve me anë të relacionit vijues [Anovitz and Cole, 2015]:

$$r_p = \sqrt{\frac{2V_p}{S}}$$

1.5. Aplikimet e polimerëve me lidhje tërthore

Nga diskutimi i mësipërm, vërehet qartë rëndësia që paraqet njohja e vetive dhe përdorimi i materialeve me lidhje tërthore. Si rezultat i morfologjisë së fituar dhe lehtësisë së funksionimit kimik, modele të polimereve poroze me emulsione të fazës së brendshme intensive kanë gjetur zbatim të gjerë në procese të ndryshme, siç janë: imobilizimi i enzimave në inxhinierinë e indeve dhe në kultura 3D të qelizave (Oh B. 2014, Sarah D. 2020, Jose M., 2013, Stanko K. 2021), si katalizatorë (Koler A. 2017, Jan M 2020; Dr. Carla R. 2021), në sinteza organike me reagjentë të ndryshëm (Marco C. 2014, Malësore P. 2021), për ruajtjen e gazrave (Robert T. 2017); trajtimin e ujit (Kadhim M. 2019), në mjekësi (Divambal App. 2020) etj.

1.5.1. Imobilizimi i enzimave

Përshkueshmëria dhe lehtësia e funksionimit kimik të sipërfaqes polimerike mundëson përdorimin e polimereve poliHIPE si mbështetës të fortë për imobilizimin e enzimave (Scott D. 2014, Mengjie W. 2019, Metka S. 2021).

Viteve të fundit, falë hidrofobicitetit poliHIPE-et janë hulumtuar si materiale të mundshme, për imobilizimin kovalent të amino acideve të ndryshme. Kjo do të thotë se madhësia dhe cilësitë e sipërfaqes, përbërja kimike e shtresës sipërfaqësore, struktura dhe gjendja e saj kanë të kenë rëndësi thelbësore për aktivitetin e katalizatorit. Intensiteti i ndyshëm i proceseve të ndajthithjes, në pjesët e ndryshme të sipërfaqes shpjegohet me heterogjenitetin e saj. Aktiviteti katalitik i materialit lidhet zakonisht, me ndajthithjen e lëndëve vepruese në pjesët aktive të sipërfaqes së katalizatorit. Lënda e cila i shtohet një katalizatori që vetë nuk ka aktivitet katalitik, por mund të rrisë efektin e katalizatorit quhet promotor. Veprimi i promotorit ndikon në strukturën sipërfaqësore të katalizatorit, duke u shtuar në një stad të caktuar të përfitimit. Kështu gjendja në sipërfaqe të promotorit (në rastin tonë poliHIPE-ve), poroziteti dhe përmasat e diametrit të poreve do të ndikojnë në kinetikën e procesit katalitik. Enzimat kanë një veprim katalitik shumë specifik.

Imobilizimi i enzimave në një substrat, përmirëson lehtësinë e trajtimit, rrit stabilitetin dhe lehtëson riciklimin, duke zvogëluar kështu koston e ripërdorimit të enzimave. Enzimat e imobilizuara në mbështetës të ngurtë kanë gjetur një larmi aplikimesh, duke filluar nga katalizatorët për sinteza organike kimike e deri tek biosensensorët (Michael B. 2019). Enzimat e lipazës përdoren gjerësisht si një katalizator i gjithanshëm në ushqim, farmaci (G. Tripodo 2018), dhe sintezën e bionaftës nga vajrat bimore (Nadir D. 2009). HIPE-et e përfituara nga kopolimerët ST/DVB me poliglutaraldehyd (PGA) rezultojnë në polimerë të tërthortë shumë hidrofobikë të përshtatshme për imobilizimin e enzimës lipazë nga *Termomices lanuginosus* përmes lidhjes kovalente të enzimës në sipërfaqen e polimerit (Carla R. 2014). Emulsionet me fazë të brendshme intensive gjithashtu janë përdorur për imobilizimin e agjentëve kimik të luftës (Alexander J. 2017).

1.5.2. Adsorbimi

Përdorimet e rëndësishme të materialeve rezultuese bazohen në efektshmërinë e tyre në proceset e adsorbimit.

Potenciali i polistireneve me lidhje tërthore, si adsorbent u njoh shumë shpejt dhe u hetua nga Davankov dhe bashkëpuntorët (M.P.Tsyurupa 2005, Liangxiao T. 2017).

Këto materiale polimerike janë përdorur për adsorbimin e shumë substancave, si të: avujve organikë (Vadim D.2011), heksanit (Jianhan H. 2008), piridinës (Qingyu Zh. 2016), ndotësve organikë nga uji (Guqing X. 2012), fenoleve të ndryshme (Kezhuo Zh, 2020), naftës (Shengmiao Zh. 2021, Huanyu Zh. 2019), fenilhidrazineve (Z.C Zh, 2003, Yanghao P. 2021) hidrokarbureve aromatike policiklike (Egli 2014), metomilit (Chiung-Fen Ch 2008), për adsorbimin e ngjyrave

(Xiaomei Q, 2019), estereve (Jing Sh. 2017) ftalateve (Chukëunonso P. 2014), përfitimim e materialeve polimerike bazuar në adsorbimin me amberlite XAD-4 komerciale (Piotr C. 2015) e shumë të tjerave.

Polimerët organik sintetikë të tërthortë janë përfitur duke shfrytëzuar grupet funksionore të molekulave të monomerëve. Polistireni me lidhje tërthore i funksionuar me grupe amine është përdorur për adsorbimin e fenoleve (Gabriel J. 2015), acideve aromatike (Jianhan H. 2008) e sulfonateve aromatike nga uji (Chih-Ëei Hu 2016). Polimeret e tërthorët, të funksionuar me grupe hidroksile janë përdorur për largimin e komponimeve organike të ndryshme polare (Jessica R. 2019, Xiaoëei Z. 2009).

1.5.3. Substratet për kromatografi

Polimerët organikë sintetik me lidhje tërthore, për shkak të natyrës së tyre hidrofobike të shoqëruar me mufatje në tretës polar janë përdorur për qëllime të ndryshme: si faza e stacionare në kromatografi me performancë të lartë të fazës-reverse (RPHPLC), (Jianyong Zh. 2019, Jianhan H, 2016, Rachele C.2017, John M.2013, Natalia A.2000, Robert T.2017, Zhenyu F. 2016, D. Grzyëiński 2016) për ndarjen e molekulave të vogla (Xu Zh. 2019, Stephen R.2007 Jiri U. 2010), në teknika të ndarjes së fazës së lëngëshme (Sarah A. 2020) etj.

1.5.4. Mbështetësit për nanogrimcat metalike katalitike

Polistirenet me lidhje tërthore tregojnë sipërfaqe specifike të lartë, përshkueshmëria ndaj tretësve, dhe mund të përdoren si mbështetës për katalizatorë (Xu Zh. 2019), përmes polimerizimit R.A.F.T. (John M. 2013).

Në veçanti, polimerët e tërthorët janë studiuar si substrate për sintezën dhe mbështetjen e nanogrimcave metalike, e katalizë heterogjene (S. M. 2017). Mbështetësi me nanogrimca të ruteniumit, e florit ka treguar efikasitet të lartë (Sevil C. 2006, Abdalla H). PoliHIPET gjithashtu janë përdorur për modelimin, renditjen në shkuma karboni poroz (Robert T. 2017).

1.5.5. Ruajtja e gazrave

Përdorimi i gazrave të ndryshme si lëndë të djegshme, pa ndotje çdo herë është kërkesë për një sistem të sigurt dhe efikas për ruajtje në bord. Kështu është hulumtuar mundësia e një sistemi të bazuar në adsorbimin e kthyeshëm të gazrave në sipërfaqen e brendshme të një materiali mikroporoz. Janë hulumtuar materiale të ndryshme, për të siguruar një strukturë dhe përbërje kimike të përshtatshme poroze, për kërkesat specifike të fizisorbimin të gazrave të ndryshme (Ailin D. 2013). Polistirenet me lidhje tërthore të funksionuar me nano grimca, polikarbazole, e poliakrildietilentriaminë, përdoren për ndarjen dhe ruajtjen e gazrave të ndryshme (Qi Ch. 2012, Zhenyu Fu 2016). Për ruajtjen e gazit të hidrogjenit janë hulumtuar polianilinet (Nour F. 2013).

2. MATERIALET DHE METODAT

2.1. Materialet e studimit

Aparaturat, instrumentet dhe kemikatet e nevojshme për eksperimentet e këtij hulumtimi janë radhitur në tabelën 2.1. dhe 2.2. Në pjesën e dytë janë renditur metodat që mbështeten, në rolin që luajnë teknikat e tilla në hulumtimin tonë.

Tabela 2.1. Lista e materialeve të përdorura

| Reagjentët | Prodhuesi |
|--|------------------------------|
| VBC | Aldrich |
| DVB | Aldrich, 80%, tech. |
| AIBN | Aldrich |
| SPAN 80 | Aldrich |
| C ₃ H ₆ O (acetone) | Aldrich |
| C ₂ H ₄ Cl ₂ (1.2 diklorethan) | Aldrich |
| FeCl ₃ | Fluka, Zvicër |
| C ₁₁ H ₁₉ NO ₃ (N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester) | Aldrich |
| C ₄ H ₆ O ₃ (anhidër acetik) | Aldrich |
| HNO ₃ | Fluka, 65% tretësirë ujore |
| Et-OH | Merck, USA |
| Me-OH | Merck |
| THF | Fluka |
| NaH, | Sigma-Aldrich, WGK, Gjermani |
| CaCl ₂ .6H ₂ O | Sigma-Aldrich, WGK, Gjermani |
| AgNO ₃ | Kemika, Zagreb |
| HNO ₃ | Fluka, 65% aqueous solution |
| C ₃ H ₇ NO (DMF) | Sigma-Aldrich, Gjermani |
| TFA | Merck, USA |
| CH ₂ Cl | Fluka |
| C ₆ H ₁₅ N (Et ₃ N) | Sigma-Aldrich, Gjermani |
| NaOH | Sigma-Aldrich, Gjermani |

| | |
|---|-------------------------|
| Al ₂ O ₃ | Aldrich |
| C ₅ H ₅ N (Py) | Kemika, Zagreb |
| NaCl | Kemika, Zagreb |
| N ₂ (gaz) | Kemika, Zagreb |
| tris(2-aminoethyl)amine (NH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ N 96% | Sigma-Aldrich, Gjermani |

2.1. Pajistet dhe aparaturat

Tabela 2.2. Lista e pajistevë dhe aparaturave të përdorura

| Pajset | Prodhuesi |
|--|---|
| Pompë vakumi | Two-step Value V-i120SV |
| Përzierse elektrike | IKA,EUROSTAR 100 DIGITAL, Gjermani |
| Furra per vakumim | Heating/drying ovens Memmert, Gjermani |
| Avullues rotativ | IKA RV10 DS40 Rotavapor, Irlandë |
| Potenciometri | Hanna 8818 Microprocessor pH/mV/oC, Meter, Mumbai, Maharashtra |
| Analizuesi i elementeve C,H,N | Perkin Elmer CHN 2400 seri II (C, H, N, S, O), Washington, SHBA |
| V. Adsorbimi / desorbimi i azotit, BET | Porozimetrit Micromeritics Tristar II 3020, SHBA |
| Presë hidraulike manuale | Specac FTIR spectroscopy, Angli |
| Skanimi mikroskopik elektronik | (SEM mikroskop3D të FEI Quanta200), SHBA |

Pjesa në vazhdim përmban ecuritë eksperimentale të hulumtuara, në laboratorin kërkimor të poliorganikës, të Fakultetit të Kimisë dhe Inxhinierisë Kimike, në Universitetin e Mariborit Slloveni.

Pastrimi nga inhibitorët

Pas llogaritjeve kimike, hapi i parë i veprimit është pastrimi i komponimeve organike VBC dhe DVB nga inhibitorët e pranishëm Ecuria e punës së pastrimit është e njëjtë për të dy monomerët. Pastrimi realizohet përmes ekstraktimit rutinor në hinkën separatore. Pastrimi është realizuar me tretësirë 5% NaOH në hinkën ndarëse (2x125mL). Ekstraktimi i parë zhvillohet në intervalin kohor prej 1.5 orë, largohet mbyllësi (tapa) dhe lihet të qëndrojë deri në ndarjen e dukshme të dy shtresave, më ç'rast ndajmë shtresën e poshtme. Ekstraktimi i dytë zhvillohet në intervalin kohor prej 24 orë, marrim shtresën e poshtme. Shtresat e ekstraktuara i kalojmë nëpër 2g Al₂O₃

(alumina) Aldrich në formë pluhuri, në hinkën e Buhnerit për filtrimin nën vakuum. Reagjentët e pastruar duhet të ruhen në temp. 4 °C me shënimin e datës së pastrimit.

2.1.2. Gatitja e poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 1% divinilbenzen) - M₁

Në një balonë dygrykëshe të rrumbullakët prej 250 mL, vendosen (11.62 g, 76 mmol) 4-vinilbenzilchlorur, (0.125 g, 0.1 mmol) divinilbenzen, (0.11 g, 1%) ABIN dhe (2,17 g, 18.50%) surfaktantin sorbitan monoelat (Span 80), përzihen me përziërsin elektrik (IKA, EUROSTAR 100 DIGITAL, Gjermani) me shpejtësi prej 300 rpm. Faza ujore përfitohet me tretjen e (1.79 g) CaCl₂·6H₂O në ujë të dejonizuar (uji i dejonizuar paraprakisht degazohet nën presion të zvogëluar për 15 minuta) në enën normale prej 100 mL. Me anë të hinkës pikuese shtohet tretësira e parapërgatitur me shpejtësi të njëjtë gjatë gjithë kohës në reaktorin e polimerizimit, përzihet për 30 minuta në temperaturë dhome. Emulsioni i formuar vendoset në furrë për tharje në intervalin kohor prej 24 orë në 60 °C. PoliHIPE e përfutuar pastrohët në ekstraktorin Soxhlet, për 24 orë në ujë të distiluar në temp. (60-70 °C) dhe për 24 orë të tjerë në etanol në temp. 50 °C. Përmbajtja thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

Tabela 2.3. Llogaritjet e përfitimit të sintezës - M₁

| Mostra | Faza vajore | | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | m _{DVB} | V _{DVB} | n _{DVB} | m _{VBC} | V _{VBC} | n _{VBC} | mol% | m _{SPAN80} | % _{Span80} | m _{AIBN} | % _{AIBN} |
| Poli(VBC-1%DVB) | 0.125 | 0.137 | 0.001 | 11.62 | 10.729 | 0.076 | 0,998 | 2.173 | 18.501 | 0.117 | 1 |

| Faza ujore | | | |
|---|-----------------------------|-------------------|------|
| m _{CaCl₂·6H₂O} | v _{H₂O} | V _{F.U.} | PV% |
| 4.475 | deri më 250 mL | 97,79 | 90.2 |

2.1.3. Gatitja e poliHIPE(4-4-vinilbenzil klorur / 2% divinilbenzen) - M₂

Në një balonë dygrykëshe, me fund të rrumbullakët me vëllim 250 ml, vendosen (11.62 g, 0.076 mmol) 4-vinilbenzilchlorur, (0.250 g, 0.002 mmol) divinilbenzen, (0.12 g, 1.01%) ABIN dhe (2.200 g, 18.534%) surfaktant sorbitan monoelat (Span 80), përzihen me përziërsin elektrik (IKA, EUROSTAR 100 DIGITAL) me shpejtësi prej 300 rpm. Faza ujore përfitohet me tretjen e 1.79 g CaCl₂·6H₂O në ujë të dejonizuar (uji i dejonizuar paraprakisht degazohet nën presion të zvogëluar për 15 minuta) në enën normale prej 100 mL. Me anë të hinkës pikuese shtohet tretësira e parapërgatitur me shpejtësi të njëjtë gjatë gjithë kohës në reaktorin e polimerizimit, përzihet për 30 minuta në temperaturë dhome. Emulsioni i formuar vendoset në furrë për tharje në intervalin kohor prej 24 orë në 60 °C. PoliHIPE i përfutuar pastrohët në ekstraktorin Soxhlet,

për 24 orë në ujë të distiluar në temp. (60-70 °C) dhe për 24 orë të tjerë në etanol në temp. 50 °C. Përmbajtja thahet në ajër për 24 orë, pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

Tabela 2.4. Llogaritjet e përfitimit për sintezën - M₂

| Mostra | Faza vajore | | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | m _{DVB} | V _{DVB} | n _{DVB} | m _{VBC} | V _{VBC} | n _{VBC} | mol% | m _{SPAN80} | % _{Span80} | m _{AIBN} | % _{AIBN} |
| Poli(VBC-2%DVB) | 0.25 | 0.274 | 0.002 | 11.62 | 10.729 | 0.076 | 1.97 | 2.2 | 18.534 | 0.12 | 1.011 |

| Faza ujore | | | |
|---|-----------------------------|-------------------|-------|
| m _{CaCl₂·6H₂O} | V _{H₂O} | V _{F.U.} | PV% |
| 1.79 | deri më 100 mL | 102 | 90.26 |

2.1.4. Gatitja e poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) - M₃

Në një balonë dygrykëshe me fund të rrumbullakët me vëllim 250 ml vendosen (5.307 g, 0.035 mmol) 4-vinilbenzilklorur, (0.302 g, 0.002 mmol) divinilbenzen, (0.06 g, 1.07%) ABIN dhe (1.04 g, 18.542%) surfaktant sorbitan monoelat (Span 80), përzihen me përziersin elektrik (IKA, EUROSTAR 100 DIGITAL, Gjermani) me shpejtësi prej 300 rpm. Faza ujore përfitohet me tretjen e 1.79 g CaCl₂·6H₂O në ujë të dejonizuar (uji i dejonizuar paraprakisht degazohet nën presion të zvogëluar për 15 minuta) në enën normale prej 100 mL. Me anë të hinkës pikuese shtohet tretësira e parapërgatitur me shpejtësi të njëjtë gjatë gjithë kohës në reaktorin e polimerizimit, përzihet për 30 minuta në temperaturë dhome. Emulsioni i fituar vendosen në furrë për tharje në intervalin kohor prej 24 orë në 60 °C. PoliHIPE i fitua pastrohet në ekstraktorin Soxhlet dy herë, për 24 orë në ujë të distiluar në temp. (60 - 70 °C) dhe për 24 orë të tjerë në etanol në temp. 50 °C. Përmbajtja thahet në ajër për 24 orë, pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

Tabela 2.5. Llogaritjet e përfitimit të sintezës - M₃

| Mostra | Faza vajore | | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | m _{DVB} | V _{DVB} | n _{DVB} | m _{VBC} | V _{VBC} | n _{VBC} | mol% | m _{SPAN80} | % _{Span80} | m _{AIBN} | % _{AIBN} |
| Poli(VBC-5%DVB) | 0.302 | 0.33 | 0.002 | 5.307 | 4.9 | 0.035 | 5.007 | 1.04 | 18.542 | 0.06 | 1.07 |

| Faza ujore | | | |
|---|-----------------------------|-----------------|--------|
| m _{CaCl₂·6H₂O} | V _{H₂O} | V _{FU} | PV% |
| 4.475 | deri më 250 mL | 48 | 90.174 |

2.1.5. Gatitja e poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 1% divinilbenzen) të tërthortë - M₁HC

Në një balonë dygrykëshe me vëllim prej 250 ml, vendosen poliHipe i imtësuar (1.000 g, 4.10 mmol klor /gram), dhe (80 ml) 1.2-diklorethan. Përzierja degazohet me rrjedhën e azotit të gaztë për 15 minuta. Me përzierje të vazhdueshme lihet për 45 minuta që polimeri të mufatet. Shtohen (1.0537 g, 6.49 mmol) FeCl₃, degazohet për 15 minuta me azot të gaztë, dhe lihet për 45 minuta në banjo akulli me përzierje të vazhdueshme derisa FeCl₃ të shpërndalet njëtrajtësisht. Pastaj përmbajtja largohet nga banjo akulli dhe vazhdon përzierja edhe për 10 minuta të tjera në temperaturë të ambientit. Zhvillimin e reaksionit e ndalim me shtimin e (40 mL) metanol, dhe pastaj përmbajtja filtrohet. Materiali rezultues pastrohet me metanol (3x20 mL) dhe 0.1M HNO₃ (aq) (3x20 mL), pastaj ekstrahohet në aparatit Soxhlet me etanol për 24 orë.). Produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.6. Gatitja e poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 2% divinilbenzen) të tërthortë - M₂HC

Në një balonë dygrykëshe me vëllim prej 250ml vendosen poliHipe i imtësuar (1.002 g, 4.06 mmol klor /gram) dhe (80 ml) 1.2-diklorethan. Përzierja degazohet me rrjedhën e azotit të gaztë për 15 minuta. Me përzierje të vazhdueshme lihet për 45 minuta që polimeri të mufatet. Shtohen (1.0426 g, 6.43 mmol) FeCl₃, degazohet për 15 minuta me azot të gaztë, dhe lihet për 45 minuta në banjo akulli me përzierje të vazhdueshme derisa FeCl₃ të shpërndalet njëtrajtësisht. Pastaj përmbajtja largohet nga banjo akulli dhe vazhdon përzierja edhe për 10 minuta të tjera në temperaturë të ambientit. Zhvillimin e reaksionit e ndalim me shtimin e (40 mL) dhe methanol pastaj përmbajtja filtrohet. Materiali rezultues pastrohet me metanol (3x20 mL) dhe 0.1M HNO₃ (aq) (3x20 mL), pastaj ekstrahohet në aparatit Soxhlet me etanol për 24 orë.). Produkti thahet në ajër për 24 orë, pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.7. Gatitja e poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) tërthortë - M₃HC

Në një balonë dygrykëshe me vëllim prej 250ml, vendosen poliHipe i imtësuar (1.001 g, 4.0 mmol klor /gram), dhe (80 ml) 1.2-diklorethan. Përzierja degazohet me rrjedhën e azotit të gaztë për 15 minuta. Me përzierje të vazhdueshme lihet për 45 minuta që të mufatet polimeri. Shtohen (1.0164 g, 6.267 mmol) FeCl₃, degazohet për 15 minuta me azot të gaztë, dhe lihet për 45 minuta në banjo akulli me përzierje të vazhdueshme derisa do të shpërndalet njëtrajtësisht FeCl₃. Largohet nga banjo akulli dhe vazhdon përzierja edhe për 10 minuta të tjera në temperaturë të ambientit. Zhvillimin e reaksionit e ndalim me shtimin e (40 mL) methanol pastaj përmbajtja filtrohet. Materiali rezultues pastrohet me metanol (3x20 mL) dhe 0.1M HNO₃ (aq) (3x20 mL), pastaj ekstrahohet në aparatit Soxhlet me etanol për 24 orë.). Produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.8. Funkcionalizimi i materialit monolitik poliHIPE((4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) me tris(2-aminoetil)aminë- M₃T₁

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 4.0 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, me përzierje magnetike. Shtohet (17.64 mg 0.12 mmol) tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 3/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100mg të poliHipes janë të pranishme 0.03 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 1 orë duke e përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Mbetja thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.9. Funkcionalizimi i materialit monolitik poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) me tris(2-aminoetil)aminë - M₃T₂

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 4.0 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, me përzierje magnetike. Në vijim shtohen (58.8 mg 0.4 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 10/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.1 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 1orë duke e përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Në fund produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.10. Funkcionalizimi i materialit monolitik poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) me tris(2-aminoetil)aminë - M₃T₃

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 4.0 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, duke e përzier me përzierje magnetike. Pastaj shtohen (58.8 mg 0.4 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 10/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.1 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 3 orë duke u përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Në fund mbetja thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.11. Funkcionalizimi i materialit monolitik poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenze me tris(2-aminoetil)aminë - M₃T₄

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 4.0 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, duke e përzier me përzierje magnetike dhe shtohen (58.8 mg 0.4 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 10/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.1 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 6 orë duke e përzier më shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Pastaj produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.12. Funkcionalizimi i poliHIPE (4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) të tërthorët me tris(2-aminoetil)amin - M₃HCT₁

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 4.0 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, duke e përzier me përzierje magnetike dhe shtohen (5 mg, 0.0312 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 3/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.3 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 1orë duke e përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.13. Funkcionalizimi i poliHIPE (4-vinylbenzil klorur / 5% divinilbenzen) të tërthorët me tris(2-aminoetil)aminë - M₃HCT₂

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 1.04 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, duke e përzier me përzierje magnetike, pastaj shtohen (15.28 mg, 0.104 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 10/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.1 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 1orë duke e përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Pastaj produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

**2.1.14. Funkcionalizimi i poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen)
të tërthorët me tris(2-aminoetil)aminë - M₃HCT₃**

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 1.04 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, duke e përzier me përzierje magnetike, pastaj shtohet (15.28 mg, 0.104 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 10/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.1 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 3 orë duke e përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Produkti thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

**2.1.15. Funkcionalizimi i poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen)
të tërthorët me tris(2-aminoetil)aminë - M₃HCT₄**

Në një balonë me fund të rrumbullakët me vëllim prej 100 mL, vendosen (100 mg, 1.04 mmol) poliHipe të grupeve klorometil dhe 5 ml DMF, duke e përzier me përzierje magnetike dhe shtohen (15.28 mg, 0.104 mmol) të tris(2-aminoetil)aminë (në raport molar të grupeve amin/klorometil 10/1). Sipas llogaritjeve nga ky proporcion i përfitimit, në 100 mg të poliHipe do të kemi 0.1 mmol të grupeve klorure. Përzierja refluktohet për 6 orë duke e përzier me shpejtësi 500 rpm në temperaturë 45 °C. Pastaj produkti filtrohet dhe shpërlahet me DMF, MeOH, NEt₃, MeOH, MeOH/H₂O (1:1), MeOH dhe THF). Thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

**2.1.16. Funkcionalizimi i i poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 1% divinilbenzen)
të tërthorët me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester - M₁HCP₁**

Balona trigrykëshe furnizohet me kondensator refluktues hyrës, sjellës azoti dhe përziers magnetik. Në grykën e tretë vendoset një tape. Balona shpërlahet me një rrjedhje të gazit të azotit për 10 minuta. Fillimisht përgadisim THF të thatë, që realizohet nga granulat molekulare. Granulat molekulare për tharje i përgaditim me larje (2 herë) me etanol, mbulojmë enën me folie alumini, dhe në vijim, thahen në furrë për 5 orë në 200 °C, pas ftohjes i zhysim në tretësirën e THF dhe shtojmë NaH të thatë (0.128 g, 5.361 mmol) dhe THF të thatë (2.14 ml). Nëpër tapë me anë të një gjilpëre injektimi shtohet përzierja e N-Boc-trans-4-hidroksi-L-propilë ester metil (0.4203 g, 1.7155 mmol) të tretur në THF të thatë (3.22 mL), ngrohen për 1 orë në 60 °C në banjën vajore. Në vijim Lihet balona lihet të ftohet deri në temperaturë 50 °C, shtohet shpejt M₁HC (0.5 g, 0.579 mmol i grupeve reaktive) dhe vazhdojmë me refluktim për 3 orë nën rrjedhën e gazit të azotit të lëshuar nga bombola. Për të larguar vajin mineral, produktin e derdhim në një tepçicë të përzierjes metanol dhe heksan. Polimeri i fituar pastrohet: me

përzierjen THF/H₂O (3x20 mL), përzierjen THF/0.1M HNO₃ (3x20 mL), THF/H₂O (3x20 mL) dhe metanol (3x20 mL). Produkti i shpërlarë më pas thahet në vakuum për 24 orë. Materiali rezultues pastrohet nga TFA/CH₂Cl (20/80), Et₃N/MeOH (2/98), dhe thahet në ajër për 24 orë pastaj nën vakuum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.17. Funkcionalizimi i poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 2% divinilbenzen) të tërthorët me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester - M₂HCP₂

Në një balonë prej 250 ml tregrykësh me kondenzator refluktues hyrës, sjellës azoti dhe përziers magnetik, lëshojmë rrjedhjen e azotit të gaztë për 10 minuta. Përmbajtjes i shtojmë NaH të thatë (0.12222 g, 5.0925 mmol) dhe THF të thatë (2.03 ml). Nëpër tapë shtohet, me anë të një gjilpëre injektimi përzierja e N-Boc-trans-4-hidroksi-L-propil ester metil (0.3996 g, 1.629 mmol) të tretur në THF të thatë (3.058 mL), ngrohen për 1 orë në 60°C në banjën vajore. Presim derisa balona të ftohet në temperaturë 50 °C. Shtohet shpejt M₂HC (0.5 g, 0.550 mmol i grupeve reaktive) vazhdojmë me refluktim për 3 orë nën rrjedhën e gazit të azotit të lëshuar nga bombola. Për të larguar vajin mineral, produktin e derdhim në një tepçicë të përzierjes metanol heksan. Polimeri i fituar pastrohet: me përzierjen THF/H₂O (3x20 mL), përzierjen THF/0.1M HNO₃ (3x20 mL), THF/H₂O (3x20 mL) dhe metanol (3x20 mL). Produkti i shpërlarë më pas thahet në vakuum për 24 orë. Materiali rezultues pastrohet nga TFA/CH₂Cl (20/80), Et₃N/MeOH (2/98). Në fund produkti thahet në ambient të hapur për 24 orë pastaj nën vakuum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).

2.1.18. Funkcionalizimi i i poliHIPE(4-vinilbenzil klorur / 5% divinilbenzen) të tërthorët me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester - M₃HCP₃

Balona trigrykëshe furnizohet me kontensator refluktues hyrës, sjellës azoti dhe përziers magnetik. Në grykën e tretë vendoset një tape dhe balona shpërlahet me një rrjedhje të gazit të azotit për 10 minuta. Fillimisht përgadisim e THF të thatë, që realizohet nga farat molekulare, të cilat pas shpërlarjes dy herë me etanol thahen në furrë për 5 orë në 200 °C, pas ftohjes i zhysim në tretësirën e THF). Shtojmë NaH të thatë (0.1157 g, 4.82407 mmol) dhe THF i tharë (1.929 ml). Nëpër tape shtohet me anë të një gjilpëre injektimi përzierja e N-Boc-trans-4-hidroksi-L-propil ester metil (0.3786 g, 1.543 mmol) të tretur në THF të thatë (2.892 mL), ngrohen për 1 orë në 60 °C në banjën vajore. Presim derisa balona të ftohet në temperaturë 50 °C. Pastaj shtohet shpejt M₃HC (0.5 g, 0.521 mmol i grupeve reaktive) dhe vazhdojmë me refluktim për 3 orë nën rrjedhën e gazit të azotit të lëshuar nga bombola. Për të larguar vajin mineral, produktin e derdhim në një tepçicë të përzierjes metanol heksan. Polimeri i fituar pastrohet: me përzierjen THF/H₂O (3x20 mL), përzierjen THF/0.1M HNO₃ (3x20 mL), THF/H₂O (3x20 mL) dhe metanol (3x20 mL). Produkti i shpërlarë më pas thahet në vakuum për 24 orë. Materiali rezultues pastrohet nga TFA/CH₂Cl (20/80), Et₃N/MeOH (2/98) dhe thahet në ambient të hapur për 24 orë pastaj nën vakuum në këto kondita (10 mbar, 50 °C, për 24 orë).



Figura 2.1. Mostrat poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC): M_1 , M_2 , M_3 të përfituara gjatë punës laboratorike.



Figura 2.2. Mostrat poroze monolitike tërthore poliHIPE(DVB-VBC): M_1HC , M_2HC , M_3HC të përfituara gjatë punës laboratorike.



Figura 2.3. Mostrat poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë: M_3T_1 , M_3T_2 , M_3T_3 , M_3T_4 të përfituara gjatë punës laboratorike.



Figura 2.4. Mostrat poroze monolitike tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil) aminë: M_3HCT_1 , M_3HCT_2 , M_3HCT_3 , M_3HCT_4 të përfituara gjatë punës laboratorike.

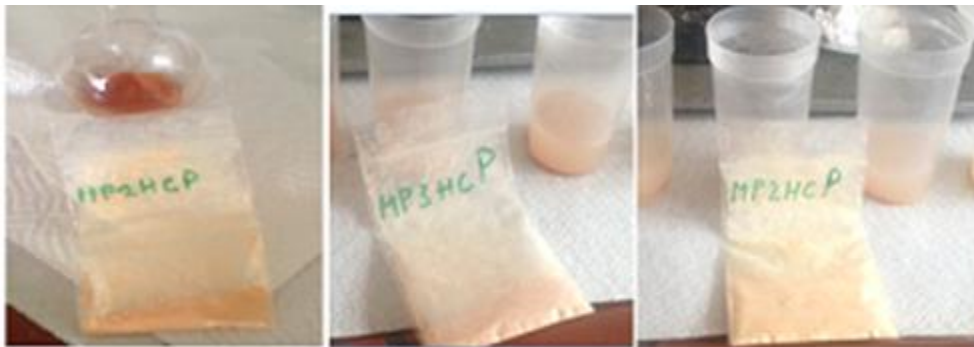


Figura 2.5. Mostrat poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester: M_1HCP_1 , M_2HCP_2 , M_3HCP_3 të përfituara gjatë punës laboratorike.

2.2. Metodatat e hulumtimit

2.1.1. Matjet potenciometrike të analizës

Matjet potenciometrike janë realizuar në potenciometrin (Hanna 8818 Microprocessor ph/mV/oC, Meter, Mumbai, Maharashtra). Parimi i analizës potenciometrike konsiston në përcaktimin e përqëndrimit të panjohur të tretësirës që titullohet me një tretësirë standarde. Potenciali elektrodik mund të matet vetëm duke matur f.e.m. të elementit të elektrodës indikator dhe një elektrode referente.

Në punën tonë, duke matur diferencën e potencialit që krijohet ndërmjet një elektrode indikatore (elektrodës së qelqit të zhytur në tretësirë) dhe një elektrode tjetër (referente) elektroda e argjentit

Ag/AgCl/Cl⁻ e cila ka një potencial konstant, me ç'rast ndryshimi i hovshëm i potencialit të elektrodës indikator e shënon pikën e fundit të titullimit.

Elektroda indikator është electrode, potenciali i së cilës varet nga logaritmi i përqendrimit të joneve që përcaktohen, respektivisht që titullohen. Elektrodat zhyten në tretësirën që ne analizojmë (të kripës së vet metalit), ndodh procesi i kalimit (reverzibil) ndaj anionit (Cl⁻). Përqëndrimi i joneve (Cl⁻) rregullohet në mënyrë të tillë që të ndikojë mbi përqëndrimin e joneve në tretësirën që analizohet. Kjo reflekton në vlerën e potencialit elektrodik të Nerstit, I cili llogaritet me shprehjen:

$$\phi = \phi^0 - RT/F \ln a_{Cl^-}$$

Matjet e potencialit të elektrodës së përshtatshme në tretësirën e joneve të substancës së caktuar mund të shërbejë si parametër elektrokimik, i cili mund të përcillet dhe ndryshimet e të cilit janë në përpjesëtim të drejtë me ndryshimet e logaritmit të përqendrimit të substancës që titullohet.

Përmes metodës potenciometrike përcaktojmë përqëndrimin e joneve (Cl⁻), tek materialet tona rezultuese me numër të ndryshëm të grupeve vinilike të pa reaguara. Rezultatet e analizës tregojnë mundësinë e kontrollit të shkallës së reaksionit të grupeve klormetil, duke përcaktuar sasinë në (%) të shndërrimeve kimike të polimerit me raporte të ndryshme degëzuese dhe funksionimet (V. Kola 1971, Alçi Q. 2007).

Sasia e anionit klorur në mostër llogaritet përmes titullimit, nga vëllimi i shpenzuar i standardit AgNO₃. Në balonë të rrumbullakët me vëllim prej 50 ml, vendosen 0.1g mostër dhe 5 ml piridinë. Përmbajtja ngrohen në banjo vajore për 2 orë në 100 °C me përzierje të vazhdueshme. Pas ftohjes shtohen 7 ml HNO₃ dhe 10 ml N.N-dimetilformamidë, hollohet me ujë miliQ në enën normale prej 100 ml.

20 ml të përzierjes titullohen me tretësirën AgNO₃ 0.01 M. Rezultati i fituar është llogaritur nga mesatarja e pesë matjeve të vëllimit të harxhuar.

Përcaktimi i klorit në mostër llogaritet me anë të shprehjes:

$$m(Cl) = c(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot Mr(Cl)$$

2.1.2. Përcaktimi kimik

Analiza spektrometrike IK me transformim Fourier (FT-IR)

Karakterizimi kimik përfshin studimin e mikrostrukturës me metoda spektroskopike infra të kuqe FT-IR. Teknika spektroskopike është përdorur për të identifikuar grupet e përbashkëta funksionore. Strukturat e komponimeve të fituara, janë analizuar në regjionin infrakuq (IK) të spektrit elektromagnetik me gjatësi valore në shkallë prej 4000 deri në 500 cm^{-1} në aparaturën FTIR (spektrometër, Perkin-Elmer FTIR 1650).

Me anë të shiritave absorbues në regjionet që janë karakteristike janë analizuar spektrat për 17 mostrat: në monolitët, PoliHipet pas reaksionit Friedel-Crafts (reaksionit të substituimit nukleofilik) dhe pas imobilizomit, me tris(2-aminoetil)amine dhe N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester. Fillimisht sintezat e përfutuara, janë tharë për 24 orë në ajër dhe për 24 orë të tjerë nën vakum në aparaturën (Heating/drying ovens memmert, Gjermani) pastaj është bërë karakterizimi i tyre me FTIR.

Spektrat e absorbimit për mostrat monolitike janë realizuar si disqe, nën presën hidraukile (Specac FTIR spectroscopy, Angli), në pluhurin KBr të thatë (KBr paraprakisht është tharë në desikator për 24 orë). Për të përgaditur një disk të presuar KBr, në havan ahati janë përzier mirë afro 2 mg mostre të imtësuar, dhe janë shtuar 300-400 mg KBr të pastërtisë spektroskopike. Përzierja vendoset në një kallup special të presës, ku i nënshtrohet presionit të lartë (afro 15 000 psi) për disa minuta. Kjo rezulton në formimin e një disku të hollë dhe shumë të thyeshëm, i cili është larguar nga kallëpi me pincetë dhe vendoset në rrezen e mostrës së spektrometrit IK për t'u inçizuar spektri.

2.1.3. Analiza elementare

Analizat sasiore elementare të polimerëve janë përcaktuar nga prania e elementeve (C, H, N, S) duke përdorur analizuesin, analist Perkin Elmer CHN 2400 seri II (C, H, N, S, O), Ëashington, SHBA, përcaktojmë sasinë, përbërjen kimike të sintezave, pra në (%) shndërrimet kimike. Procedurat e përgatitjes së mostrave dhe leximi i tyre janë të njëjta për të gjitha mostrat. Janë matur: monolitët (1.88 g, 1.95 g, 2.18 g), poliHipet pas reaksionit Friedel-Crafts (1.99 g, 2.03 g, 1.91g) dhe pas imobilizomit, me tris(2-aminoetil)amine (1.94 g, 2.20 g, 1.96 g, 2.07 g, 2.05 g, 2.17g, 2.05 g) dhe N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester (2.01, 1.99, 1.94).

Secilën mostër pas matjes, e mbështjellim me foli, vedosim në kiveta të aparaturës me pincetë, rezultatin e kemi marrur nga aparatura pas rreth 2 orëve.

Përmes analizës elementare në përcaktojmë shkallën e funksionimit të grupeve klormetile për gram dhe grupet reaktive nga vlerat e lexuara në (%).

2.1.4. Porozimetria me gaz

Metoda BET- përcaktimi i sipërfaqes specifike

Në këtë studim është përdorur metoda gaz porozimetrike për përcaktimin e porozitetit, shpërndarjen e madhësisë së poreve dhe sipërfaqja specifike e mostrave: monolitike, tërthore dhe të funksionalizuara.

Aparatura që është përdorur për përcaktimin e sasisë së gazit të adsorbuar është Porozimetri Micromeritics Tristar II 3020 sic shihet në figurën 2.6. Azoti (në 77 K) është gazi më i zakonshëm ose më i përshtatshëm që përdoret për karakterizimin e sipërfaqes dhe mezoporeve. Para analizës me metodën BET duhet bëhet degazimi (matjet e sasisë së gazit të adsorbuar) i mostrës në aparaturë. Pasi bën të mundur largimin e ajrit të ndajthithur nga poret, duke kombinuar gazin rrjedhës apo vakumin me nxehtësi për të larguar ndotësit atmosferik, të tillë si: avujt e ujit dhe gazi i adsorbuar nga sipërfaqja dhe poret e mostrës. Si rezultat, përmbledhja e vlerave arrihen nga llogaritjet, ku azhurnohen menjëherë në regjistruetin e aparaturës, që varet nga poroziteti i mostrave. Përpara fillimit të matjeve bëhet peshimi i enës së zbrazët në peshore analitike me saktësi 0.0001 g, pastaj i mostrës me enë, ku të dhënat evidentohen në aparaturë. Mostra në enë lidhet me aparaturën dhe vendoset në fund të furrës ku mbahet nën nxehtësi rreth 110 °C, evakuohet derisa të realizohet degazimi i plotë i saj. Pas procesit të degazimit dhe ftohjes mostra bashkë me enën peshohet me saktësi për të përcaktuar peshën reale të mostrës që analizohet. Pas evidentimit të gjitha vlerave të peshave në aparaturë, lidhen me kujdes në porozimetër duke u zhytur brenda enës *Dwar*. Rezervuar i mbushur me azot të lëngët në $t = -196$ °C (77 °K), operon duke i analizuar 3 mostra njëkohësisht. Në vijim lëshohet azot nga bombola deri në një presion maksimal, ku intervalet e matjes janë 0.1 deri në 1000 Pa. Pas procesit të adsorbimit fillon procesi i desorbimit duke ulur presionin e azotit brenda rezervuarit, duke tërhequr mbrapsht sasi gazi në vëllimin e vdekur, duke shkaktuar desorbimin e tij nga mostra. Në të njëjtën mënyrë regjistrohen dhe izotermat e desorbimit gjatë vendosjes së mostrave nën vakum. Të dhënat e fituara në këtë proces çojnë në ndërtimin e izotermave adsorbim-desorbim dhe në llogaritjen e parametrave të adsorbimit, vëllimin e përgjithshëm të poreve, sipërfaqes specifike si dhe shpërndarjen integrale dhe diferenciale të poreve.



Figura 2.6. Porozimetri Micromeritics Tristar II 3020.

2.1.5. Karakterizimi morfologjik -mikroskopia elektronike me skanim e polimerëve

Në ditët e sotme mikroskopia elektronike me skanim (SEM) është një teknikë shumë e përhapur e cila përdoret në shumë laboratorë industrial, shpesh në shkencën materiale, duke përfshirë këtu edhe fushën e polimerëve, për të shpjeguar strukturën mikroskopike ose për të ndarë fazat e ndryshme nga njera-tjetra. Teknika SEM me rezolucion të lartë lateral, përdoret në mënyrë rutinë për të karakterizuar morfologjinë e polimerëve dhe për të hulumtuar sipërfaqet e krisura (të thyera). Vëzhgimi morfologjik i mostrës së monolitëve është realizuar nga (SEM mikroskop3D të FEI Quanta200, SHBA). Mikroskopia elektronike e kombinuar me tufë jonesh të fokusuara (SE-FIB) ka një përdorim të gjerë në studimet e materialeve. Kjo metodë lejon një vizualizim tre-dimensional (3D) të mineraleve, komponimeve organike dhe poreve [Anovitz and David, 2015. Aparatura e përdorur është llojit “SEM mikroskop3D të FEI Quanta 200”, punon në një tension përshpejtimi nga 200 V deri në 30 kV, me zmadhim të imazhit nga 10 X në 300 000 X. Si burim jonesh janë përdorur elektronet nga katoda e ëolframit (përfitmit i rrezeve elektronike nga emetimi i nxehtësisë. Paisja e mikroskopit njihet si (ESEM) mundëson punën në presione të ndryshme dhe me lagështi 100 %, pra avullimi është i papërfillshëm [Young and Moore, 2005].

Rrezja e joneve të galiumit, përdoret për të gjeneruar imazhe elektronike dhe jonike, [Anovitz and Col, 2015]. Elektronet sekondare (SEI) dhe elektronet e kthyera (BSE) janë sinjalet e përdorura më shpesh për krijimin e imazheve. (BSE) gjenerohen nga shpërhapja në mënyrë elastike dhe përmbajnë energji më të lartë se sa elektronet sekondare. Aplikimi kryesor i detektorit BSE është shfaqja e kontrastit të materialit e cila bazohet në koeficientin e elektroneve të kthyera, që rritet me rritjen e numrit atomik (Z) ndërsa elektronet sekondare përdoren për të gjeneruar një imazh të bazuar në kontrast topografik. Që të kemi një pasqyrë të më të afërt përkitazi me madhësinë e poreve, është dhënë mikrografi elektronik i mostrës së tipike të PoliHipe-ve me raporte të ndryshme të inicuesvë të tërthorët 1%, 2%, 5%.

3. REZULTATET

HIPET përftohen me përzierjen e dy lëngjeve të papërziueshme, zakonisht përdoren lëngje që ndryshojnë shumë nga polariteti, nga të cilat njëri (faza e shpërndarë) është i shpërndarë në masën e tjetrit (faza e vazhdueshme ose mjedisi shpërndarës) në trajtë të pikave të vogla. Lloji i emulsionit të formuar varet nga natyra e surfaktantit dhe faza e lëngëshme që është tretur. Në mënyrë që të shmanget ndarja fazore gjatë polimerizimit, duhet të kalkulohet dhe caktohet saktë raporti i duhur mes fazës organike dhe asaj ujore. Në hulumtimin tonë ne kemi punuar me raport (10:90). Raporti i monomerit DVB ishte i ndryshëm, në mënyrë që të përfitojmë materialin rezultues me shkallë të ndryshme të lidhjeve tërthore dhe sasi të ndryshme të grupeve vinilike të pareagura.

Polimerizimi në emulsion

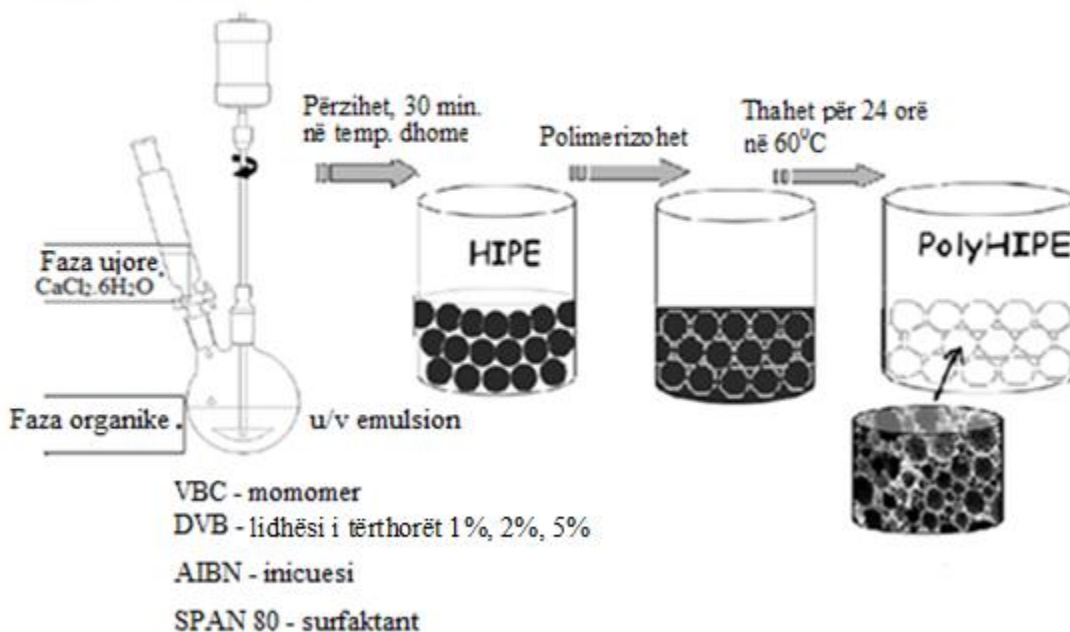


Figura 3.1. Paraqitja skematike e polimerizimit emulsiv.

3.1. Matjet potenciometrike të analizës

3.1.1. Analiza potenciometrike e grimcave polimere poroze sferike

Nga rezultatet e analizës së përcaktimit të anionit klorur, marrim të dhëna mbi mundësinë e kontrollit të shkallës së reaksionit të grupeve klorometile ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), duke përcaktuar sasinë në (%) të shndërrimeve kimike. Procesi elektrokimik është reversibil ndaj anionit (Cl^-). Në

ekuacionin e Nerstit, shenja para termit të përqëndrimit për keto elemente është negative, për arsye se me rritjen e përqëndrimit të anionit zvogëlohet potenciali pozitiv i elektrodës.

Rezultatet e matjeve poteciometrike për mostrat tona janë paraqitur në figurat e mëposhtme.

Nga matjet tona shihet se potenciali i elektrodës është aq më pozitiv sa me i vogël të jetë përqëndrimi (ose aktiviteti) i joneve klorure. Përpunimi statistikor i të dhënave është bërë sipas modelit me pesë matje përsëritje. Të dhënat janë paraqitur në formë të mesatares aritmetike dhe gabimit standard (\pm). Analiza e rezultateve tregon se mesatarja e përqëndrimit të joneve (Cl^-), është zvogëluar (teoritikisht edhe kjo pritej).

Sasia e anionit klorur për mostrën M_1 ishte 14.56 %, për mostrën M_2 14.4 %, ndërsa për mostrën M_3 14.18 %. Reduktimi i joneve klorure do të pritej për faktin se me rritjen e sasisë së DVB, rritet shkalla e reaksionit të grupeve klormetil.

Sasia e pranishme e anionit klorur për mostrën $M_1\text{HC}$ ishte 4.1 %, për mostrën $M_2\text{HC}$ 3.9 %, ndërsa për mostrën $M_3\text{HC}$ sasia e klorit ishte 3.69 %.

Bazuar në matjet tona, sasia e pranishme e anionit klorur për mostrën për mostrën $M_3\text{T}_1$, ishte 6.36 %. Për mostrën $M_3\text{T}_2$ sasia e pranishme e klorit ishte 2.65 %, për mostrën $M_3\text{T}_3$ 1.59 %, ndërsa për mostrën $M_3\text{T}_4$ 0.65 %.

Sasia e pranishme e anionit klorur për mostrën për mostrën $M_3\text{HCT}_1$ ishte 1.95 %, për mostrën $M_3\text{HCT}_2$ 1.41 %, për mostrën $M_3\text{HCT}_3$ 1.07 %, ndërsa për mostrën $M_3\text{HCT}_4$ 0.66 %.

Sasia e pranishme e anionit klorur për mostrën për mostrën $M_1\text{HCP}_1$ ishte 1.78 %, për mostrën $M_2\text{HCP}_2$ 1.72 % ndërsa për mostrën $M_3\text{HCP}_3$ 1.6 %.

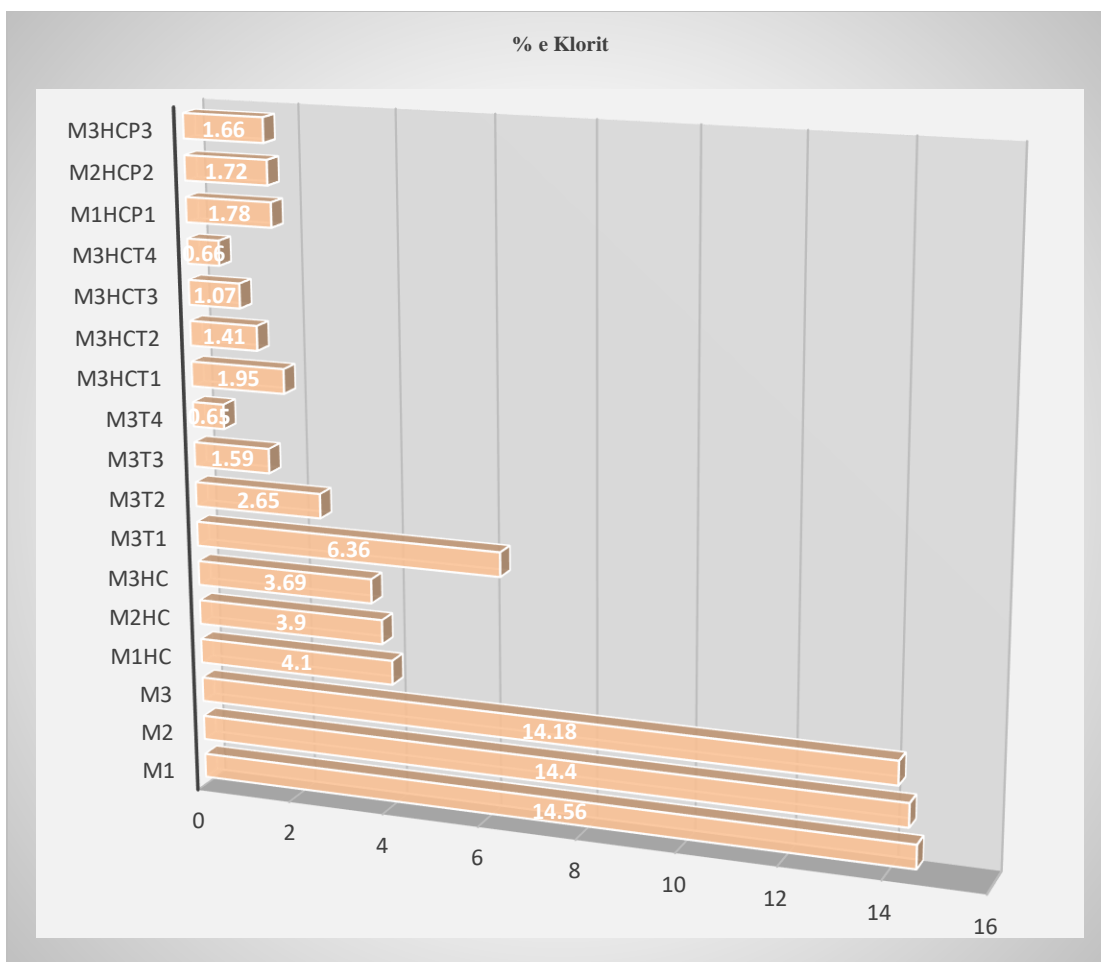


Tabela 3.1. Sasia e pranishme e klorit në mostra.

3.2. Analiza FTIR të sintezave - grimcave polimere poroze sferike

Strukturat e komponimeve të përfuara, janë analizuar në regjionin infrakuq (IK) të spektrit elektromagnetik me gjatësi valore në shkallë prej 4000 deri në 500 cm^{-1} në aparaturën FTIR (spektrometër, Perkin-Elmer FTIR 1650).

Me anë të shiritave absorbues në regjionet që janë karakteristike janë analizuar spektrat: në monolitët, PoliHipet pas reaksionit Friedel-Crafts (reaksionit të substituimit nukleofilik), pas funksionimit me tris(2-aminoetil)aminë dhe imobilizimit me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester. Mostrat janë tharë për 24 orë në ajër dhe për 24 orë të tjerë nën vakum pastaj është përcaktuar përmbajtja e tyre me FTIR.

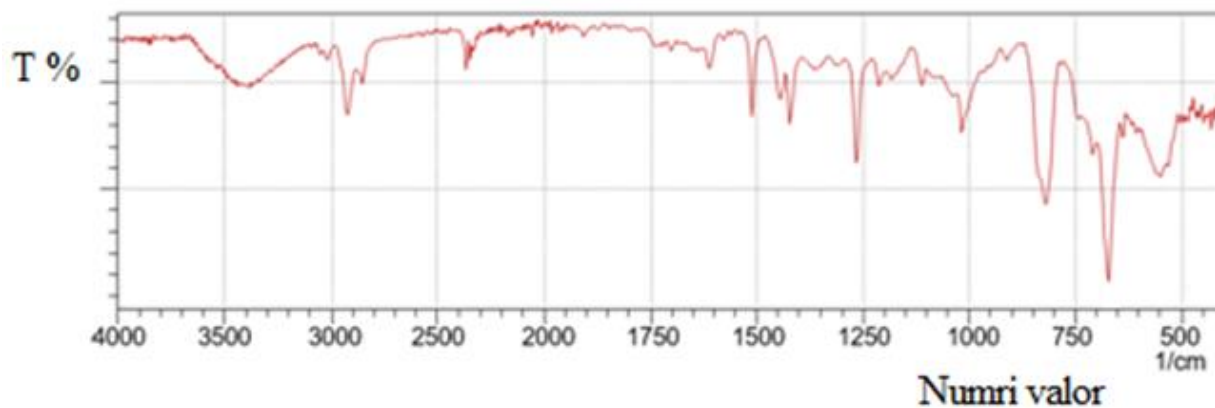


Figura 3.2. Spektri infrakuq i grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC) - M₁.

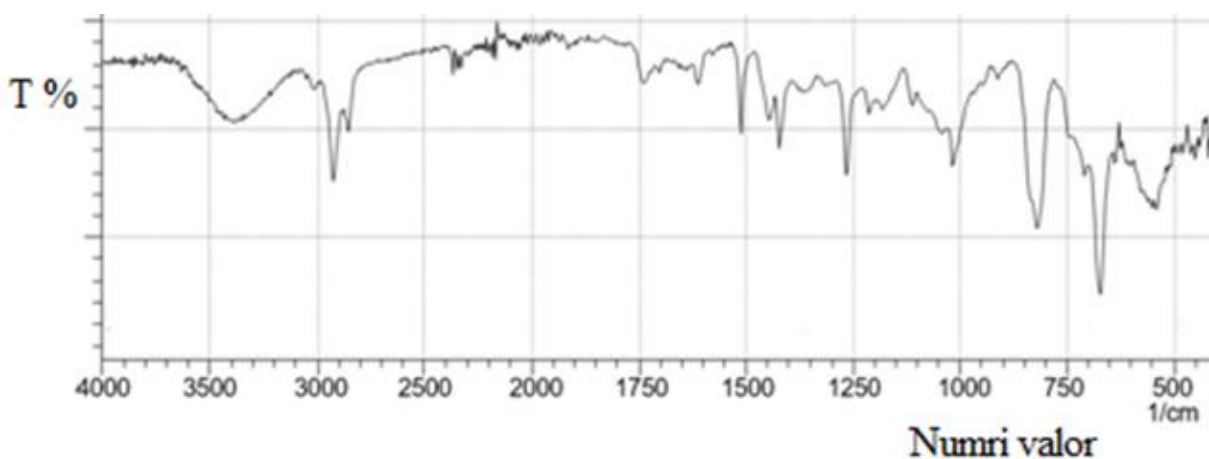


Figura 3.3. Spektri infrakuq i grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC) - M₂.

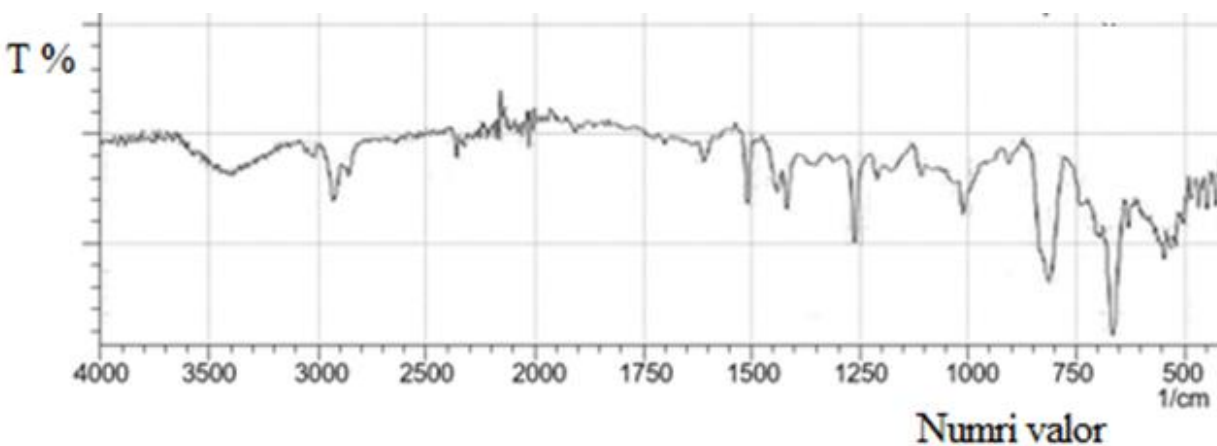


Figura 3.4. Spektri infrakuq i grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC) - M₃.

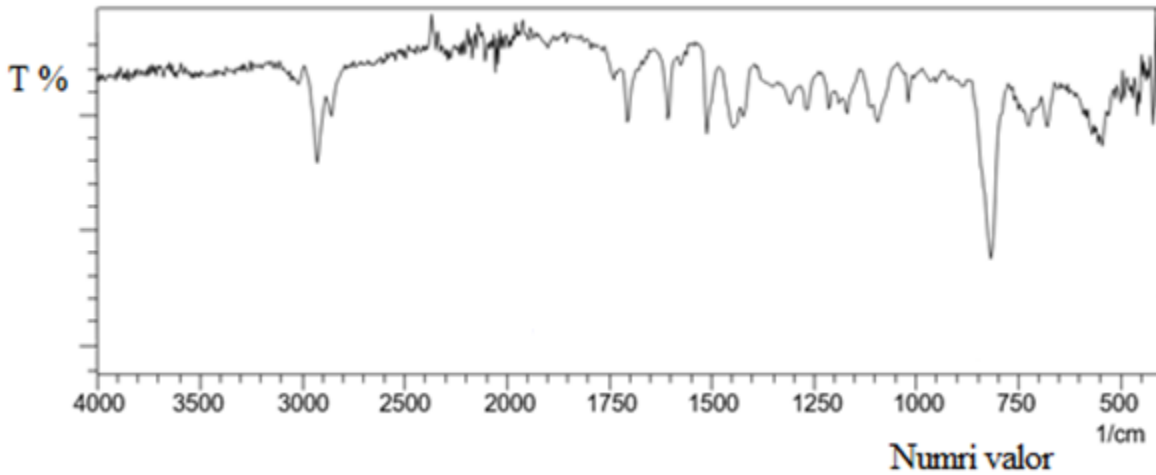


Figura 3.5. Spektri infrakuq i grimcave poroze t rthore poliHIPE(DVB-VBC) - M₁HC.

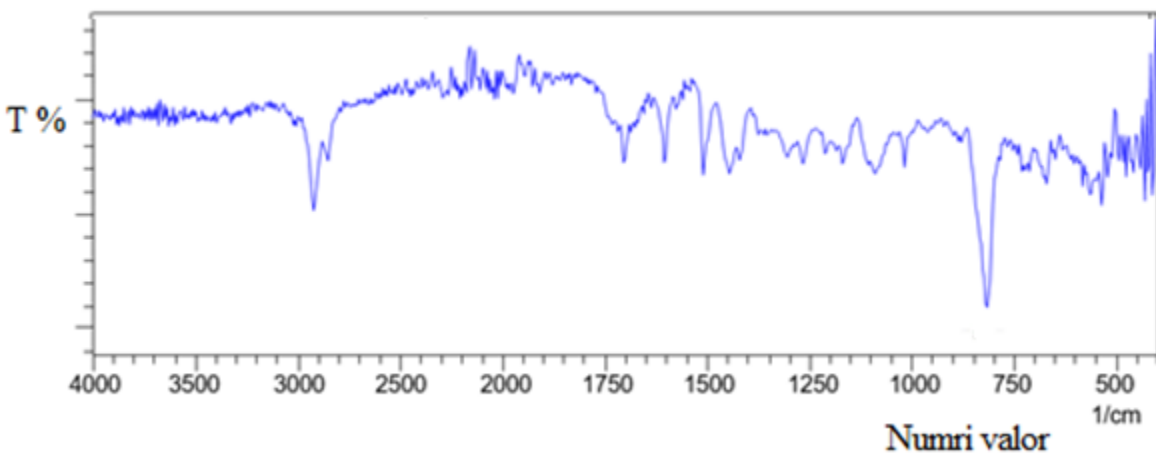


Figura 3.6. Spektri infrakuq i grimcave poroze t rthore poliHIPE(DVB-VBC) - M₂HC.

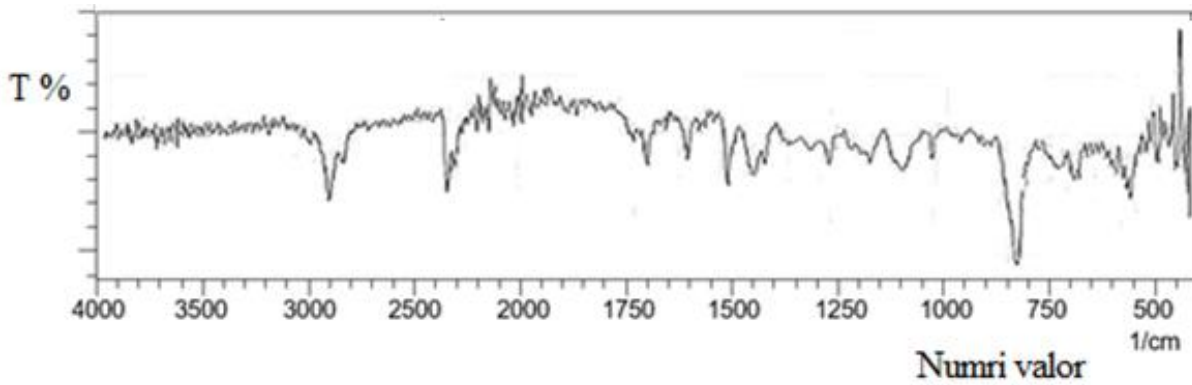


Figura 3.7. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) - M₃HC.

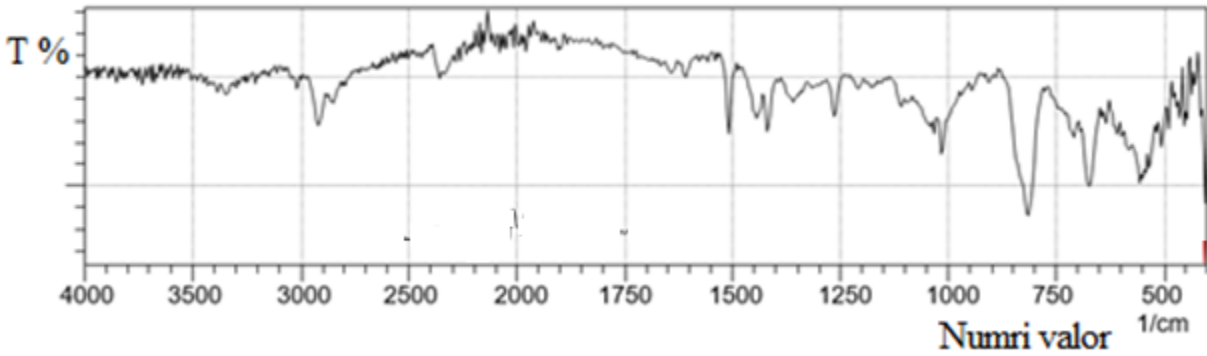


Figura 3.8. Spektri infrakuq i grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë - M_3T_1 .

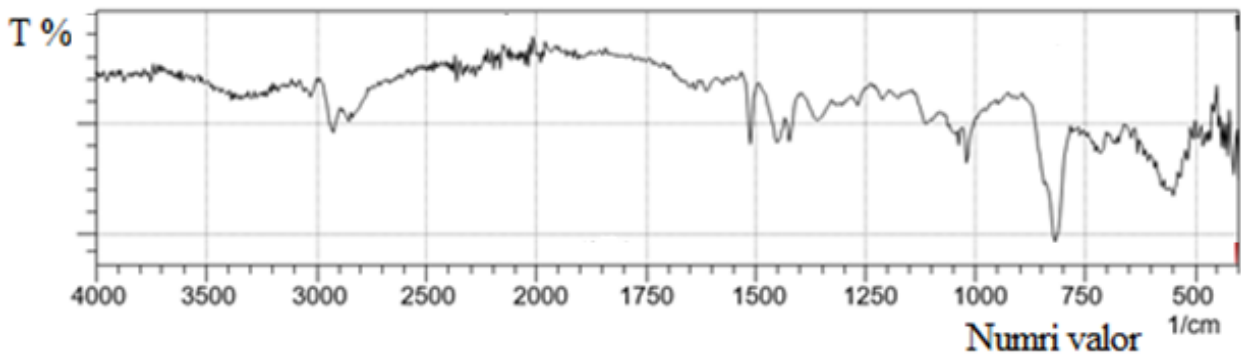


Figura 3.9. Spektri infrakuq i grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë - M_3T_2 .

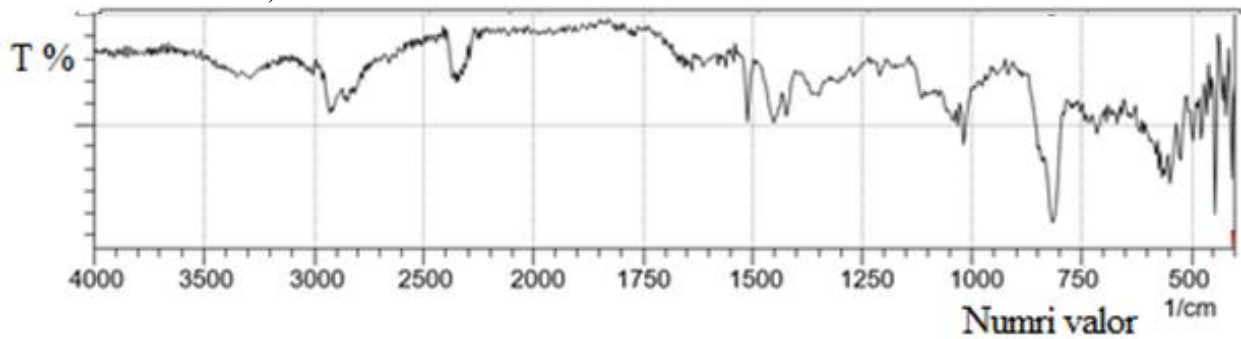


Figura 3.10. Spektri infrakuq i grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë - M_3T_3 .

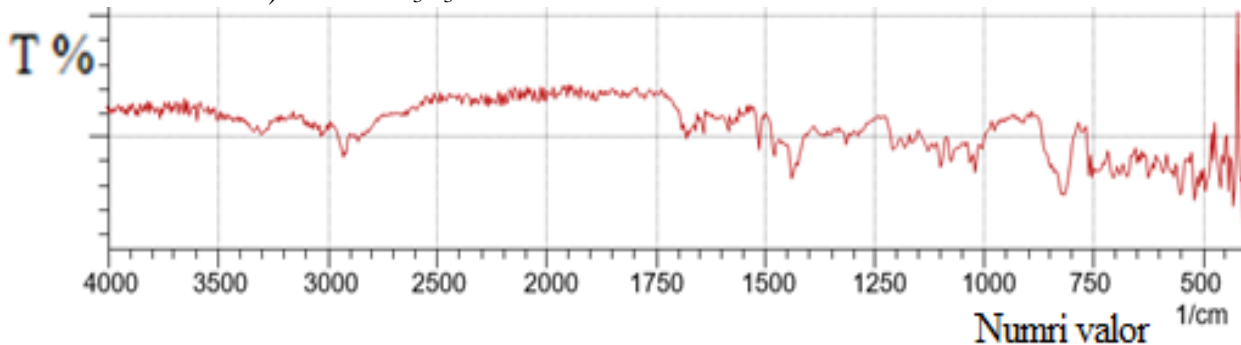


Figura 3.11. Spektri infrakuq i grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-

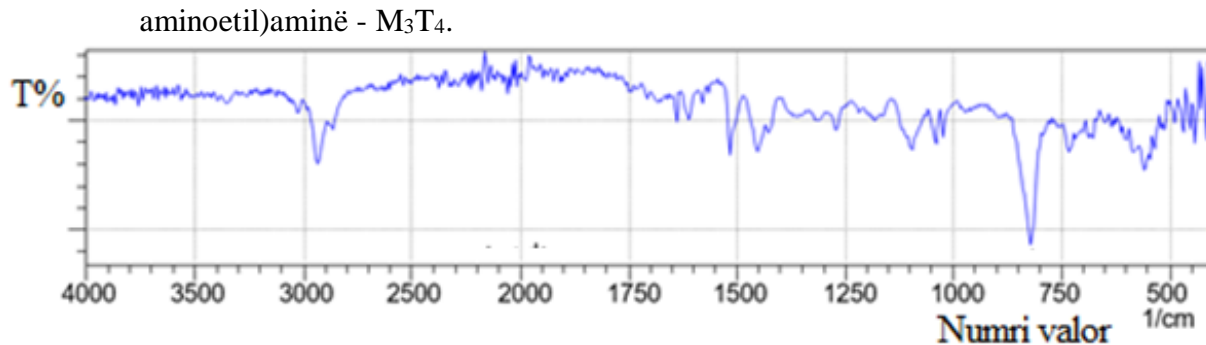


Figura 3.12. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë M₃HCT₁.

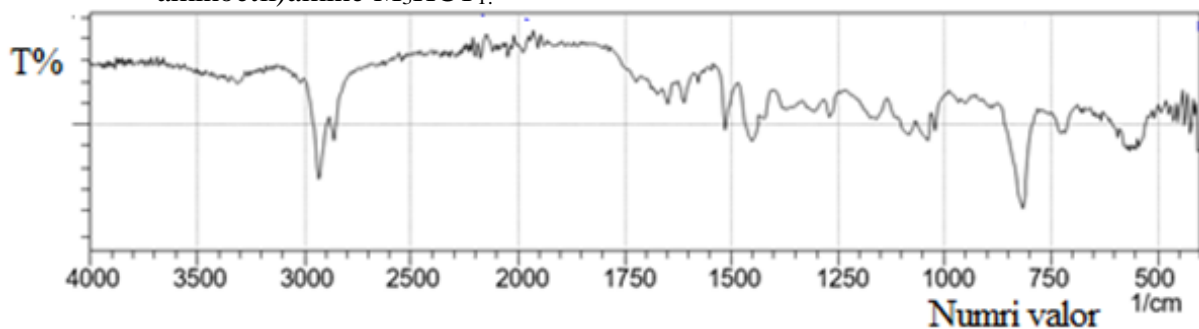


Figura 3.13. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë M₃HCT₂.

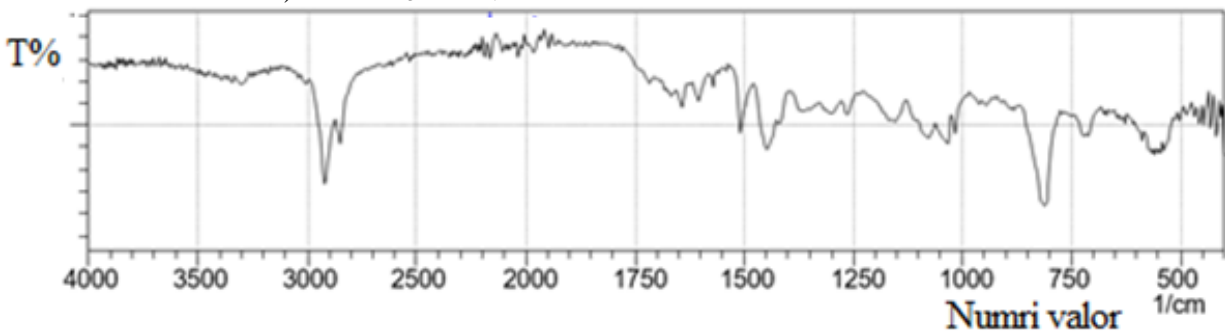


Figura 3.14. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë M₃HCT₃.

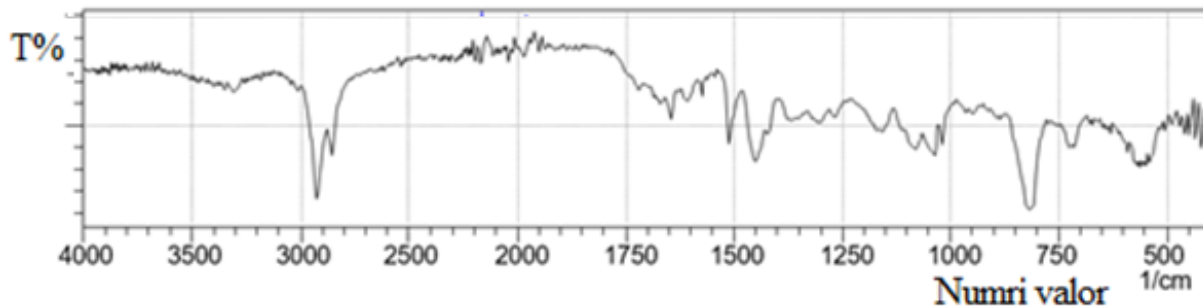


Figura 3.15. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)amin M₃HCT₄.

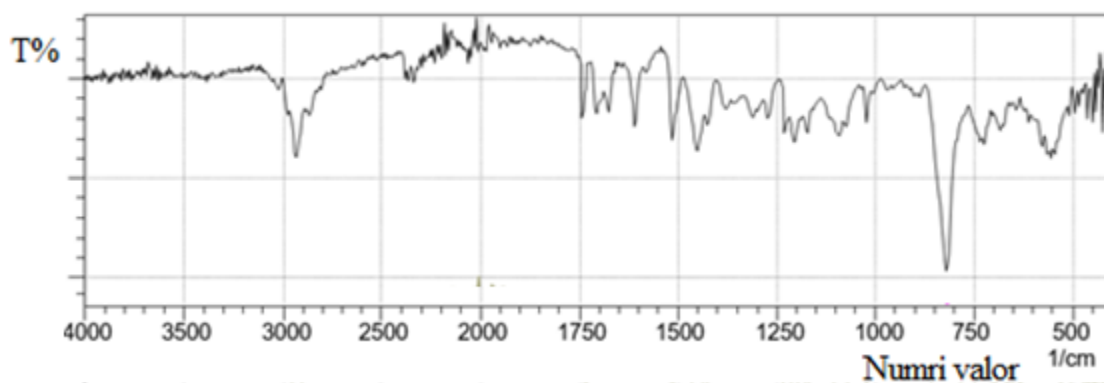


Figura 3.16. Spektri infrakuq i grimcave poroze t rthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolin  metil ester - M₁HCP₁.

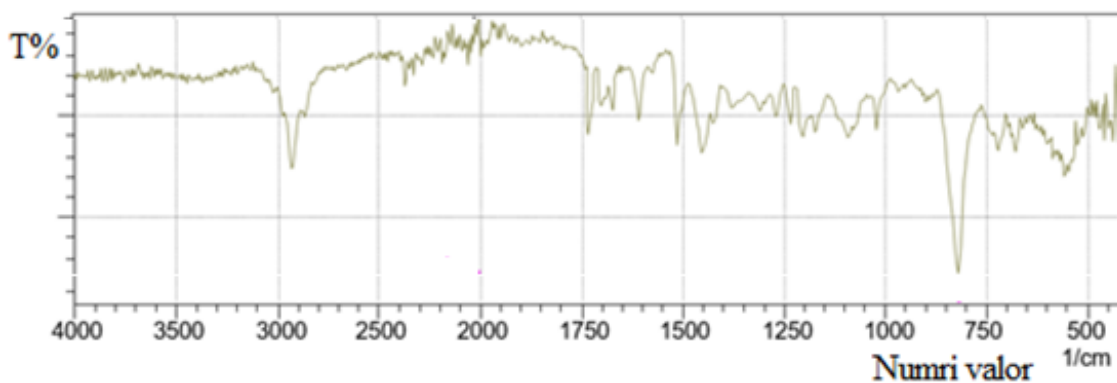


Figura 3.17. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester - M₂HCP₂.

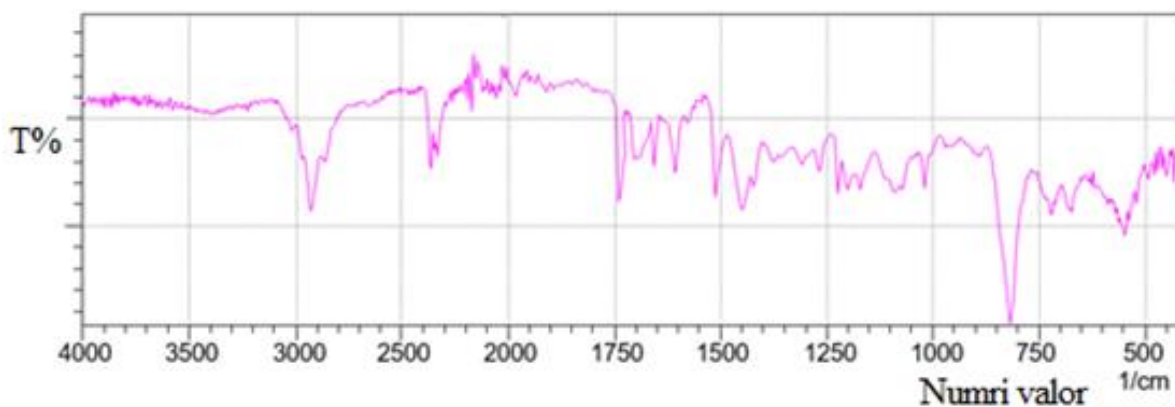


Figura 3.18. Spektri infrakuq i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester - M₃HCP₃.

3.3. Analiza elementare e grimcave poroze

Shkalla e shndërrimit të funksionimit të poliHIPE-ve është përcaktuar nga rezultatet e analizës elementare.

Tabela 3.2. Funksionimi i materialit monolitik poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

| Polymer ^[a] | koha/h e reaksionit | prania %Cl ^[b] | llog. %N ^[c] | prania %N | funksionimi % ^[d] | BET zona sip. [m ² g ⁻¹] | grupet reaktive [mmol ⁻¹] ^[e] |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|---|--|
| M ₃ | | 14.18 | | | | 7.1 | 4.01 |
| M ₃ T ₁ | 1 | 6.36 | 13.56 | 3.34 | 24.6 | 8.26 | 1.8 |
| M ₃ T ₂ | 1 | 2.65 | 13.56 | 5.65 | 41.6 | 8.28 | 3.05 |
| M ₃ T ₃ | 3 | 1.59 | 13.56 | 6.69 | 49.3 | 8.57 | 3.61 |
| M ₃ T ₄ | 6 | 0.65 | 13.56 | 8.45 | 62.3 | 8.84 | 4.56 |

[a] Materialet monolitike PolyHIPE; produktet M₃T₁, M₃T₂, M₃T₃, M₃T₄, të derivuara nga M₃. [b] Përcaktimi nga matjet potenciometrike. [c] Përqindja e llogaritur e azotit. [d] Shndërrimi në (%) të funksionimit. [e] grupet reaktive NH/NH₂ në materialet rezultuese; grupe reaktiv (Cl⁻) për grupet klorometile në rast të M₃.

Tabela 3.3. Funksionimi i materialit poroz të tërthortë poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2- aminoetil)aminë

| Polymer ^[a] | koha/h e reaksionit | prania %Cl ^[b] | llog. %N ^[c] | prania %N | funksionimi % ^[d] | BET zona sip. [m ² g ⁻¹] | grupet reaktive [mmol ⁻¹] ^[e] |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|---|--|
| M ₃ | | 14.18 | | | | 7.1 | 4.01 |
| M ₃ HC | | 3.69 | | | | 451.7 | 1.04 |
| M ₃ HCT ₁ | 1 | 1.95 | 3.52 | 1.6 | 45.45 | 307.1 | 0.86 |
| M ₃ HCT ₂ | 1 | 1.41 | 3.52 | 1.78 | 50.56 | 319.18 | 0.96 |
| M ₃ HCT ₃ | 3 | 1.07 | 3.52 | 2.72 | 77.27 | 352.96 | 1.47 |
| M ₃ HCT ₄ | 6 | 0.66 | 3.52 | 3.07 | 87.21 | 404.51 | 1.64 |

[a] Materialet monolitike PolyHIPE; produktet M₃HCT₁, M₃HCT₂, M₃HCT₃, M₃HCT₄, të derivuara nga M₃. [b] Përcaktimi nga matjet potenciometrike. [c] Përqindja e llogaritur e azotit. [d] Shndërrimi i përcaktuar në bazë të analizës elementare për azot. [e] grupet reaktive NH/NH₂ në materialet rezultuese; grupe reaktive (Cl⁻) për grupet klorometile në rast të M₃, M₃HC.

Tabela 3.4. Funkcionimi i materialit monolitik poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester

| Polymer ^[a] | koha/h e reaksionit | prania %Cl ^[b] | llog. %N ^[c] | prania %N | funkcionimi % ^[d] | BET zona sip. [m ² g ⁻¹] | grupet reaktive [mmol ⁻¹] ^[e] |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|---|--|
| M ₁ | | 14.56 | | | | 3.6 | 4.1 |
| M ₂ | | 14.4 | | | | 4.7 | 4.06 |
| M ₃ | | 14.18 | | | | 7.1 | 4.01 |
| M ₁ HC | | 4.1 | | | | 293 | 1.15 |
| M ₂ HC | | 3.9 | | | | 311.9 | 1.10 |
| M ₃ HC | | 3.69 | | | | 451.7 | 1.04 |
| M ₁ HCP ₁ | 3 | 1.78 | 1.3 | 0.91 | 70 | 247.5 | 0.65 |
| M ₂ HCP ₂ | 3 | 1.72 | 1.25 | 1.21 | 96 | 274.6 | 0.86 |
| M ₃ HCP ₃ | 6 | 1.6 | 1.19 | 1.17 | 98 | 383.4 | 0.83 |

[a] Materialet monolitike PolyHIPE; produktet M₃HCP₁, M₃HCP₂, M₃HCP₃, të derivuara nga M₁HC, M₂HC, M₃HC, [b] Përcaktimi nga matjet potenciometrike. [c] Përqindja e llogaritur e azotit. [d] Shndërrimi i përcaktuar në bazë të analizës elementare për azot. [e] grupet reaktive në materialet rezultuese; grupe reaktive (Cl⁻) për grupet klorometile në rast të M₁, M₂, M₃, M₁HC, M₂HC, M₃HC.

3.4. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e poliHIPE-ve

Para analizës me metodën B.E.T. duhet të bëhet degazimi (matjet e sasisë së gazit të adsorbuar) i mostrës në aparaturën The Flow prep. Në aparaturë evidentohen të dhënat nga: peshimi i enës së zbrazët, enë me mostër, dhe enës së degazuar, pastaj në mënyrë automatike lexojmë vlerën e masës së mostrës.

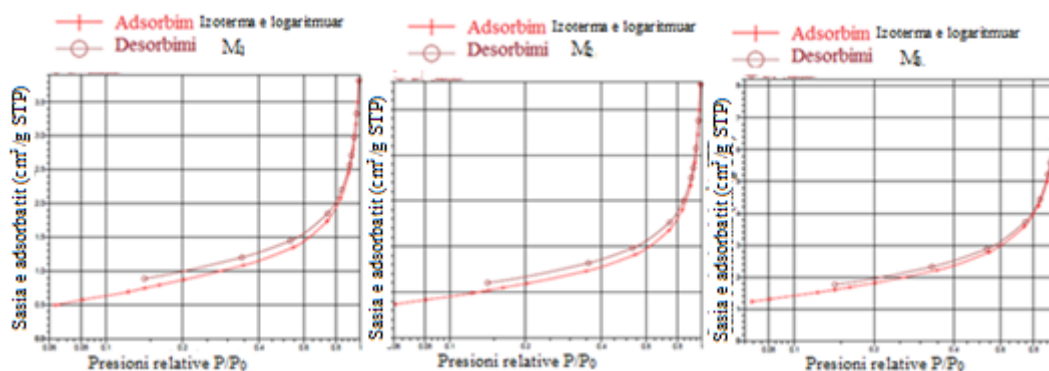
Tabela 3.5. Përmbledhja e vlerave nga aparatura para dhe pas degazimit të mostrave.

| Mostra | Porta | m ₁ (ena e zbrazët) | m ₂ (ena me mostër) | m ₃ (ena e degazuar) | m e mostrës |
|-------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------|
| M ₁ | 2 | 25.493 | 25.6631 | 25.6605 | 0,1671 |
| M ₂ | 1 | 27.7168 | 27.8686 | 27.8667 | 0.1499 |
| M ₃ | 3 | 25.2921 | 25.5359 | 25.5338 | 0.2417 |
| M ₁ HC | 1 | 25.7430 | 25.8326 | 25.8322 | 0.0892 |
| M ₂ HC | 2 | 25.4928 | 25.591 | 25.5912 | 0.0984 |
| M ₂ HC | 3 | 25.2921 | 25.4009 | 25.4021 | 0.1100 |
| M ₃ T ₁ | 2 | 25.4926 | 25.5293 | 25.5275 | 0.0349 |
| M ₃ T ₂ | 1 | 25.9183 | 25.9436 | 25.988 | 0.0234 |

| | | | | | |
|----------------------------------|---|---------|---------|---------|--------|
| M ₃ T ₃ | 3 | 25.2918 | 25.3289 | 25.3275 | 0.0357 |
| M ₃ T ₄ | 1 | 25.742 | 25.771 | 25.7761 | 0,0341 |
| M ₃ HCT ₁ | 1 | 25.743 | 25.7807 | 25.5275 | 0.0349 |
| M ₃ HCT ₂ | 2 | 25.4931 | 25.531 | 25.530 | 0.0389 |
| M ₃ HCT ₃ | 3 | 25.2922 | 25.3193 | 25.3187 | 0.0265 |
| M ₃ HCP ₃ | 1 | 25.7429 | 25.8021 | 25.8015 | 0,0586 |
| M ₃ HCT ₄ | 1 | 25.7424 | 25.7955 | 25.7924 | 0.0518 |
| MP ₁ HCP ₁ | 2 | 25.493 | 25.5561 | 25.5553 | 0.0623 |
| MP ₂ HCP ₂ | 3 | 25.2924 | 25.3622 | 25.3614 | 0.0690 |

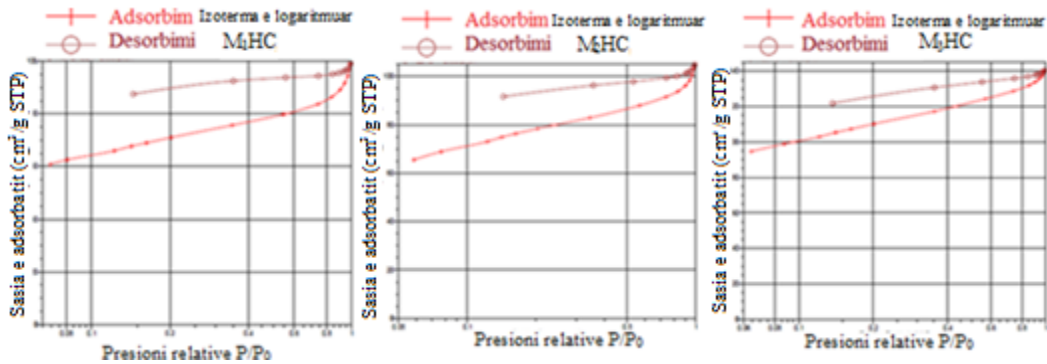
Rritja e përqendrimit të inicuesit të tërthorët DVB, do të ndikojë drejtëpërdrejt në rezultate të materialit rezultues, ku madhësia e përgjithshme e poreve është ulur, duke dhënë numër më të madh të poreve më të vogla. Shpërnarja e lartë e poreve më të vogla rrit sipërfaqen, duke rritur shtypjen e sistemit. Prandaj, një sasi e mjaftueshme e ndërlydhësit është thelbësore për të fituar sipërfaqe të mjaftueshme. Mbi bazën e këtyre matjeve sipas modelit BJH: fitojmë izotermën e logaritmuar të adsorbim-desorbimit sipas presionit relativ P/P_0 , formën e linearizuar të ekuacionit BET, lakoren e adsorbimit (vëllimi komulativ i poreve dhe sipërfaqja e poreve), lakoren e desorbimit (vëllimi komulativ i poreve dhe sipërfaqja e poreve).

3.4.1. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC)



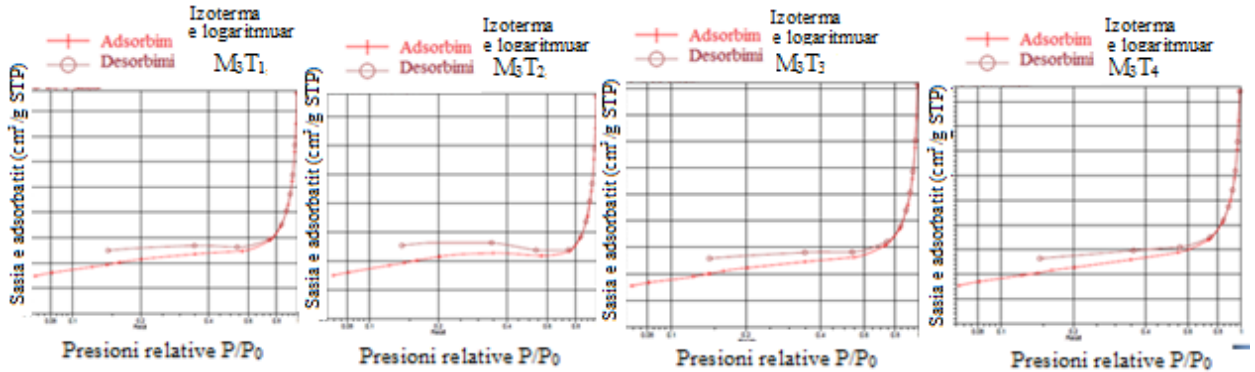
Grafiku 3.1. Izoterma e logaritmuar e adsorbim-desorbimi të azotit për mostrat M₁, M₂, M₃.

3.4.2. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave tërthore poliHIPE(DVB-VBC)



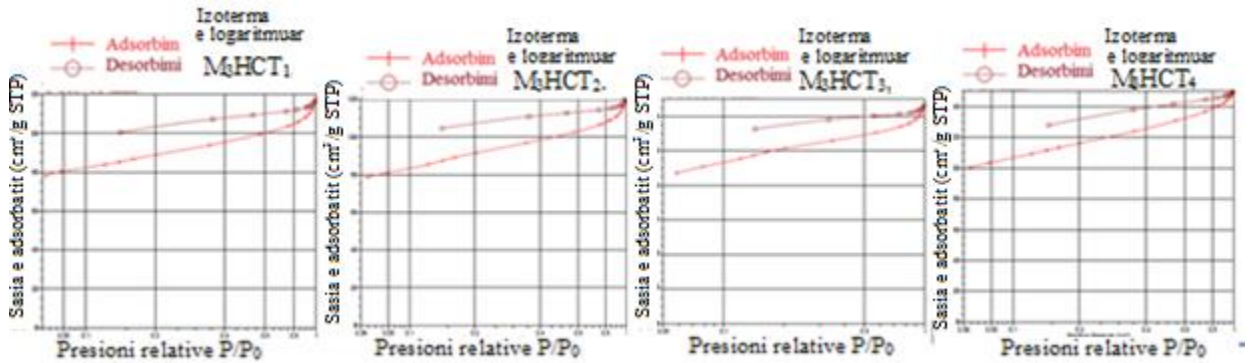
Grafiku 3.2. Izoterma e logaritmuar e adsorbim-desorbimi të azotit për mostrat M₁HC, M₂HC, M₃HC.

3.4.3. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze të monolit PoliHipe me tris(2-aminoetil)aminë



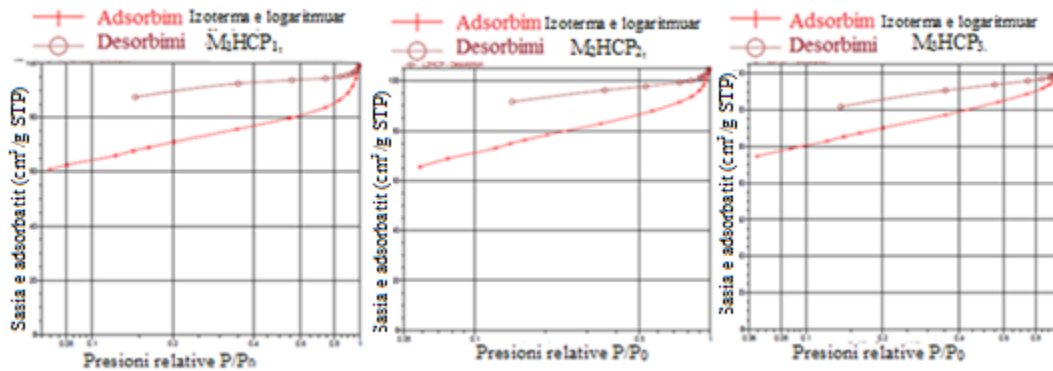
Grafiku 3.3. Izoterma e logaritmuar e adsorbim-desorbimi të azotit për mostrat M₃T₁, M₃T₂, M₃T₃, M₃T₄.

3.4.4. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze tërthore poliHIPE (DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë



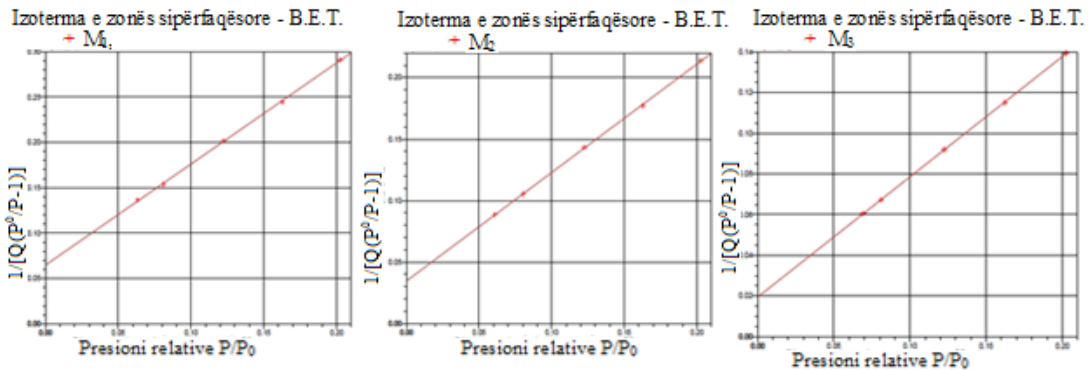
Grafiku 3.4. Izoterma e logaritmuar e adsorbim-desorbimi të azotit për mostrat M₃HCT₁, M₃HCT₂, M₃HCT₃, M₃HCT₄.

3.4.5. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester



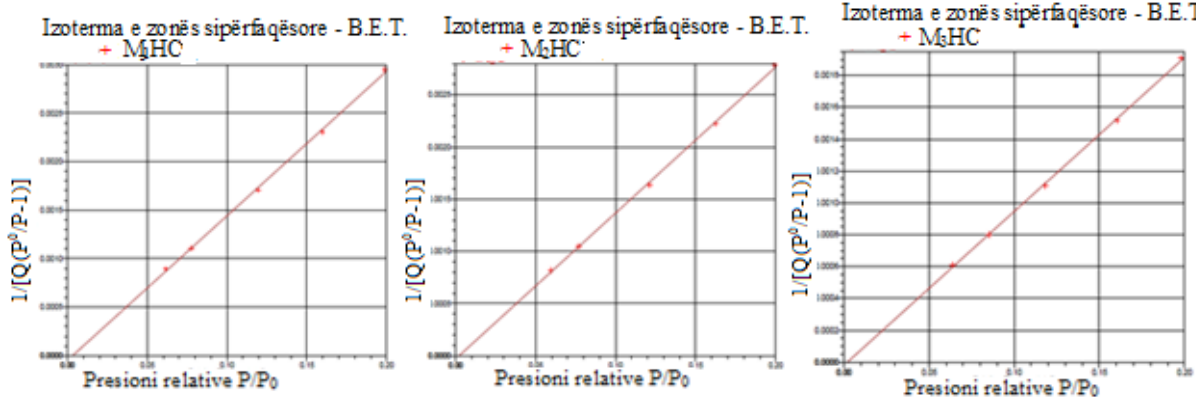
Grafiku 3.5. Izoterma e logaritmuar e adsorbim-desorbimi të azotit për mostrat M_1HCP_1 , M_2HCP_2 , M_3HCP_3 .

3.4.6. Përcaktimi i sipërfaqes specifike e grimcave poroze poliHIPE(DVB-VBC)



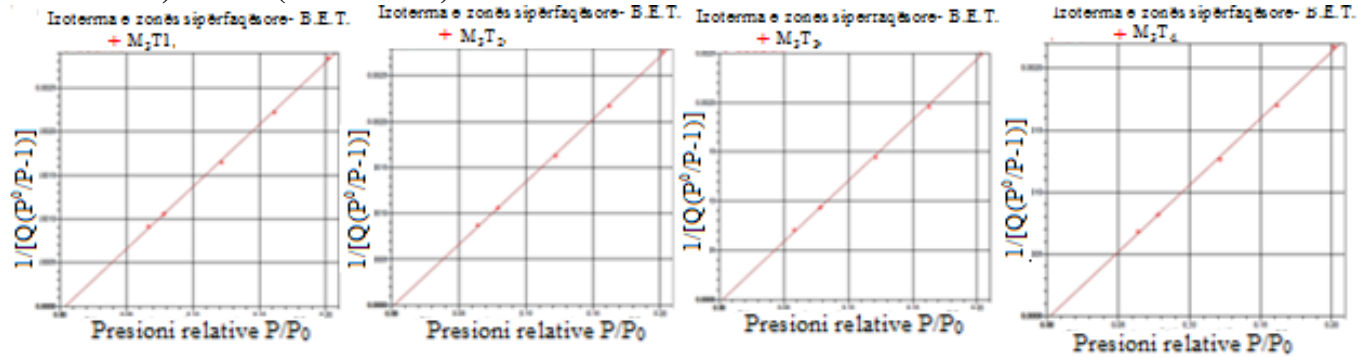
Grafiku 3.6. Izoterma e zonës sipërfaqësore - B.E.T. për mostrat M_1 , M_2 , M_3 .

3.4.7. Përcaktimi i sipërfaqes specifike të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC)



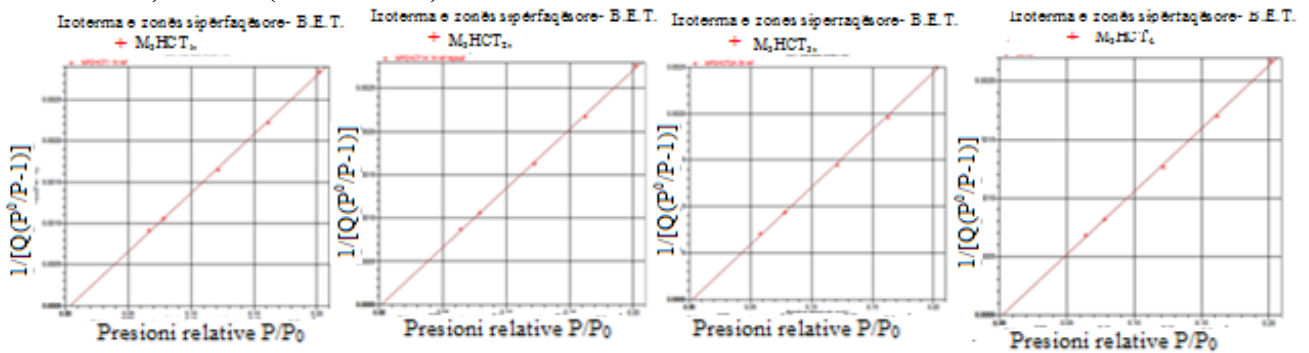
Grafiku 3.7. Izoterma e zonës sipërfaqësore- B.E.T. për mostrat M_1HC , M_2HC , M_3HC .

3.4.8. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë



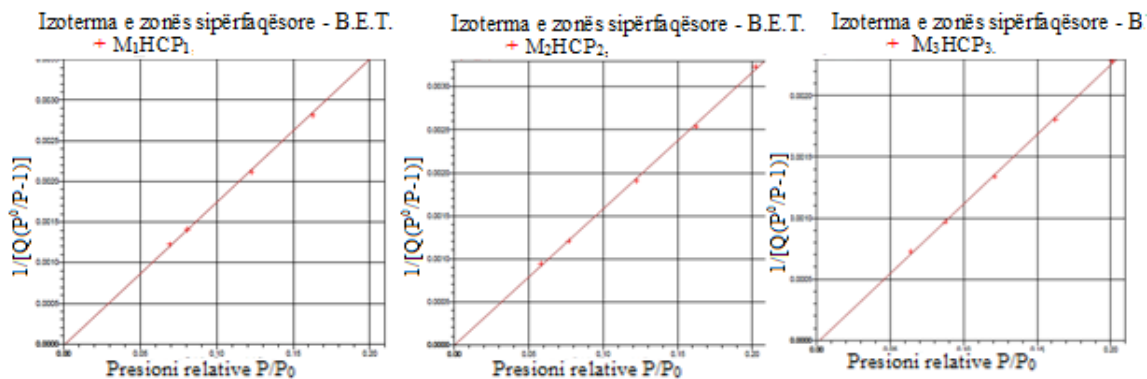
Grafiku 3.8. Izoterma e zonës sipërfaqësore- B.E.T. për mostrat M₃T₁, M₃T₂, M₃T₃, M₃T₄.

3.4.9. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë



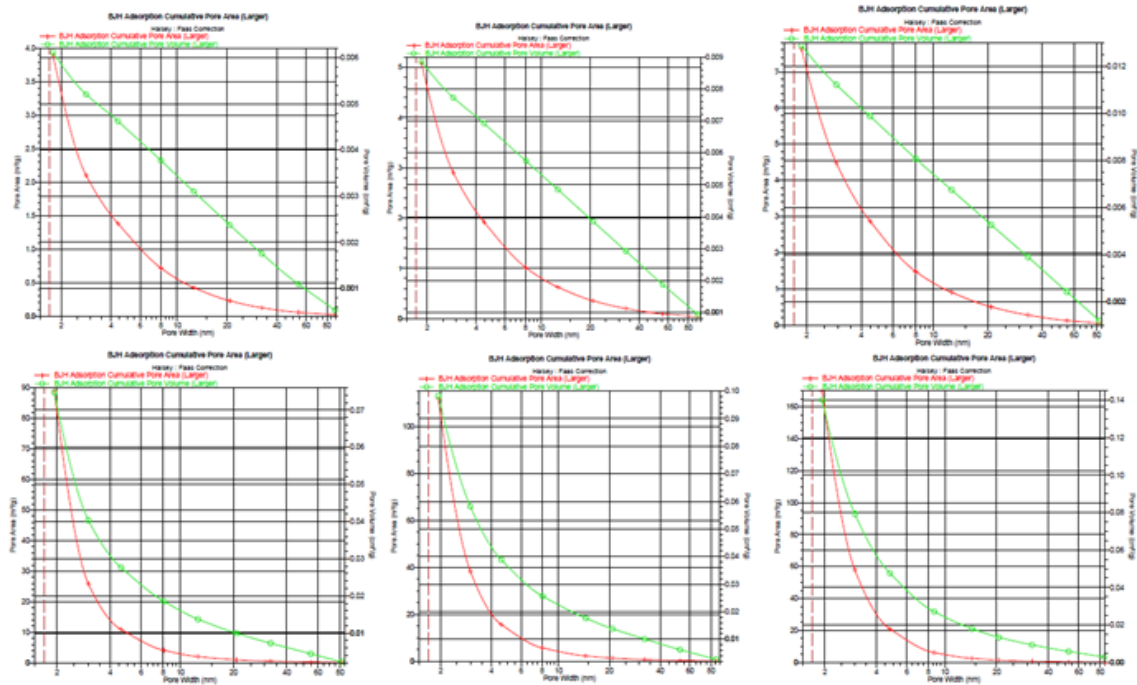
Grafiku 3.9. Izoterma e zonës sipërfaqësore- B.E.T. për mostrat M₃HCT₁, M₃HCT₂, M₃HCT₃, M₃HCT₄.

3.4.10. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester



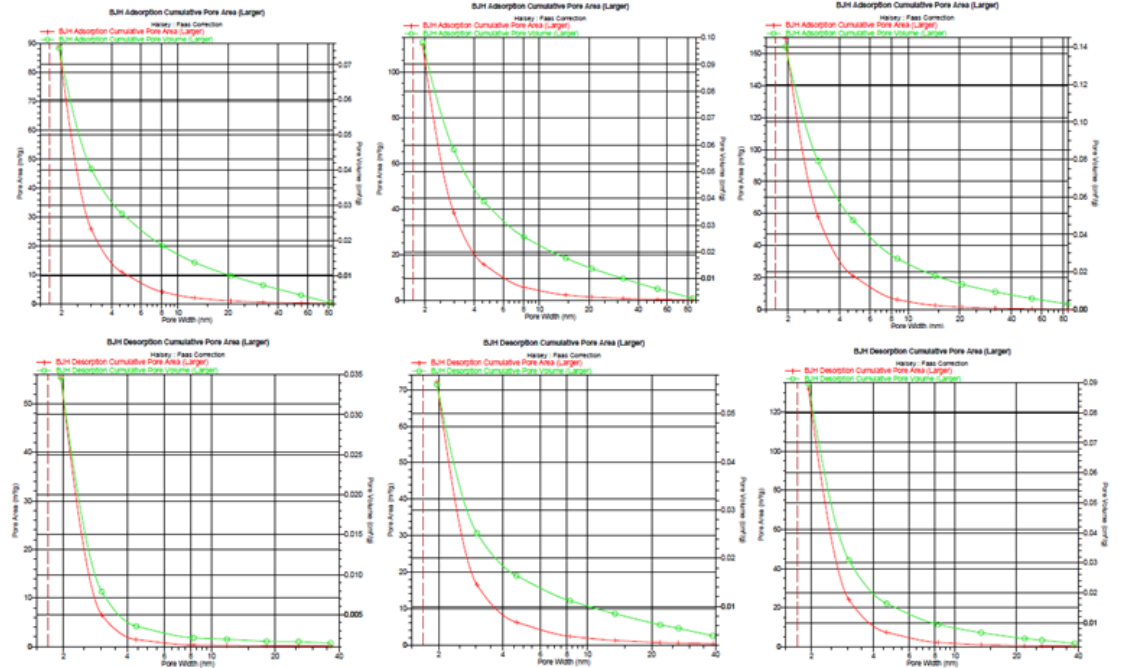
Grafiku 3.10. Izoterma e zonës sipërfaqësore- B.E.T. për mostrat M₁HCP₁, M₂HCP₂, M₃HCP₃.

3.4.11. Përcaktimi i madhësisë së poreve të e grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC)

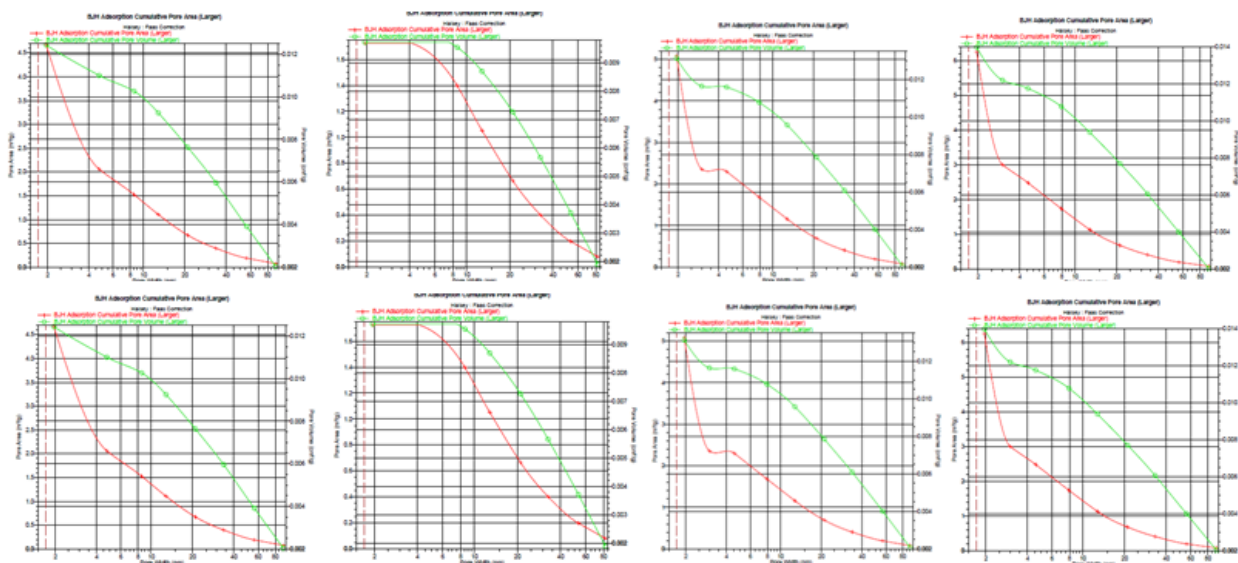


Grafiku 3.11. Lakorja e adsorbim-desorbimit komulativ të poreve për mostrën M₁, M₂, M₃.

3.4.12. Përcaktimi i sipërfaqes specifike të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC)

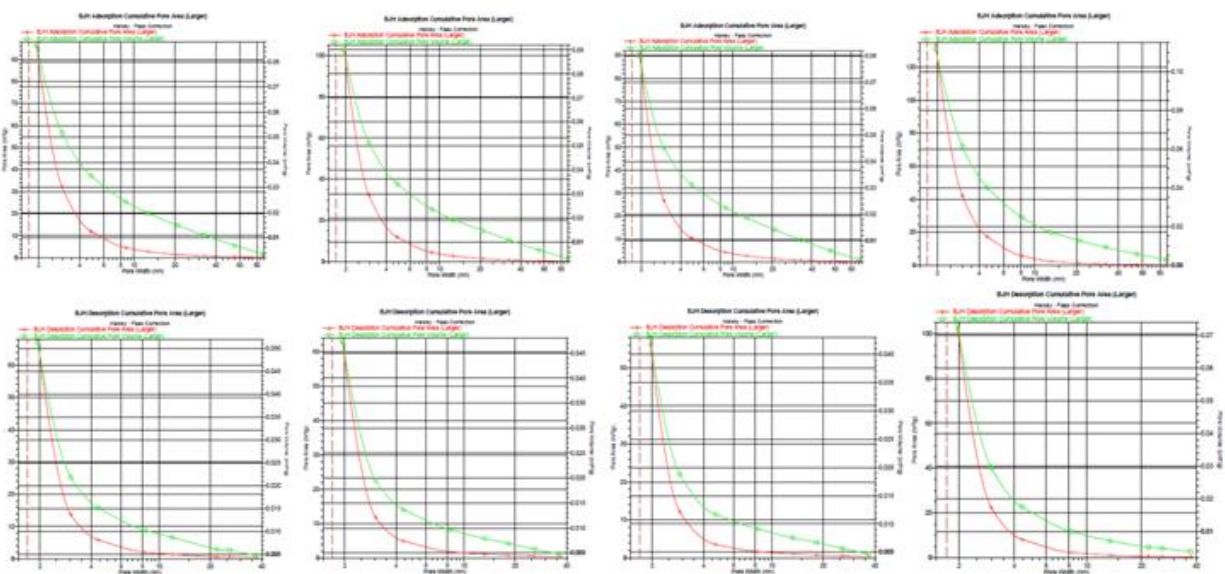


Grafiku 3.12. Lakorja e adsorbim-desorbimit komulativ të poreve për mostrën M₁HC, M₂HC, M₃HC .



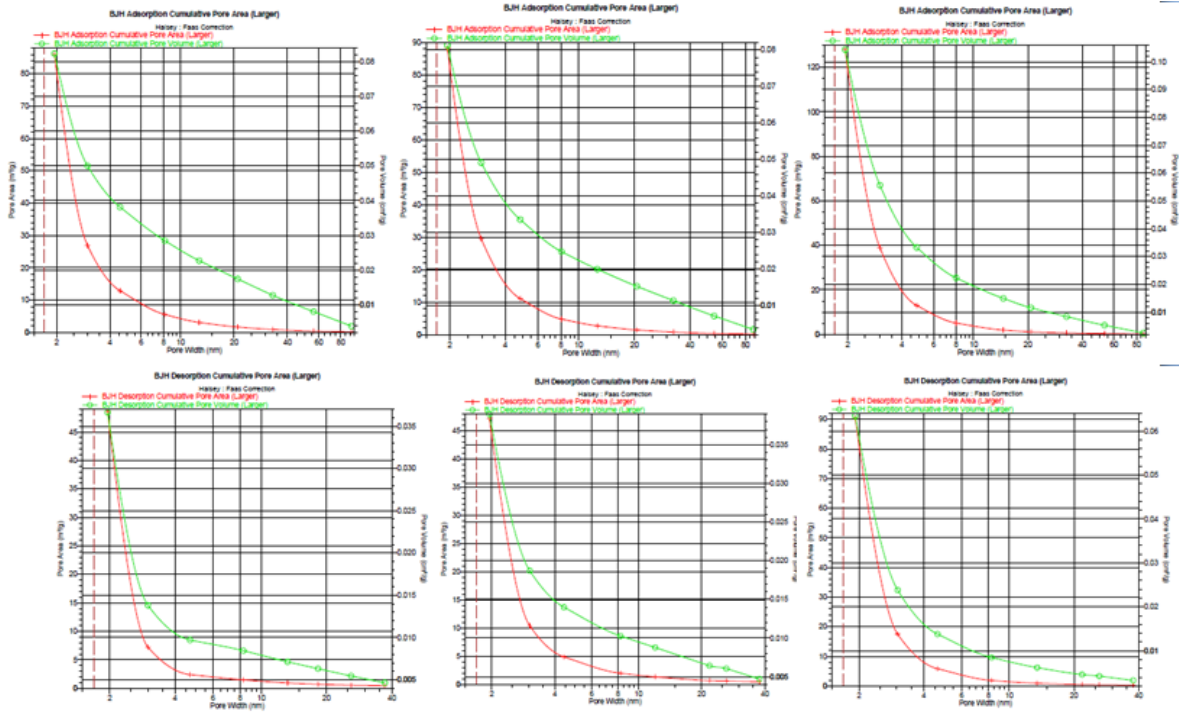
Grafiku 3.13. Lakorja e adsorbim-desorbimit komulativ të poreve për mostrën M_3T_1 , M_3T_2 , M_3T_3 , M_3T_4 .

3.4.13. Përcaktimi i madhësisë së poreve të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) tris(2-aminoetil)aminë



Grafiku 3.14. Lakorja e adsorbim-desorbimit komulativ të poreve për mostrën M_3HCT_1 , M_3HCT_2 , M_3HCT_3 , M_3HCT_4 .

3.4.14. Përcaktimi i madhësisë së poreve të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester



Grafiku 3.15. Lakorja e adsorbim-desorbimit komulativ të poreve për mostrën M₁HCP₁, M₁HCP₂, M₁HCP₃.

4. DISKUTIMI

Polimerët poliHIPE (emulsion të fazës së brendshme intezeve) janë materiale të përfituara përmes polimerizimit të fazës së vazhdueshme të një emulsioni, ku faza e brendshme zë më shumë se 74% të vëllimit total të emulsionit.

Polimerizimi i fazës së vazhdueshme të një HIPE rezulton në material polimerik poroz të njohur si poliHIPE. Nga karakteri i fazës disperse dhe mjedisi dispergues, poliHIPE-t e përfituara, janë të tipit emulsione ujë në vaj (U/V). Kopolimerët poroz rezultues të përfituar nga monomerët divinilbenzeni (DVB) dhe vinilbenzil klorur (VBC), përmes polimerizimit emulsiv, janë përdorur si prokursor për funksionim.

Intencë e jona ishte përgaditja e mbështësve poliHIPE, me një numër të konsiderueshëm të grupeve vinilike reaktive, degëzimi i poliHipeve pas polimerizimit me reaksione radikalare dhe funksionimi i tyre.

Parametrat eksperimental në hulumtimin tonë, të cilët kontribuan në strukturën finale të sintezave varen nga disa faktorë, si raporti midis substancave nistore, aftësisë reaksionuese polimerizuese të tyre dhe kushtet e sintezës, sasia e degëzuesit të tërthortë, lloji dhe sasia e tretësit porogjen dhe temperatura e polimerizimit. Kështu, mund të kontrollojmë/përcjellim: sintezën, degëzimin, funksionalitetin. Zgjedhja dhe sasia e iniciatorit janë të rëndësishme pasi polimerizimi radikal nënkupton, një numër më të madh të radikalëve që mund të inicojnë polimerizimin, do të ndikojë në strukturën dhe vetitë e materialit monolit. Tretësit që janë përdorur në këtë hulumtim për funksionim të poliHipe-ve janë polar aprotik, të cilët ndihmojnë në solvatimin dhe stabilizimin e joneve të fituara duke dhënë materialin rezultues me madhësi të ndryshme të poreve. Tretësit porogjenik mund të krijojnë pore dytësore, gjatë fazës së polimerizimit, kështu sipërfaqja specifike rritet ndërsa densiteti zvogëlohet. Në anën tjetër, ndërlydhja shitesë e post-polimerizimit mundëson formimin e lidhjeve të reja midis polimerit të tërthortë, të cilët rezultojnë në mezo dhe mikro pore duke siguruar zona me sipërfaqe specifike më të lartë.

Në përfitimin e materialeve poliHipe në këtë hulumtim eksperimental: (DVB) është përdorur si degëzues i tërthortë, bazuar në monomerin (VBC), (AIBN) është përdorur si inicues i fazës organike, $(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ është përdorur si agjent përforcues i stabilitetit të emulsionit, ndërsa surfaktant i klasës (SPAN 80) me $(\text{HLB}=4.30)$ është përdorur për stabilizimin e HIPE-ve.

Monomerët (VBC) dhe (DVB) janë pastruar përmes procesit të ekstraktimit rutinor, për të larguar inhibitorët e pranishëm. Në reaksionin e polimerizimit, kjo ndikon që zinxhirët e përhapjes të jenë të gjatë dhe reaksioni të jetë i shpejtë.

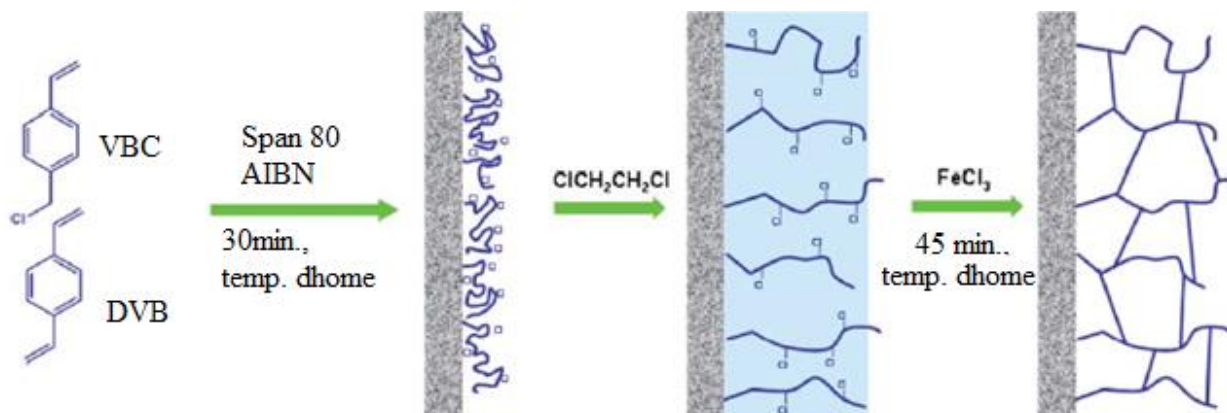


Figura 4.1. Paraqitja skematike e sintezës së një poliHIPE të tërthortë.

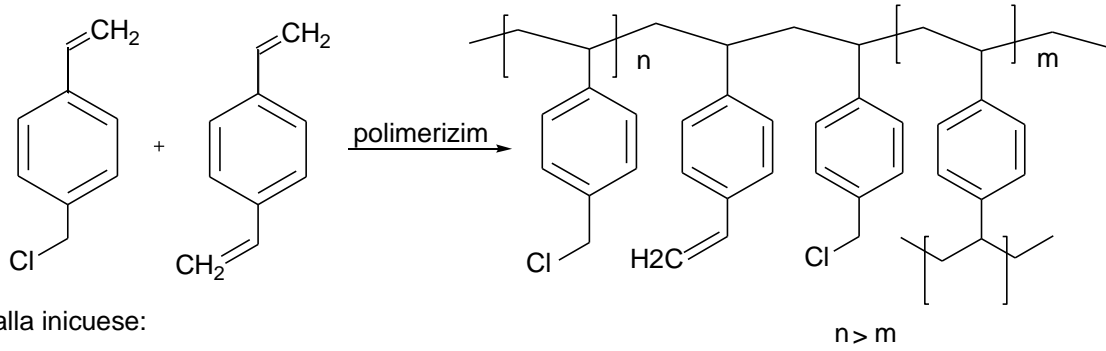
Reaksioni i polimerizimit nis kur një sasi e vogël radikalesh lirohen azobisisobutironitrila (AIBN) si katalizator, duke prishur lidhjen e dobët $\text{N}=\text{N}$. Radikali, është një specie kimike neutrale që mbart një numër tek elektronesh dhe rrjedhimisht ka një elektron të paçiftëzuar në një nga orbitalet e tij. Radikali fillestar që formohet, jep një radikal, i cili shtohet te lidhja $\text{C}=\text{C}$ e etilenit, për të nisur kështu procesin e polimerizimit, më ç'rast ndërmjetësi reagues shuhet menjëherë. Ndërmjetësi reagues në një reaksion radikal, zakonisht nuk shuhet nga një nukleofil, duke reaguar sërisht në mënyrë të gjerë dhe të pakontrolluar. Një elektron i lidhjes dyfishe, lidhet me elektronin tek të radikalit, me ç'rast formohet një lidhje të re $\text{C}-\text{C}$, ndërsa elektroni tjetër qëndron në atom të karbonit. Ky ndërmjetës reagon me një molekulë sekondare të monomerit, duke dhënë një ndërmjetës të ri, i cili reagon me një njësi të tretë monomere e kështu me radhë. Në këtë reaksion vargor polimerizues, në çdo shkallë konsumohet një grimcë reaktive duke prodhuar një tjetër të ngjajshme.

Në mbështetësin polimer monolitik, atomet e karbonit formojnë vargje të gjata të grupeve metilenike, në të cilat çdo atom karboni është i lidhur me dy atome karboni të tjera dhe me dy atome hidrogjen. Këto materiale, përfitohen me zhvendosje nukleofilike të klorurit në materialin monolitik, poliHIPE përmes substituimit aromatik të pranisë së lidhjeve dyfishe të pareaguara të DVB-së. Me rritjen e përqëndrimit të ndërlidhësit (DVB) nga (1, 2, 5) %, rritet numri i bëthamave elementare të kopolimerëve në shtyllën kurrizore monolitike poliHIPE. Në skemën 4.1. është paraqitur reaksioni i përfitimit të monolit poliHIPE(VBC-DVB).

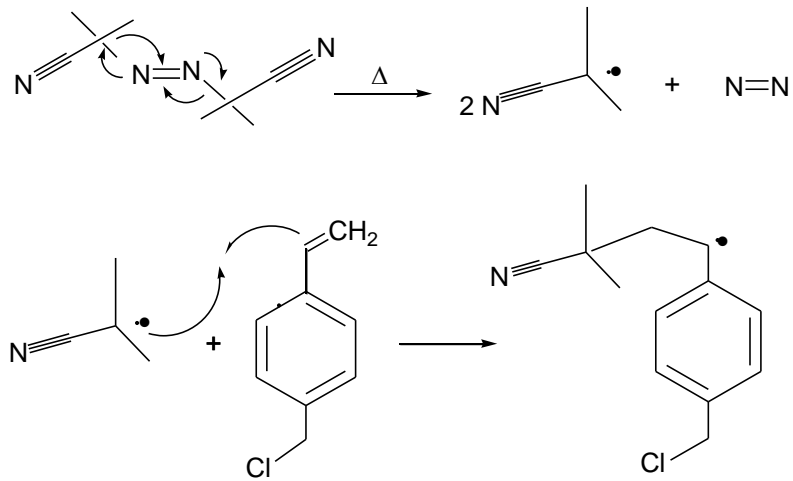
Për mostrat M_1 , M_2 , M_3 , produkti rezultues emulsiv fitues, në fillim ishte me ngjyrë të mbyllët dhe i hollë, me rritjen e sasisë së inicuesit, pas përzierjes emulsioni merr ngjyrë të bardhë, bëhet më viskoz. Produktin rezultues për të tri rastet e para e karakterizon një masë kompakte amorfë, elastike (jo kristalore), e cila i përgjigjet gjendjes fizike viskoze, prandaj vendoset në provëza konike falcon prej 100 mL. Materiali rezultues i nënshtrohet pjekjes për 24 orë në 60°C , pasi që molekulat e lëngut gjatë ftohjes nuk janë në gjendje të organizojnë veten në mënyrë të mjaftueshme, përpara se temperatura të ulet aq sa ato të ngurtësohen. Produkti rezultues pas pjekjes është i ngurtë, i brishtë, pa formë e lehtësisht i shpërbërë.

Sinteza e monolitit poli(VBC-DVB)

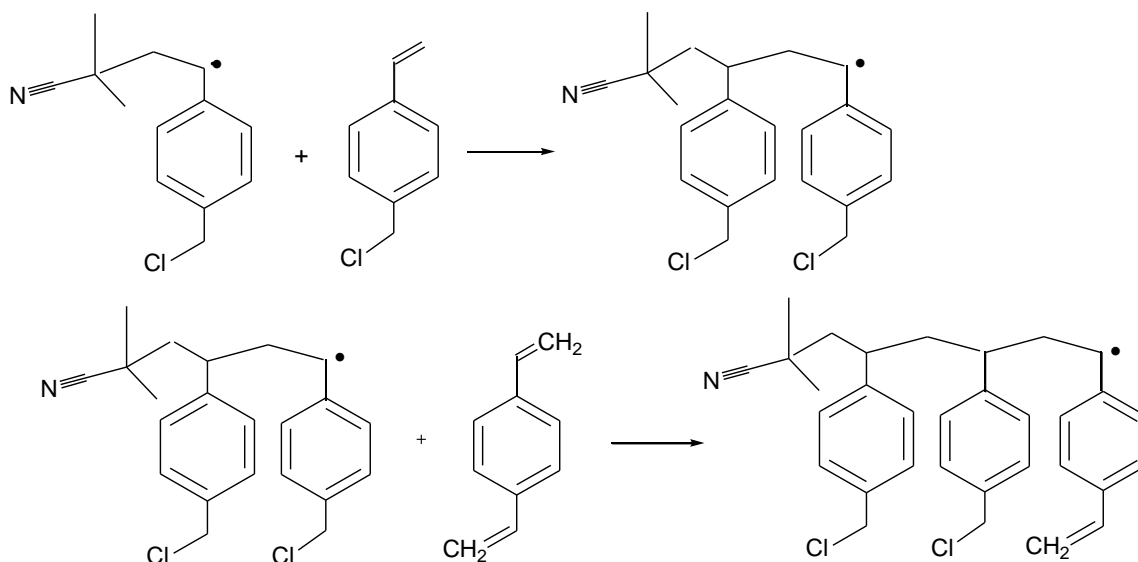
Polimerizimi radikal:



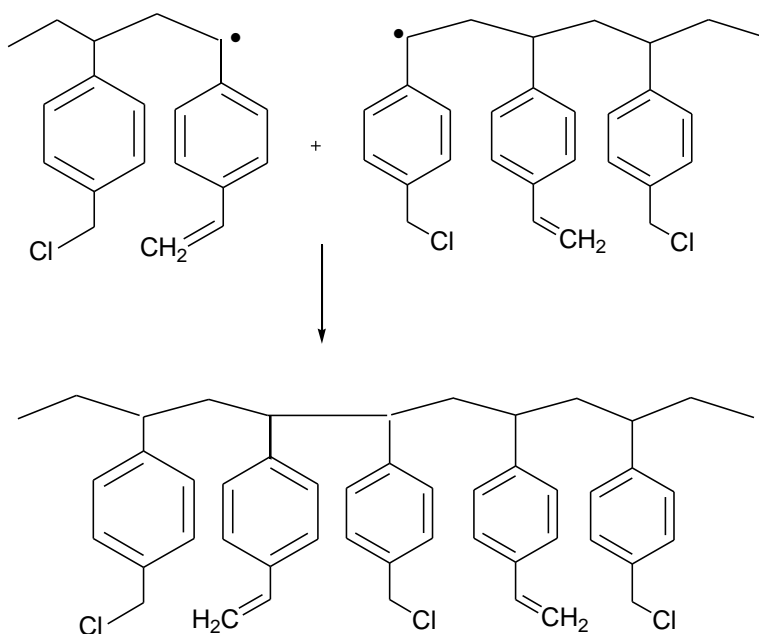
Shkalla inicuese:



Shkalla propaguese:



Shkalla terminale:



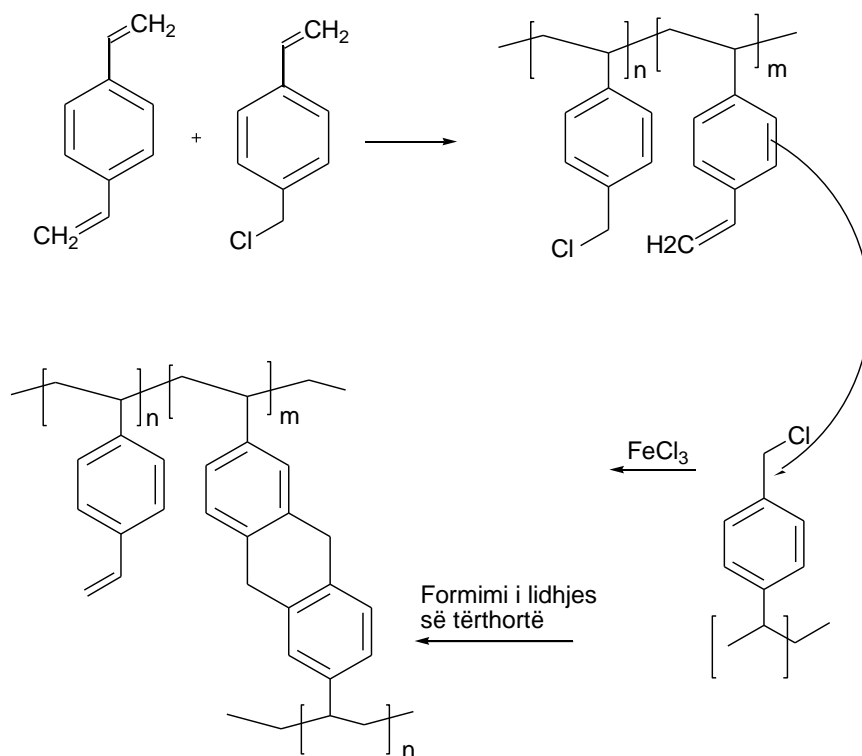
Skema 4.1. Reaksioni i përfitimit të monolit poliHIPE(VBC-DVB).

Në reaksionin e përfitimit të lidhjeve tërthore, vargjet e molekulave të veçanta lidhen me njëri-tjetrin, duke zhvilluar reaksione kimike të cilat formojnë lidhje kovalente mes dy vargjeve kryesore të polimerëve. Vargjet e gjata lidhen me njëri-tjetrin me vargje të shkurtëra.

Substituenti klorometil është burim elektrofilik i brendshëm që përdoret për të formuar ura në mes unazave benzenike aromatike. Rritja e sipërfaqes specifike mund të arrihet duke shtuar një tretës porogjen në faza monomerike. Kjo është arritur përmes reaksionit të Friedel Crafts, të realizuar nga acide të Lewis-it. Reaksioni së pari përfshin formimin e një specie elektrofile me një interaksion ndërmjet katalizatorit dhe halogjenurit, e cila pastaj sulmon bërthamën aromatike në mënyrë të rëndomtë. Lidhja rirregullohet përmes reaksionit ciklizues që rezulton në formimin e një unaze të favorizuar gjashtë anëtarshë, gjegjësisht formimin e lidhjes tërthore. Duke u rritur sasia e ndërlidhësit, përbërja kimike e monolitit ndryshon pasi që rritet densiteti i kryqëzimit të shtyllës kurrizore monolitike. Kështu më shumë ndërlidhës përfshihen në shtyllën kurrizore të polimerit në fillim të procesit të kopolimerizimit drejt një bërthame më dendur të ndërlidhur.

Nga llogaritjet matematikore është përcaktuar sasia e nevojshme $FeCl_3$, gjegjësisht përshtatshmëria e reaksionit të degëzimit, duke kontrolluar porozitetin dhe sasinë e jonit klorur të mbetur për secilën sintezë. Vargjet kryesore mbahen së bashku nga ura intervargore (në mes të vargut n dhe m) siç është paraqitur në skemën 4.2.

Avantazhi kryesor i polimerizimit HIPE-ve është aftësia e tyre për të fituar material poroze tre-dimensionale shumë të ndërlidhur.

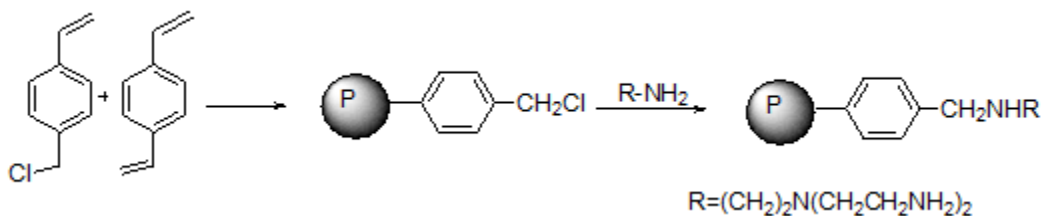


Skema 4.2. Reaksioni i përfitimit të lidhjeve tërthore poliHIPE(DVB-VBC)

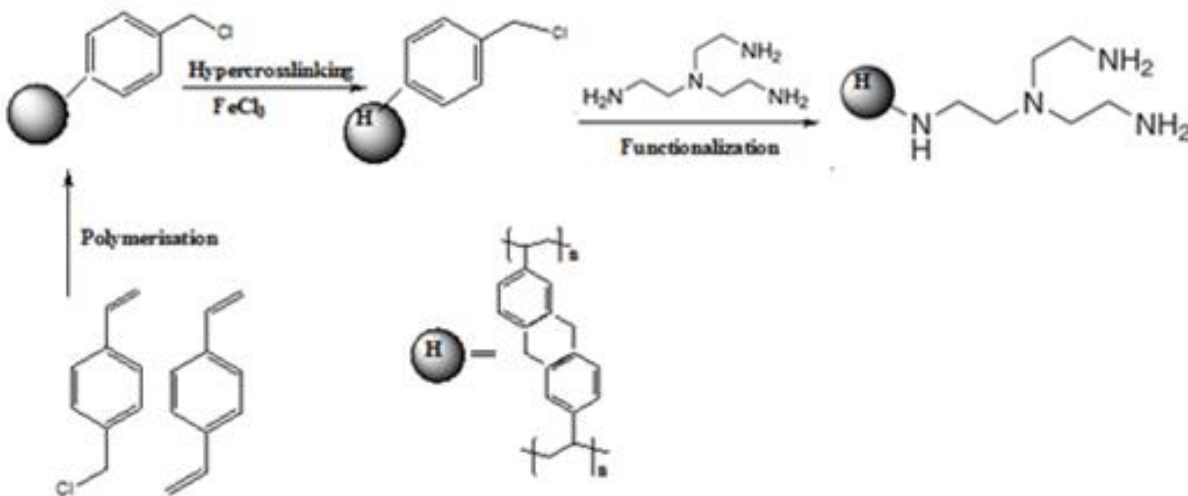
Në pjesën e parë të punës tonë, grimcat poroze monolitike dhe tërthore poliHIPE(DVB-VBC) janë funksionuar me tris(2-aminoetil)aminë në raport molar të grupeve (amin/klorometil) 3:1, dhe 10:1 me kohëzgjatje të ndryshme refluktimi prej 1, 3 dhe 6 orë.

Molekulat e polimerëve rezultues monolitikë poliHIPE(DVB-VBC) të funksionuar me tris(2-aminoetil)aminë, karakterizohen me shumë më pak degëzime anësore, duke formuar lidhje intravargore brenda vargut kryesor me më pak grupe amine të varura (skema 4.3).

Në molekulat e polimerëve rezultues të tërthortë poliHIPE(DVB-VBC) të funksionuar me tris(2-aminoetil)aminë, alkilimi i dyfishtë i urës intervargore nga reaksionet Fiedel-Crafts, mundëson më shumë degëzime anësore, më shumë grupe amine të varura pwr vargjet kryesore (skema 4.4). Tris(2-aminoetil)amina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$)₃N është komponim organik poliaminë, e përbërë nga amina terciare në qendër dhe tri grupe amine primare varëse. Natyra bazike e aminave varet nga prania e elektroneve të lira të saj, për reaksion me ndonjë acid Lewis-it, pasi që grupet alkilike elektrondonore e rrisin densitetin elektronik rreth azotit, duke e rritur aftësinë e çiftit elektronik për protonim. Kështu, duke u rritur numri i grupeve alkilike elektrondonore aq më e madhe është aftësia e elektroneve të lira të azotit duke e rritur bazicitetin. Tek amina terciare edhe pse densiteti elektronik rreth azotit është më i lartë, paketimi sterik i tri grupeve alkilike bën afrimin dhe lidhjen me një acid Lewis-it relativisht më të vështirë. Tris(2-aminoetil)amina ka veti gërryese, është e dëmshme nëse thithet, shkatërron kanalet e frymëmarrjes, është toksike, në kontakt me lëkurën shkakton djegie të rënda dhe dëmtime të syve dhe si e tillë mund të jetë fatale për shëndetin.



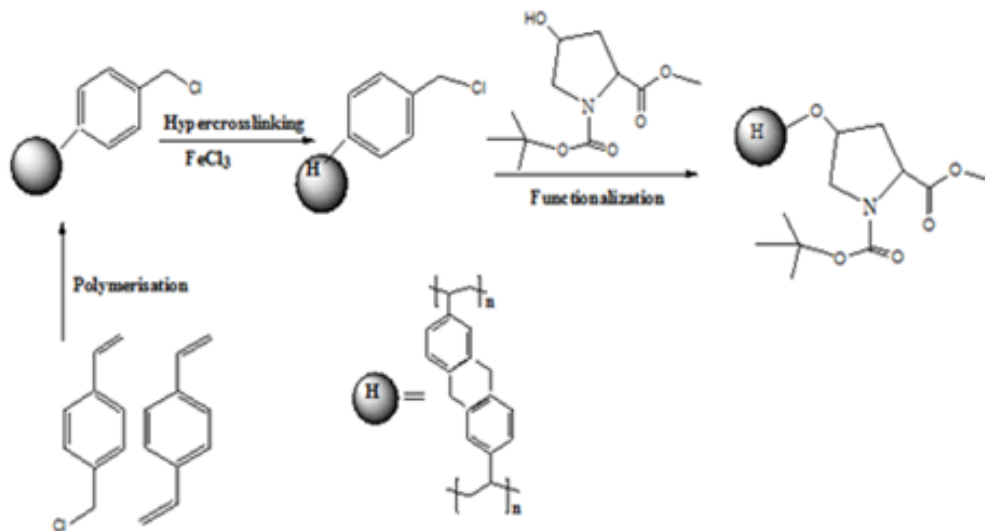
Skema 4.3. Funksionalizimi i materialit tw monolitit poliHipe(VBC-DVB) me tris(2-aminoetil)aminë.



Skema 4.4. Funksionalizimi i materialit poliHipe të tërthortë me tris(2-aminoetil)aminë.

Në pjesën e dytë të punës sonë eksperimentale, grimcat poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me raporte të ndryshme të lidhjeve tërthore (1, 2, 5) %, janë immobilizuar me enzimin N-Boc-

trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester në raport molar të grupeve (amid/klormetil) 2.7:0.5 me kohëzgjatje refluatimi prej 3 dhe 6 orësh, (skema 3.5). Molekulat e polimerëve rezultues, përkatësisht alkilimi i dyfishtë i urës intervargore nga reaksionet Fiedel-Crafts, mundëson më shumë degëzime anësore, pra më shumë grupe amide të varura në vargjet kryesore.



Skema 4.5. Funkcionalizimi i materialit PoliHIPE të tërthortë me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester.

N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester është aminoacid me natyrë heterociklike. Në strukturën e tij ka azotin si heteroatom në unazë pesëantarshe të pirrolit, që përmban grup amin terciar. Prolina është një organokatalizator shumë i përshtatshëm i cili ka aftësi të zhvillojë një larmi të madhe të reaksioneve organike. Përdoret në kërkimet biokimike, në bakteriologji për përgaditjen e terreneve ushqyese, si shtesë dietike, si reagjent laboratorij etj.

Ky aminoacid katalizon reaksionet vijuese: aldol, aldol asimetrike zhvilluar në mënyrë direkte, Mannich, Michael, Diels-Alder etj. Prolina hyn në përbërje të të gjitha proteinave dhe të disa lëndëve të rëndësishme nga ana fiziologjike si ACTH-I, insulina, oksitokcina etj. Shumë të pasura me prolinë janë prolaminat, kolagjeni, elastina etj. Prolina përfitohet nga hidroliza e proteinave ose në sintezë nga ciklizimi i acidit α , β -diklorvalerianik me amoniak.

4.1. Matjet potenciomtrike e analizës së grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC)

Nga matjet e rezultateve potenciomtrike dhe nga vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) përcaktojmë përqëndrimin e joneve (Cl⁻), në (%) nga mesatarja e pesë matjeve për secilën mostër.

Nga matjet potenciomtrike është vërtetuar se: 1 g polimer (M₁) përmban 0.230 g (Cl⁻), 1 g polimer (M₂) përmban 0.228 g (Cl⁻), ndërsa 1 g polimer (M₃) përmban 0.222 g (Cl⁻).

Për mostrën M₁, sasia e klorit ishte 14.56 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) për mostrën me m=0.1 g është 8.2 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100 ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.01456 g.

Për mostrën M₂ sasia e klorit ishte 14.4 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) për mostrën me m=0.1 g është 8.3 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100 ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.01439 g.

Për mostrën M₃ sasia e klorit ishte 14.18 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) për mostrën me m=0.1 g është 8 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100 ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.01418 g.

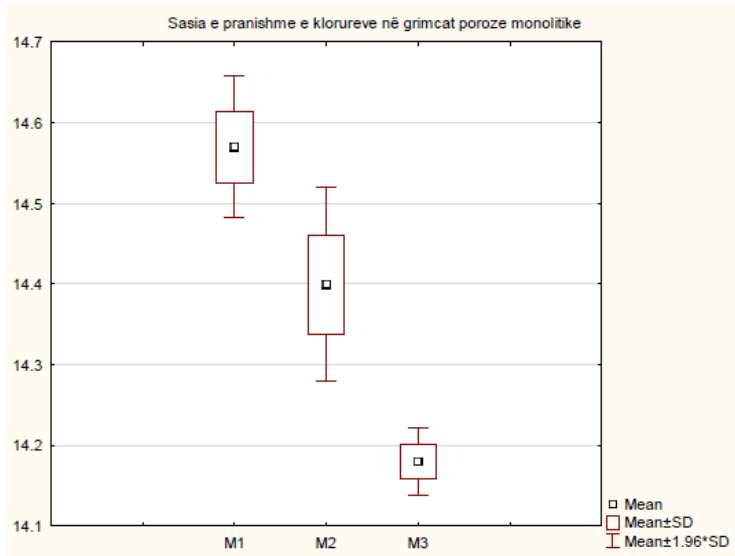
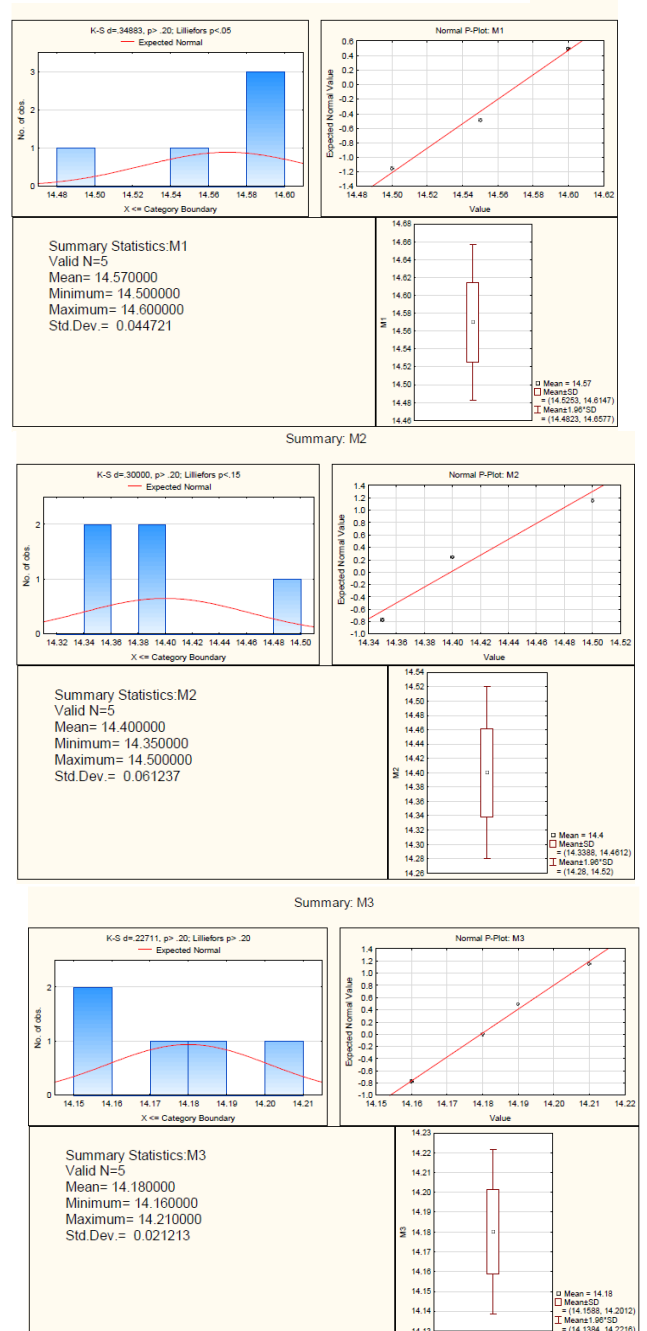


Figura 4.1. Sasia e pranishme e klorit në grimcat poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC)



Në grafikun 4.1 është paraqitur sasia e pranishme e klorit nga kalkulimet që kanë rrjedhur nga vlera e lexuar që i është përgjigjur ndryshimit të hovshëm të potencialit të elektrodës indikatore duke treguar fundin e titullimit. Mesatarja e fituar nga pesë matjet potenciometrike sasia e pranishme e klorit në (%) për mostrën M_1 (14.57, 14.52, 14.61, 14.48, 14.65), për mostrën M_2 (14.4, 14.33, 14.46, 14.28, 14.52), për mostrën M_3 (14.18, 14.15, 14.20, 14.13, 14.22). Tek monolitët, shkalla e arritjes së polimerizimit, është më e ulët për shkak të pengesave sterike. Polimerizimin e karakterizon një lidhje planare, duke mundësuar formimin e urave brenda vargore në mes unazave benzenike. Më rritjen e monomerit të tërthorët, rritet numri i pikave shtesë të formimit. Si rezultat i zhvendosjes nukleofile është zvogëluar numri i grupeve klormetile (joneve klorure), duke treguar zvogëlim të pranisë së klorureve.

4.1.1. Analiza potenciometrike e grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC)

Për mostrën M_1HC sasia e pranishme e klorit ishte 4.1 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.1g$ është 2.3 ml; Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.00041 g.

Për mostrën M_2HC sasia e pranishme e klorit ishte 3.9 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.1g$ është 2.2 ml; Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.00038 g.

Për mostrën M_3HC sasia e klorit ishte 3.69 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.1 g$ është 2.1 ml; Sasia e klorit të gjetur në 100 ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0002 g.

Nga rezultatet e matjeve shohim ulje të përqëndimit të joneve (Cl^-), në rendin M_1HC , M_2HC , M_3HC me rritjen e sasisë së $FeCl_3$ që kemi vepruar me anë të reaksionit të alkilimit të Friedel-Crafts. Kjo ka bërë të mundshëm alkilimin e dyfishtë, përkatësisht vendosjen e pikave shtesë të degëzimit duke formuar segmente zingjirore. Në figurën 4.2. është treguar mesatarja e fituar nga pesë matjet potenciometrike sasia e pranishme e klorit në (%) për mostrën M_1HC është (4.1, 4.02, 4.17, 3.96, 4.23), për mostrën M_2HC është (3.9, 3.82, 3.97, 3.76, 4.03).

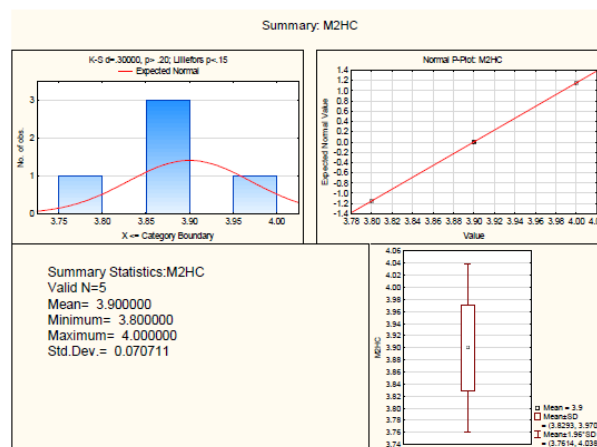
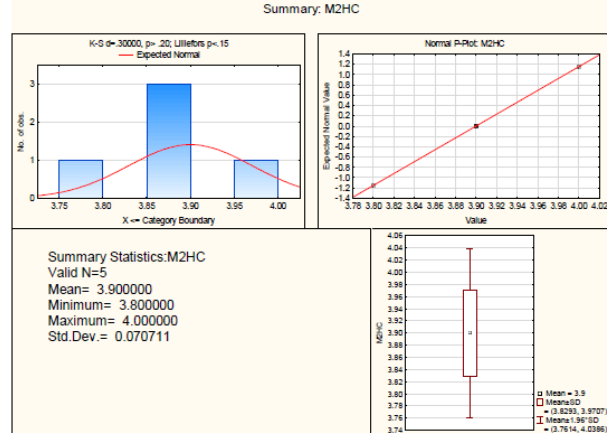
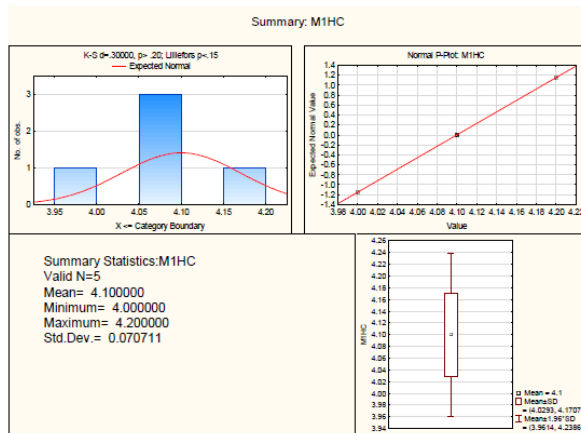
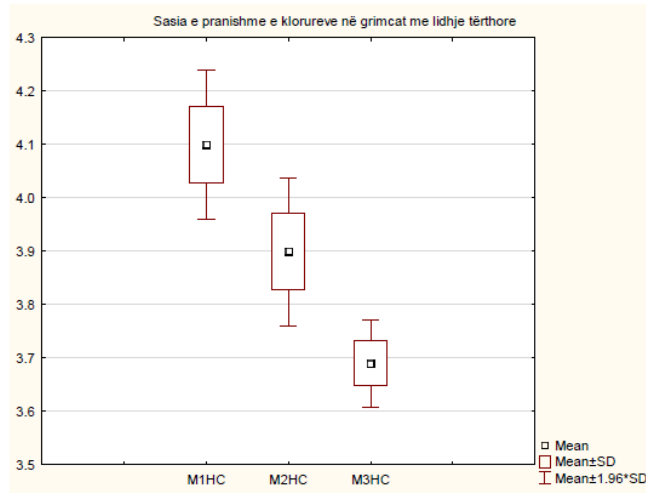


Figura 4.2. Sasia e pranishme e klorit në grimcat tërthore proze poliHIPE(DVB-VBC).

4.1.2. Analiza potenciometrike e grimcave poroze monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

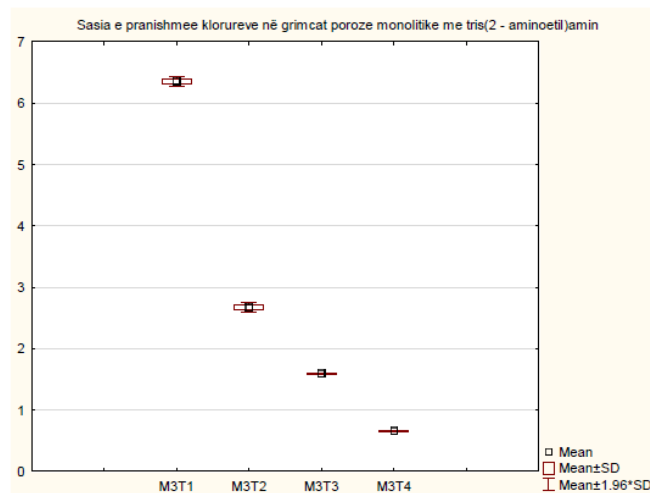
Bazuar në matjet tona për mostrën M₃T₁ sasia e klorit ishte 6.36 %. Rritja e potencialit të elektrodës i përgjigjet vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) prej 1.8 ml për mostrën me m=0.050g, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100 ml tretësirë ishte 0.00319 g.

Për mostrën M₃T₂ sasia e pranishme e klorit ishte 2.65 %, vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) për mostrën me m=0.050 g ishte 0.75 ml; Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.00132 g.

Për mostrën M₃T₃ sasia e pranishme e klorit ishte 1.59 %, vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) për mostrën me m=0.050 g ishte 0.45 ml; Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0007 g.

Për mostrën M₃T₄ sasia e pranishme e klorit është 0.65 %, vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde (AgNO₃ 0.01 M) për mostrën me m=0.040 g ishte 0.15 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0002 g.

Nga rezultate e fituara vërehet se monoliti M₃ me segmente të shkurtëra dhe të kufizuara mes pikave të degëzimit ka ndikur që funksionaliteti me grupe amine, me lidhje intavargore të rritet me rritjen e raportit ekuimolar dhe kohës së refluksit, përkatësisht uljen e vlerave të joint (Cl). Në figurën 4.3. është treguar mesatarja e fituar nga pesë matjet potenciometrike sasia e pranishme e klorit në (%)për mostrën M₃T₁ (6.36, 6.31, 6.40, 6.27, 6.44), për mostrën M₃T₂ (2.67, 2.62, 2.71, 2.58, 2.75), për mostrën M₃T₃ (1.59, 1.58, 1.60, 1.57, 1.61), për mostrën M₃T₄ (0.66, 0.65, 0.66, 0.64, 0.67)



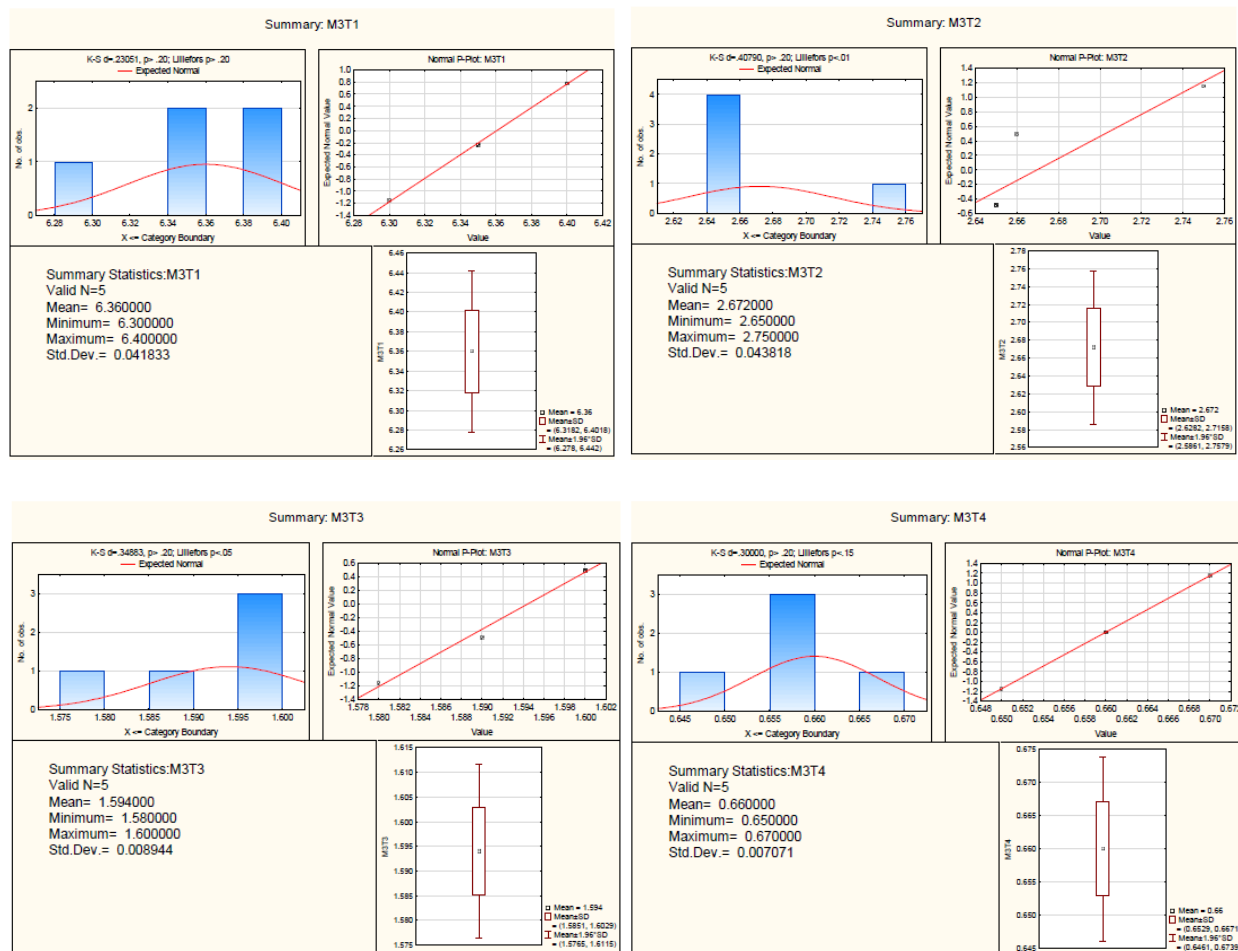


Figura 4.3. Sasia e pranishme e klorit në grimcat poroze monolit poliHipe(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë.

4.1.3. Analiza potenciometrike e grimcave poroze tërthore poliHipe (DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

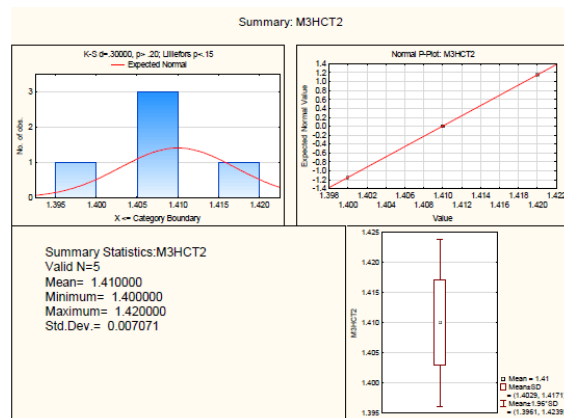
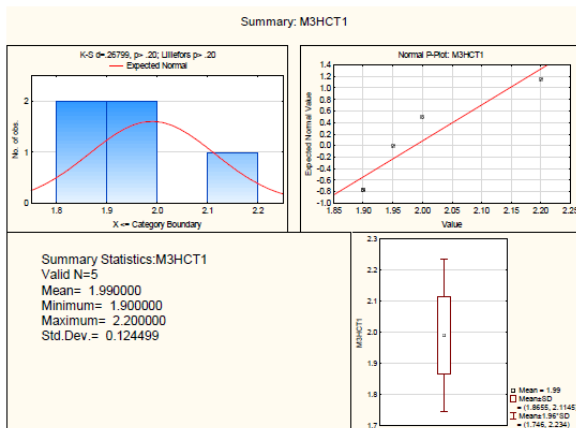
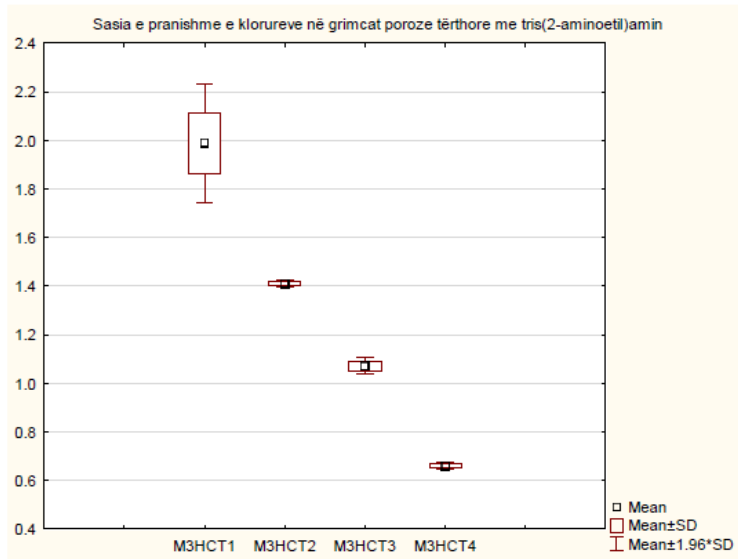
Për mostrën M_3HCT_1 sasia e klorit ishte 1.95 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.045$ g është 4.5 ml. Sasia e klorit të gjetur në 100 ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0008 g.

Për mostrën M_3HCT_2 sasia e klorit ishte 1.41 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.050$ g është 4 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0007 g.

Për mostrën M_3HCT_3 sasia e klorit ishte 1.07 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.047$ g është 0.15 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0005 g.

Për mostrën M_3HCT_4 sasia e klorit ishte 0.66 %. Vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.040$ g është 0.15 ml; Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.0002 g.

Nga rezultate e fituara vërehet se në materialet me lidhje tërthore që rezultojn me formimin e një unaze të favorizuar gjashtë anëtarsh në mes të dy zinxhirëve kryesor, ka mundur më shumë grupë amine të varura, përkatësisht zvogëlim të lidhjeve vinilike. Në figurën 4.4. është treguar mesatarja e fituar nga pesë matjet potenciometrike sasia e pranishme e klorit në (%) për mostrën M₃HCT₁ është (1.99, 1.95, 2.11, 1.74, 2.23), për mostrën M₃HCT₂ është (1.41, 1.40, 1.41, 1.39, 1.42), për mostrën M₃HCT₃ (1.07, 1.05, 1.08, 1.03, 1.10), për mostrën M₃HCT₄ është (0.66, 0.65, 0.66, 0.64, 0.67)



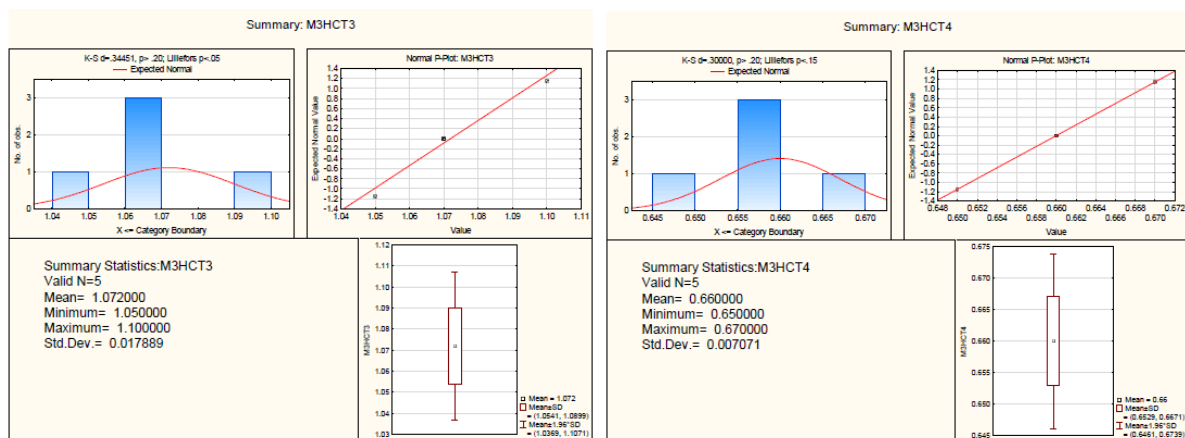


Figura 4.4. Sasia e pranishme e klorit në grimcat poroze tërthore poliHipe (DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë.

4.1.4. Analiza potenciometrike e grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil este

Për mostrën M_1HCP_1 sasia e klorit ishte 1.78 %, ndërsa vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.05$ g është 0.5 ml. Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.00088 g.

Për mostrën M_2HCP_2 sasia e klorit ishte 1.72 %, vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.05$ g është 0.48 ml, ndërsa sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.00086 g.

Për mostrën M_3HCP_3 sasia e klorit ishte 1.6 %, kurse vëllimi i shpenzuar i tretësirës standarde ($AgNO_3$ 0.01 M) për mostrën me $m=0.05$ g është 0.45 ml. Sasia e klorit të gjetur në 100ml tretësirë ka treguar vlerën prej 0.00080 g. Në figurën 4.5 është treguar mesatarja e fituar nga pesë matjet potenciometrike sasia e pranishme e klorit në (%) për mostrën M_3HCT_1 është (1.99, 1.95, 2.11, 1.74, 2.23), për mostrën M_1HCP_1 është (1.78, 1.73, 1.82, 1.69, 1.86), për mostrën M_2HCP_2 është (1.72, 1.71, 1.72, 1.70, 1.73), për mostrën M_3HCP_3 është (1.6, 1.52, 1.67, 1.46, 1.73)

Sasia e pranishme e klorureve në grimcat poroze tërthore me N - Boc- trans - 4 - hidroksi - L - prolin metil ester

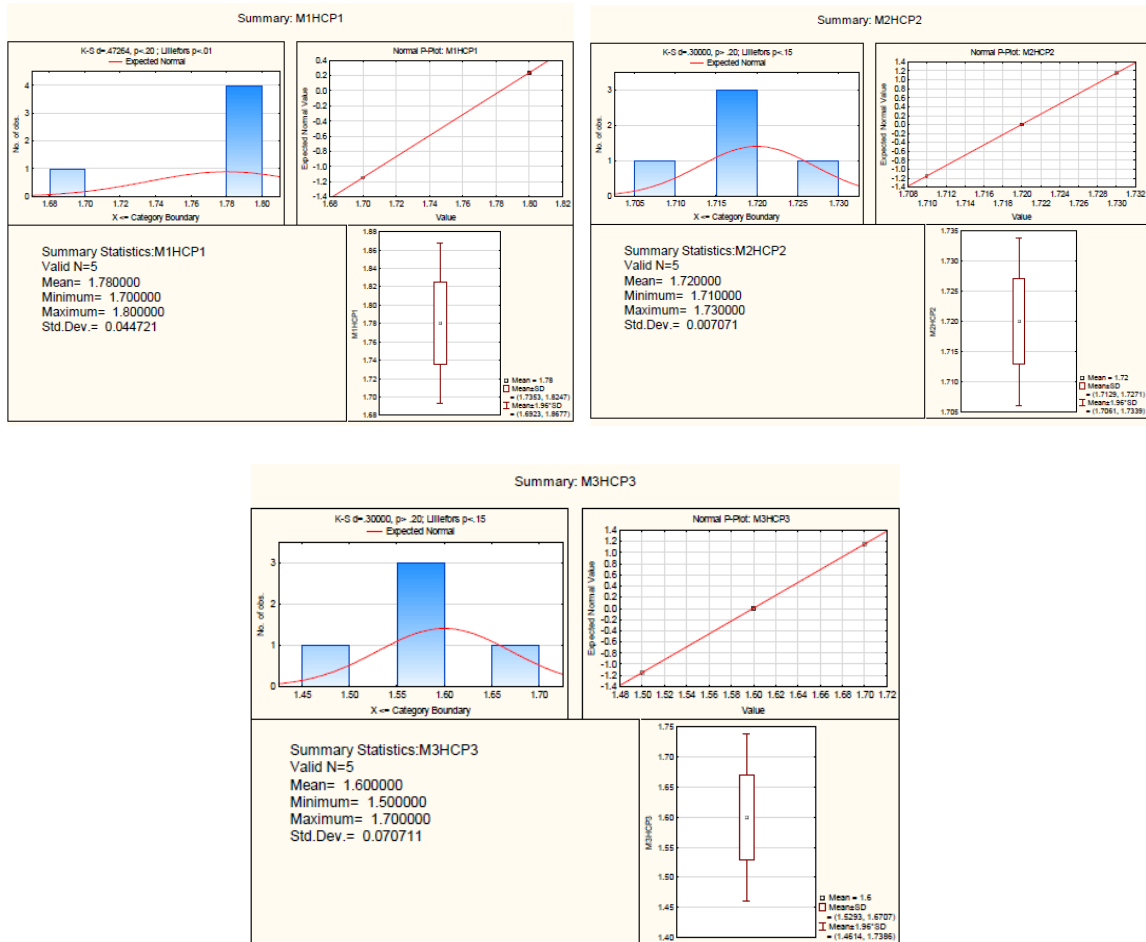
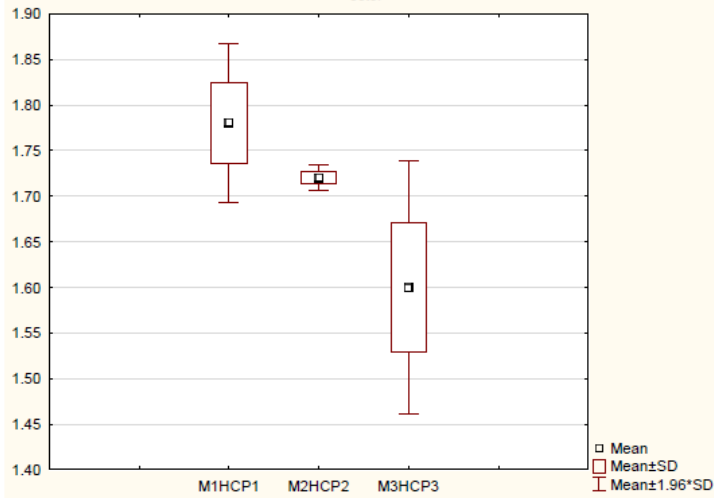


Figura 4.5. Sasia e pranishme e klorit në grimcat poroze tërthore poliHipe (DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester.

Nga rezultate e fituara vërehet se përqendrimit e jonit klorur në (%), në sintezën M_3T_1 me raport ekuimolar 1:3 të grupeve klorometil/amin, kanë treguar një zvogëlim signifikant krahasuar me mostrën M_3T_2 me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin, vërehet zvogëlim më i madh i grupeve klormetile, duke nënkupruar funksionimin e sintezave. Me rritjen e kohës së refluktimit, raporti i joneve (Cl^-) në %, ulet nga 6.36 % në 0.65%, duke rritur shkallën e funksionimit me grupe amine.

Përqendrimit e joint klorur në (%), në sintezën M_3HCT_1 me raport ekuimolar 1:3 të grupeve klorometil/amin. Kanë treguar një zvogëlim në shkallë më të lartë, krahasuar me mostrën M_3T_1 . M_3HCT_1 me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin. Gjithshtu vërehet zvogëlim më i madh i grupeve klormetile, duke nënkupruar funksionimin e sintezave, me rritjen e kohës së refluktimit nga 1.95 % në 0.66 %, duke rritur shkallën e funksionalizimit me grupe amine.

4.2. Spektri FTIR i grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC)

Spektri FTIR i monomerit DVB tregon pikun në 3090 cm^{-1} që rezulton nga vibracionet $\nu(C-H)$ stretching të grupit vinil, vibrimet e grupit $\nu(C-H)$ stretching të unazës së benzenit paraqiten në $(3050-3010)\text{ cm}^{-1}$ dhe i grupit metil $\nu(C-H)$ stretching në $2960-2880\text{ cm}^{-1}$. Paraqitja e sinjalit absorbues në 1630 cm^{-1} rezulton nga prania e lidhjes $\nu(C=C)$ stretching të grupit vinil, dhe sinjali në $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ i përgjigjet lidhjes $\nu(C=C)$ stretching të grupit aromatik.

Spektri FTIR i monomerit VBC tregon pikun në 1630 cm^{-1} që i përgjigjet pranisë së lidhjes vinilike ($C=C$), sinjali i absorbimit në 1270 cm^{-1} rezulton nga vibracionet $\nu(C-Cl)$ stretching, dhe piku i mprehtë në 710 cm^{-1} është karakteristikë për vibracionet të grupit klorometil.

Piku në $(3300-3500\text{ cm}^{-1})$ në spektrin FTIR të grimcave poroze poli(DVB-VBC), korrespondon me praninë e një shkallë të ulët të përmbajtjes së grupit hidroksil në polimer, ku manifestohet një shirit i gjerë. Kjo mund të shpjegohet me hidrolizën e pjesëshme të funksionalizimit të klorometilit gjatë polimerizimit. Zhvillimi i këtij reaksionit anësor, është për arsye se polimerizimi pezullinë zhvillohet në prani të tepricës së ujit (Ki S. 2015).

Në figurën 4.2. janë paraqitur spektrat IK të mostrave sferike poroze poli(DVB-VBC)monolit me shkallë të ndryshme të lidhësit të tërthorët DVB, M_1 , M_2 , M_3 . Duke filluar analizën e spektrit nga skaji 4000 cm^{-1} , piku i parë është një pik i dobët në shkallë 3020 cm^{-1} , që rrjedh nga vibracionet streçing i lidhjes vinilike ($=C-H$). Vërehet se ky pik është zvogëluar me rritjen e sasisë së monomerit që formon lidhje tërthore me VBC. Gjithashtu, edhe në sinjalet 2922 dhe 2854 cm^{-1} të shoqëruara nga absorbimet alifatike C-H streçing, format e shtrirjes janë më intensive për shkak të formimit të shtyllës kurrizore të kopolimerit (lidhjet ndaj karboneve $sp^3\text{ C-H}$). Një zhvendosje e lehtë e vibracioneve C-C aromatike streçing në drejtim të gjatësive valore më të larta gjithashtu është vërejtur. Kjo mund të shpjegohet me një lëvizshmëri më të ulët të këtyre karboneve aromatike kur formohet kopolimeri. Sinjali në 1610 dhe 819 cm^{-1} tregon se ka grup vinil ($=C-H$) në mostër përkatësisht grupe (CH_2Cl , $-CH_2-$). Reduktimi i piqueve $C=C$ në (1610 cm^{-1}) me rritjen e sasië së monomerit kryqëzues në kopolimer, në të tre rastet, dhe rënia e

intenzitetit të këtij piku, konfirmon humbjen e klorit për arsye të formimit të lidhjeve tërthore që është vërtetuar nga rezultatet e fituara me metoda tjera. Përmbajtja e hidrokarbureve na tregon sinjalin në 1503 cm^{-1} .

Suksesi i reaksionit të kopolimerizimit konfirmohet nga paraqitja e pikut të lidhjes C-Cl në ($1264\text{-}680\text{ cm}^{-1}$) më intenziv dhe krahasues, në mostrën M_1 , intensiteti i të cilit bie me rritjen e sasisë së monomerit tërthortë DVB.

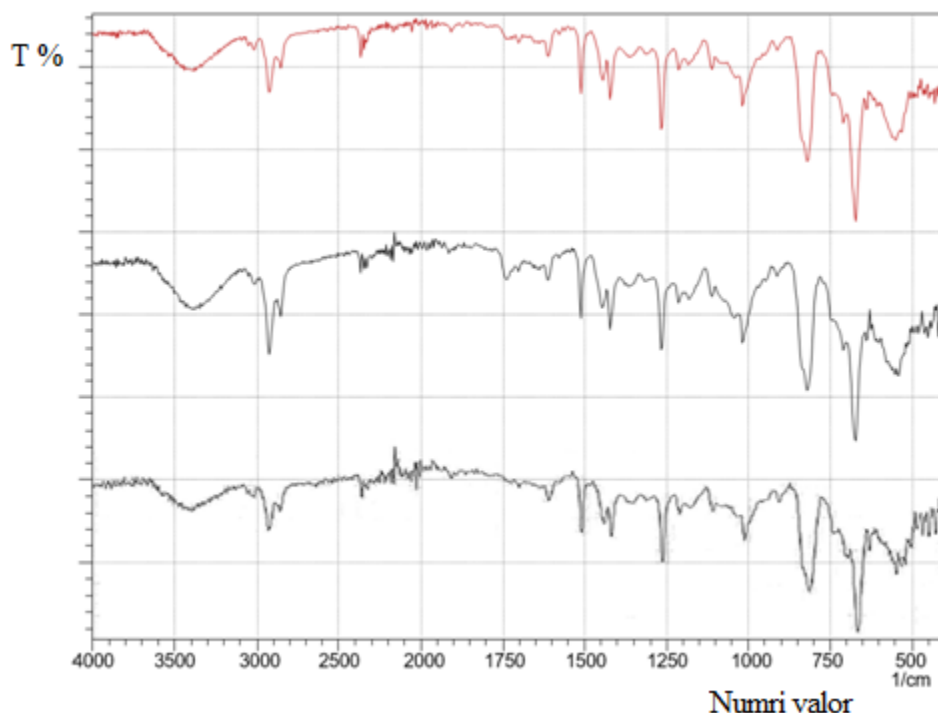


Figura 4.2. Spektrat IK të grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC) M_1 , M_2 , M_3 .

4.2.1. Spektri FTIR i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC)

Për të vlerësuar suksesin e reaksionit Friedel-Crafts, janë krahasuar spektrat e mostrave sferike poroze poli(DVB-VBC) me shkallë të ndryshme të monomerit lidhësit të tërthorët DVB, dhe HC(DVB-VBC).

E dhëna më karakteristike e spektrit IK është absorbimi në regjionin (1265 dhe 680 cm^{-1}), që korrespondon në lidhjen C-Cl. Sinjali i grupit klormetil është dukshëm më i ulët se në rastin e monolitëve bazë.

Në analizën e spektrit të sipërpërmendur në figurën 4.3. do të vërehet reduktimi i sinjalit të pikut që rezulton nga zhvillimi i reaksionit Friedel-Crafts dhe substituimit nukleofil, duke konfirmuar humbjen e klorit si pasojë e formimit të lidhjeve tërthore të reja. Rritja e shtyllës kurrizore dhe e intenzitetit të saj vërehet nga reduktimi i pikut $=\text{C-H sp}^2$ nga mostra $M_1\text{HC}$, $M_2\text{HC}$, $M_3\text{HC}$, duke u rritur intenziteti i piqueve $-\text{CH}_2\text{ sp}^3$ në regjionin (2926 dhe 2855 cm^{-1}), që asocion me lidhjet C-H (strech) duke u bërë më intensive për shkak të formimit të shtyllës kurrizore të kopolimerit (formimi $\text{sp}^3\text{ C-H}$). Piku $=\text{C-Cl}$ do të zvogëlohet nga $M_1\text{HC}$, $M_2\text{HC}$, $M_3\text{HC}$ me rritjen e masës së

DVB, ndërsa lidhja =C-Cl bending në regjionin 680 do të zhduket tërësisht, ky është konfirmim i reaksionit të sukseshëm kopolimerizimit gjë që vërtetohet edhe me metoda tjera.

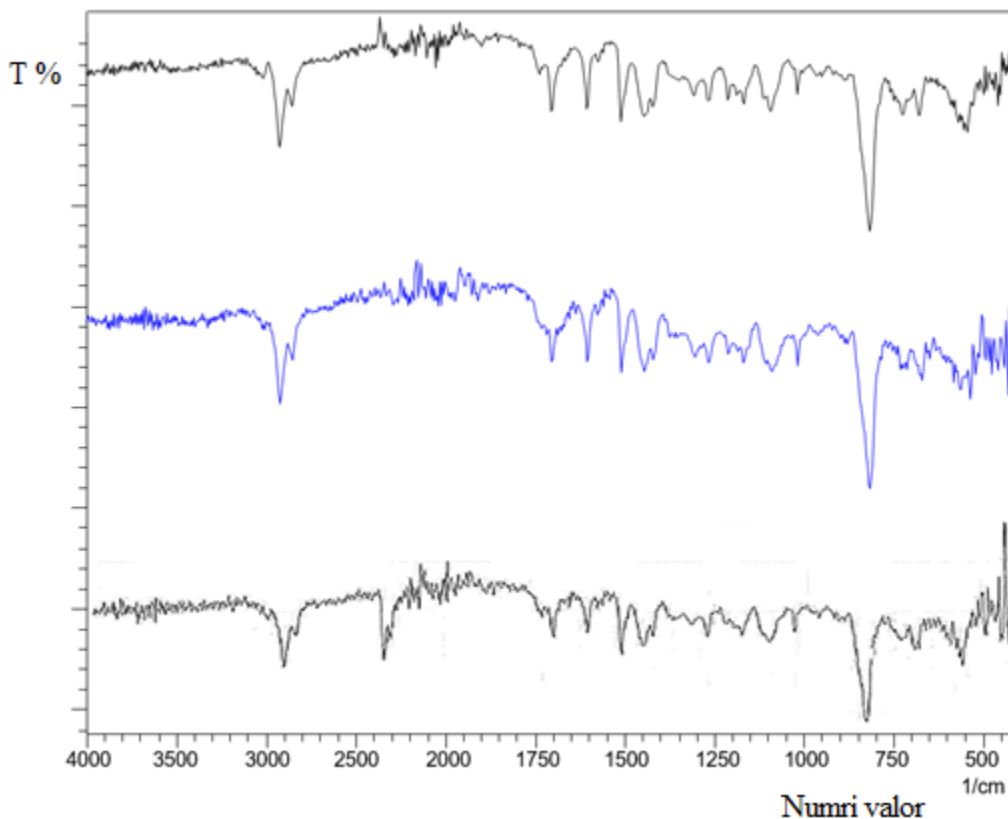


Figura 4.3. Spektrat IK të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) M_1 HC, M_2 HC, M_3 HC.

4.2.2. Spektri FTIR i grimcave poroze të monolitit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

Në figurën 4.4. janë paraqitur spektrat IK të mostrave sferike poroze poli(DVB-VBC)monolit me (5 % të monomerit lidhës tërthorët DVB), me raport të ndyshëm të grupit funksionues dhe kohë të ndyshme refluksi. M_3T_1 poli HIPE: aminë = 1:3 (1orë refluktim), M_3T_2 poli HIPE : amine = 1:10, (1orë refluktim), M_3T_3 poli HIPE : aminë = 1:10 (3 orë refluktim), M_3T_4 poli HIPE : amine = 1:10 (6 orë refluktim). Të gjitha këta spektra janë të krahasueshëm, duke filluar analizën e spektrit nga skaji 4000 cm^{-1} . Piku i parë në shkallë 3020 cm^{-1} që rrjedh nga vibracionet streçing të lidhjes vinilike (=C-H), do të zvogëlohet me rritjen e kohës së refluktimit në prani të tris(2-aminoetil)aminës. Gjithashtu, intensiteti i sinjaleve 2922 dhe 2854 cm^{-1} të shoqëruara nga absorbimet alifatike C-H streçing (lidhjet ndaj karboneve sp^3 C-H), është rritur me rritjen e kohës së refluktimit. Sinjalet në 1610 dhe 819 cm^{-1} tregojnë ende prezencën e grupit vinil në mostër (=C-H) përkatësisht grupe (CH_2Cl , $-\text{CH}_2-$). Suksesi i reaksionit të kopolimerizimit konfirmohet nga reduktimi i piveve C-Cl në ($1264-680\text{ cm}^{-1}$) me rritjen e sasië së monomerit kryqëzues në

kopolimer. Në të tre rastet do të bie intensiteti i këtij piku, duke konfirmuar humbjen e klorit dhe funksionalizimin me tris(2-aminoetil)aminë, e vërtetuar gjithashtu edhe nga rezultatet e fituara me metoda tjera. Prania e grupeve amine rritet duke rritur kohën e refluktimit. Spektri do të bëhet më i identifikueshëm për grupet karakteristike. Dy shirita absorbues me intensitet të mesëm janë paraqitur në regjionin e aminave primare, të vibracioneve $\nu(\text{NH})$ afër 3450 dhe 3409 cm^{-1} , të cilët tregojnë qartë funksionalizimin e monolitit me tris(2-aminoetil)aminë. Absorbim të dyfishtë në regjionin 1580 cm^{-1} dhe 1630 cm^{-1} për lidhjen (N-H), dhe piku në 1020 cm^{-1} (C-N) konfirmon praninë e grupeve amin.

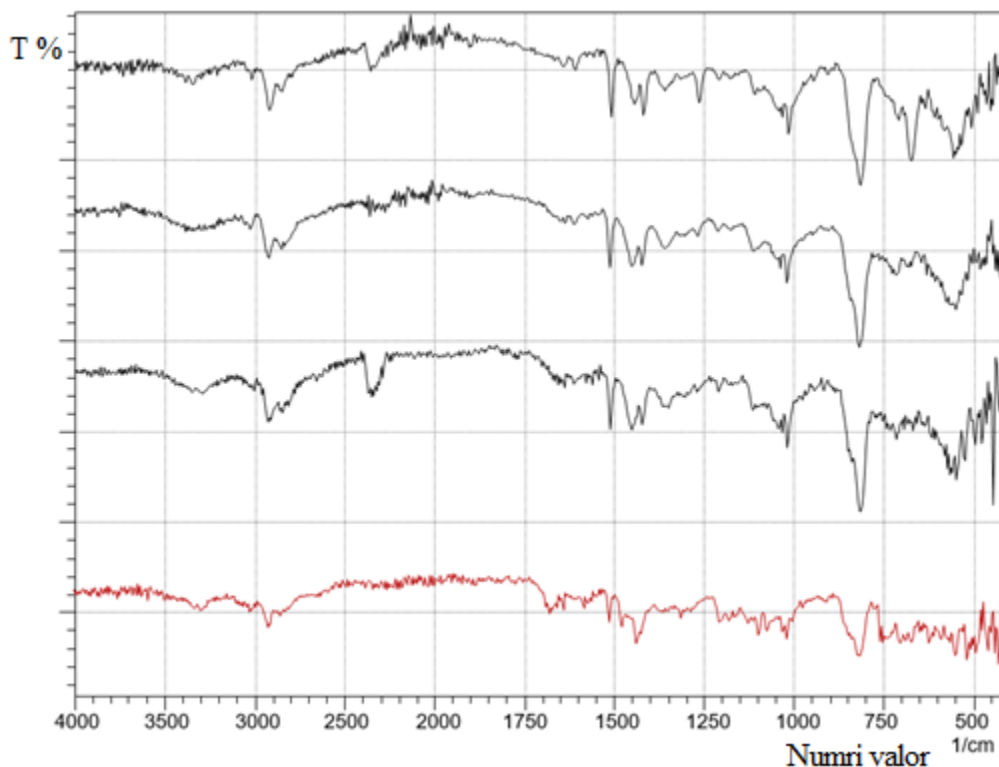


Figura 4.4. Spektrat IK të grimcave poroze: M_3T_1 , M_3T_2 , M_3T_3 , M_3T_4 .

4.2.3. Spektri FTIR i grimcave poroze të tërthortë poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

Në figurën 4.5. janë paraqitur spektrat IK të mostrave sferike poroze tërthore poli(DVB-VBC) me (5 % të monomerit lidhës të tërthortë DVB), me raport të ndyshëm të grupit funksionor dhe kohë të ndyshme refluktimit. M_3HCT_1 poli HIPE: aminë = 1:3 (1orë refluktim), M_3HCT_2 poli HIPE : amine = 1:10 (1orë refluktim), M_3HCT_3 poli HIPE : aminë = 1:10 (3 orë refluktim), M_3HCT_4 poli HIPE : aminë = 1:10 (6 orë refluktim).

Suksesi i reaksionit me lidhje tërthore vërehet me praninë e grupeve amine, duke rritur kohën e refluktimit, në ç'rast spektri do të bëhet më i identifikueshëm për grupet identifikuese. Piku i mesëm i lidhjes $\nu(\text{NH})$ në 3409 cm^{-1} tregon qartë modifikimin e përbërjes me tris(2-aminoetil)aminë. Absorbim të dyfishtë të përthithjes në regjionet 1580 cm^{-1} dhe 1630 cm^{-1} për

vibracionet $\nu(\text{N-H})$ dhe adsorbimi në 1020 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$ konfirmon praninë e grupeve amine. Piku në intervalin 3020 cm^{-1} që rrjedh nga vibracionet streçing të lidhjes vinilike ($=\text{C-H}$), zhduket me rritjen e kohës së refluktimit në prani të tris(2-aminoetil)aminës. Gjithashtu, edhe intensiteti i sinjaleve 2922 dhe 2854 cm^{-1} të shoqëruara nga absorbimet alifatike $\nu(\text{C-H})$ streçing (lidhjet ndaj karboneve $\text{sp}^3\text{ C-H}$), është rritur me rritjen e kohës së refluktimit. Vërehet rritje e intenzitetit të pikeve $-\text{CH}_2\text{ sp}^3$ në regjionin (2926 dhe 2855 cm^{-1}) duke asocijuar në lidhjet C-H (str) duke u bërë më intensive për shkak të formimit të shtyllës kurrizore të kopoolimerit (formimi $\text{sp}^3\text{ C-H}$). Sinjalet në 1610 dhe 819 cm^{-1} tregojnë se janë reduktuar grupet vinilike në mostër ($=\text{C-H}$) përkatësisht grupet (CH_2Cl , $-\text{CH}_2-$), C-Cl në ($1264-680\text{ cm}^{-1}$) me rritjen e sasië së monomerit kryqëzues në kopolimer. Në të tre rastet, do të bie intenziteti i këtij piku, duke konfirmuar humbjen e klorit dhe funksionalizimi me tris(2-aminoetil)aminë, gjë që është e vërtetuar edhe nga rezultatet e fituara me metoda tjera.

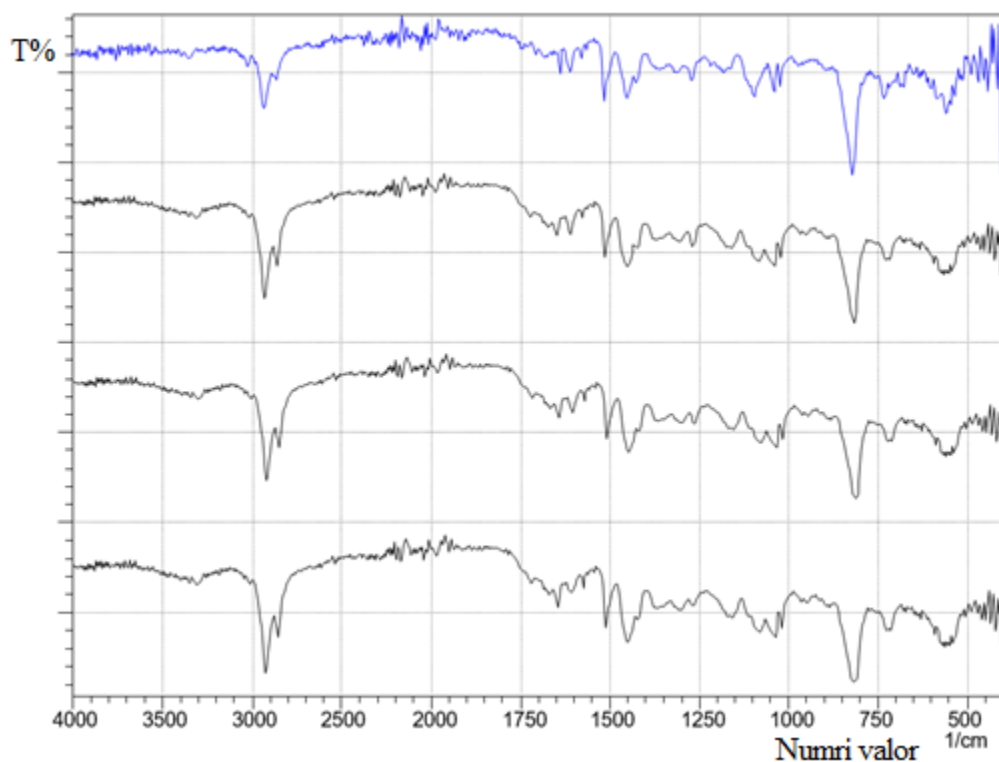


Figura 4.5. Spektrat IK të grimcave poroze: M_3HCT_1 , M_3HCT_2 , M_3HCT_3 , M_3HCT_4 .

4.2.4. Spektri FTIR i grimcave poroze të tërthorta poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester

Spektrat IK të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester, me (1, 2, 5) % DVB, bëhen më të dukshme në piquet karakteristike për mostrat M_1HCP_1 , M_2HCP_2 , M_3HCP_3 , figura 4.6. Me rritjen e kohës së refluktimit, absorbimi në regjionin (1265 dhe 680 cm^{-1}), që korrespondon në lidhjen C-Cl bëhet dukshëm më të ulët. Ndërsa me rritjen e kohës së refluktimit absorbimet për grupet karakteristike rritet. Grupi O-H

është i pranishëm në një regjion të gjerë nga 3500-3000 cm^{-1} . Vibracionet streçing të grupit C=O paraqiten në regjionin 1734 cm^{-1} . Grupi C-O-C tregon absorbim në regjionin 1224 cm^{-1} dhe 1199 cm^{-1} , ndërsa lidhja amide paraqitet në regjionin 1654 cm^{-1} . Prania e grupeve t-butile konfirmohet nga sinjalet e absorbimit në regjionin 1375 cm^{-1} dhe 926 cm^{-1} .

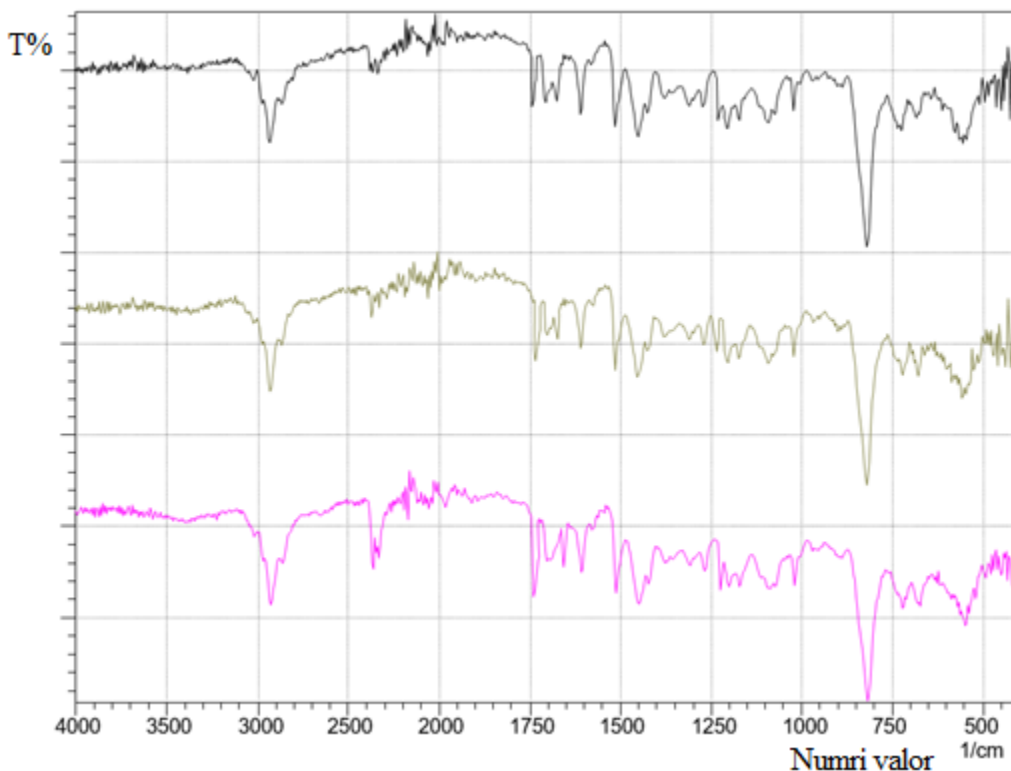


Figura 4.6. Spektrat IK të grimcave poroze: M_1HCP_1 , M_2HCP_2 , M_3HCP_3 .

4.3. Analiza elementare e grimcave poroze

Shkalla e shndërrimit të funksionalizimit të poliHIPE-ve do të përcaktohet nga rezultatet e analizës elementare.

Rezultatet e analizës së klorit me metodën potenciometrike tregojnë mundësinë e kontrollit të shkallës së reaksionit të grupeve klorometile, duke përcaktuar në (%) shndërrimet kimike të polimerit të funksionalizuar. Pas pastrimit dhe tharjes së materialit fillestar është gjetur se produkti polimeri monolitik PoliHIPE përmban (4.01 mmol të grupeve klorometil për gram). Nga reaksioni me tris(2-aminoetil)aminë në kohë dhe raport ekuimolar të ndryshëm refluktimi fitohen kompoimet M_3T_1 , M_3T_2 , M_3T_3 , M_3T_4 . Komponimi M_3T_1 aminë derivativ përmban (0.12 mmol, të grupeve amine/klorometil) me raport ekuimolar 1:3. Nga kjo rezulton se janë reduktuar grupet klorometil të pranishme në 1.79 mmol/g. Ndërsa janë izoluar 1.8 mmol grupe NH/NH₂ për gram, me rendiment 24%. Produkti M_3T_2 me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin, grupet klorometil janë reduktuar në 0.74 mmol/g, ku fitohet produkt me rendiment shndërrimi

41.6 %, në çrast janë izoluar 3.05 mmol grupe NH/NH₂ për gram. Produkti M₃T₃ me kohëzgjatje refluktimi 3 orë me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin, grupet klorometil janë reduktuar në 0.44 mmol/g, në çrast përftohet produkt me rendiment shndërrim 49.3 %, janë izoluar 3.61 mmol grupe NH/NH₂ për gram. Produkti M₃T₄ me kohëzgjatje refluktimi 6 orë me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin, grupet klorometile janë reduktuar në 0.18 mmol/g. Në këtë rast përftohet produkt me rendiment shndërrim 62.3 %, respektivisht janë izoluar 4.56 mmol grupe NH/NH₂ për gram. Nga tabela 3.2. shofim se me rritjen e raportit ekuimolar si dhe kohën e refluktimit është rritur shkalla e immobilizimit me grupe NH/NH₂ në polimerin monolitik PoliHIPE. Bazuar në matjet tona ka rënë numri i grupeve klorometil nga 1.79 mmol/g në 0.18 mmol/g. Nga kjo rezulton se është rritur shkalla e funksionimit nga 24.6 % në 62.3 %, duke u rritur numri i grupeve reaktive amine nga 1.8 mmol/g në 4.56 mmol/g.

Materiali fillestar produkti PoliHIPE i tërthorët përmban 1.04 mmol të grupeve klorometil për gram. Nga reaksioni me tris(2-aminoetil)aminë në kohë dhe raport ekuimolar të ndryshëm refluktimi përfitohen kompoimet M₃HCT₁, M₃HCT₂, M₃HCT₃, M₃HCT₄. Komponimi M₃HCT₁ me raport ekuimolar 1:3 amin derivativ përmban 0.12 mmol, të grupeve amine/klorometil, ku do të reduktohen grupet klorometil të pranishme në 0.55 mmol/g. Në këtë rast janë izoluar 0.86 mmol grupe NH/NH₂ për gram, me rendiment 45.45 %. Produkti M₃HCT₂ me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amine, grupet klorometile janë reduktuar 0.39 mmol/g, përftohet produkt me rendiment shndërrim 50.56 %, respektivisht janë izoluar 0.96 mmol grupe NH/NH₂ për gram. Produkti M₃HCT₃ me kohëzgjatje refluktimi 3 orë me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin, grupet klorometile janë reduktuar 0.30 mmol/g. Përftohet produkt me rendimet shndërrim 77.27 %, në çrast janë izoluar 1.47 mmol grupe NH/NH₂ për gram. Produkti M₃HCT₄ me kohëzgjatje refluktimi 6 orë me raport ekuimolar 1:10 të grupeve klorometil/amin, grupet klorometil janë reduktuar 0.18 mmol/g. përftohet produkt me rendiment shndërrim 87.21 %, janë izoluar 1.64 mmol grupe NH/NH₂ për gram. Bazuar në matjet tona, funksionimi i polimerit të tërthortë poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë, me rritjen e kohës së refluksit dhe raportit ekuimolar, bie numri i grupeve klorometil nga 1.04 mmol/g në 0.186 mmol/g. Nga kjo rezulton se është rritur shkalla e funksionimit nga 45.45 % në 87.21 %, duke u rritur numri i grupeve reaktive amine nga 0.86 mmol/g në 1.64 mmol/g, të paraqitura në tabelën 3.3.

Produktet monlitike PoliHIPE, përmbajnë 4.10, 4.06, 4.01 mmol të grupeve klorometile për gram. Tek polimerët e tërthortë poliHIPE(DVB-VBC), pas zhvillimit të reaksioneve Friedel Crafts bie numri i grupeve klorometile në këto vlera (1.15, 1.10, 1.04) mmol të grupeve klorometil për gram). Nga reaksioni me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester me poliHIPE(DVB-VBC) tërthore me raport ekuimolar 0.5:2.7 të grupeve klorometil/amin në kohë të ndryshme refluksi, fitohen kompoimet M₃HCP₁, M₃HCP₂, M₃HCP₃ të paraqitura në tabelën 3.4. Në produktin M₃HCTP₁ me kohëzgjatje refluktimi 3 orë, grupet klorometil janë të pranishme në raport molar 0.50 mmol/g, me çrast përfitohet produkt me rendiment shndërrim 70 %, janë izoluar 0.65 mmol amidë për gram. Në produkti M₃HCP₃ me kohëzgjatje refluktimi 3

orë, grupet klorometil janë reduktuar në 0.48 mmol/g, formohet produkt me rendimet shndërrim 96 %, respektivisht janë izoluar 0.86 mmol amidë për gram. Produkti M_3HCP_4 me kohëzgjatje refluktimi 6 orë, grupet klorometile janë reduktuar në vlerën prej 0.451 mmol/g është formuar produkt me rendiment shndërrim 98 %, në ç'rast janë izoluar 0.83 mmol amidë për gram.

Bazuar në matjet tona, funksionimi i materialit N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester me poliHIPE(DVB-VBC) të tërthortë vërejmë se me rritjen e raportit ekuimolar dhe kohës së refluktimit është rritur shkalla e funksionalizimit nga 70 % deri në 98%. Në këtë rast është bërë reduktimi i grupeve klormetile nga 0.502 mmol/g në 0.451 mmol/g.

4.4. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze monolitike poliHIPE(DVB-VBC)

Adsorbimi përkufizohet si sasia e gazit që mbahet nga trupi i ngurtë (adsorbenti), për një temperaturë dhe presion të dhënë. Kjo sasi është proporcionale me sipërfaqen kontaktuese të tij dhe jo me vëllimin. Kështu pra në temperaturë konstante egziston një relacion i caktuar midis sasisë së gazit të adsorbuar në njësinë e masës (sipërfaqes) të adsorbentit dhe shtypjes së gazit në ekuilibër të sistemit, apo përqëndrimit të gazit, që paraqet izotermën e adsorbimit.

Lloji i izotermës dhe modeli i histerezës na jep një informacion të vlefshëm mbi llojin e poreve të pranishme në adsorbent. Në grafik paraqitet sasia e adsorbentit të adsorbuar në funksion të presionit ose përqëndrimit në temperaturë konstante. Sasia e azotit të adsorbuar në çdo presion (dhe temperaturë) paraqitet me anën e një izoterme adsorbimi.

Adsorbimi në trupa poroz varet shumë nga struktura e trupit, poroziteti dhe përmasat e poreve të tij. Në presione të ulta bëhet adsorbimi i azotit në sipërfaqen e mostrës ose në pore me dimesione të vogla (mikropore). Me rritjen e presionit, kemi rritje të mbulimit të molekulave të adsorbuar duke formuar kështu një monoshtrësë. Rritja e mëtejshme e presionit sjell fillimin e mbulimit në shumë shtresa, të cilat shkaktojnë mbulimin e plotë të mostrës, ku poret mbushen me lëng. Pas kësaj sasia e gazi të adsorbuar zvogëlohet gradualisht duke avulluar gazin e kondensuar nga sistemi. Sasia e azotit të adsorbuar mbi sipërfaqen e ngurtë është matur në presione të veçanta në lidhje me presionin relativ P/P_0 të rendit 0.005-0.970 cm^3g^{-1} në temperaturë konstante.

Në grafikun 3.1 janë paraqitur izotermat e adsorbim-desorbim të azotit në 77 K të matura, në rastin e mostrës M_1 , M_2 , M_3 , nuk shfaqet prania e histerezës. Në këtë rast janë prezente poret me trashësi nga 0.33-0.438 nm, por nuk janë të pranishme mikroporet.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_1 është 3.902 m^2/g , desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_1 është 3.9582 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit në një pikë të vetme është më pak se 59.9556 nm në $p/p^\circ = 0.966666390: 0.005149 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_2 është 5.090 m^2/g , desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_2 është 5.3193 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme është më pak se 62.9182 nm në $p/p^\circ = 0.968275006: 0.007355 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3 është 7.631 m^2/g , desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3 është 7.6419 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme është më pak se 67.4726 nm gjerësi në $p/p^\circ = 0.970467807: 0.011182 \text{ cm}^3/\text{g}$.

4.4.1. Përcaktimi i sipërfaqes specifike e grimcave poroze monolit poliHIPE(DVB-VBC)

Sipërfaqja specifike për çdo mostër është përcaktuar me anë të ekuacionit BET, grafiku 3.6. Me rritjen e raportit të inicuesit të tërthorët, vërehet një rritje të sipërfaqes specifike (Tabela 6.1). Për mostrën e polihipeve (M_1) sipërfaqja specifike është ($3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), për (M_2) sipërfaqja specifike është ($4.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), (M_3) tregon rritje të sipërfaqes specifike në vlerë ($7.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Materiali rezultues tregon densitet të ulët të paketimit, për arsye të përmbajtjes së zgavrave që mbajnë larg zinxhirët polimer, dhe nga fakti se sipërfaqja specifike tregon një rritje graduale.

4.4.2. Përcaktimi i madhësisë së poreve të e grimcave poroze monolit poliHIPE(DVB-VBC)

Desorbimi mesatar i poreve për mostrën M_1 është (4V/A nga BET) është 5.58023 nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) është 6.2726 nm; Mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 6.2754 nm. Desorbimi mesatar i poreve për mostren M_2 (4V/A nga BET) është 6.19347 nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) është 6.9774 nm; Mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 6.7502 nm. Desorbimi mesatar i poreve për mostren M_3 është (4V/A nga BET) është 6.27586 nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) është 6.7555 nm ndërsa mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 6.7961 nm, grafiku 3.11.

Bazur në izotermat e adsorbim-desorbim të azotit të mostrave të monolitit poliHipe me porozimetrinë me gaz, janë prezente poret me trashësi nga 0.33-0.438 nm.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_1 , M_2 , M_3 vërehet një rritje nga (3.902 - 7.631) m^2g^{-1} . Desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrat tona është (3.9582-7.6419) m^2g^{-1} . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për tri mostrat rritet nga (59.9556 - 67.4726) nm.

Nuk janë të pranishme mikroporet, të cilat më pas vijojnë një rritje graduale duke tentuar drejt zvogëlimit të shtresës së njëtrajtshme mbi sipërfaqe, gjë që vrojtohet nëpërmjet rritjes signifikante të sipërfaqes specifike, me rritjen e raportit të inicuesit të tërthorët.

Për mostrat e poliHipeve sipërfaqja specifike është nga (3.6-7.1) m^2g^{-1} . Materiali rezultues tregon dendësi të ulët të paketimit, për arsye të përmbajtjes së zgavrave që mbajnë larg zinxhirët polimer, dhe sipërfaqe specifike me një rritje graduale.

Shkalla e ulët e ndërlihdhjes në këto prokursorë për shkak të efekteve sterike, rezulton në produktin makroporoz. Desorbimi mesatar i poreve për mostrat (4V/A nga BET) është (5.58023-6.27586) nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) është (6.2726-6.7555) nm, dhe mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është (6.2754-6.7961) nm.

4.4.3. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze monolit poliHipe me tris(2-aminoetil)aminë

Sasia e azotit të adsorbuar mbi sipërfaqen e ngurtë është matur në presione të veçanta në lidhje me presionin relativ P/P_0 të rendit 0.010-0.966 cm^3g^{-1} në temperaturë konstante. Në grafikun 3.3.

janë paraqitur izotermet e adsorbim-desorbim në rastin e mostrës M_3T_1 , M_3T_2 , M_3T_2 , M_3T_3 , M_3T_4 ku vërehet se nuk shfaqet prania e histerezës, janë prezente poret me trashësi nga 0.341-0.439 nm, por nuk janë të pranishme mikroporet.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_1 është: 4.675 m²/g, desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_1 është 1.8917 m²/g. Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3T_1 është më pak se 58.8288 nm në $p/p^\circ = 0.966011259$: 0.010291 cm³/g.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_2 është 1.725 m²/g, desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_2 është 1.4616 m²/g. Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3T_2 është më pak se 58.7742 nm në $p/p^\circ = 0.965978881$: 0.009119 cm³/g.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_3 është 5.087 m²/g, desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_3 është 2.9513 m²/g. Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3T_3 është më pak se 58.8730 nm në $p/p^\circ = 0.966037430$: 0.010867 cm³/g.

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_4 është 6.257 m²/g, desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_3T_4 është 3.7819 m²/g. Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3T_4 është më pak se 59.9269 nm në $p/p^\circ = 0.966650035$: 0.011400 cm³/g.

4.4.4. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze monolit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

Për mostrën (T_1M_3) sipërfaqja specifike është (8.26 m²g⁻¹), për (T_2M_3) sipërfaqja specifike është (8.28 m²g⁻¹), për (T_3M_3) sipërfaqja specifike është (8.57 m²g⁻¹), për mostrën (T_4M_3) sipërfaqja specifike është (8.84 m²g⁻¹) grafiku 3.8. Tek këto sintheza vërehet një rritje graduale e porozitetit, duke tentuar drejt një shtrese të njëtrajshme ku zgavrat e formuara fillojnë të mbushen më kristale të vegjël.

4.4.5. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze monolit poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrën M_3T_1 është (4V/A nga BET) është 4.97789 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 10.6374 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 22.2104 nm. Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrën M_3T_2 është (4V/A nga BET) është 4.40295 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 22.5554 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 25.3431 nm. Desorbimi i poreve me madhësi mesatar për mostrën M_3T_3 (4V/A nga BET) është 5.06703 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 10.3246 nm; Desorbimi mesatar i poreve për mostrën (4V/A): 15.4855 nm; Desorbimi mesatar i poreve për mostren M_3T_4 (4V/A nga BET) është 5.15799 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/ A) është 8.9413 nm; Desorbimi mesatar i poreve (4V/A) është 12.8214 nm, grafiku 3.13.

Polimerët monolitik më pore të ndërlidhura mund të përdoren si material mbështetës për sistemet në rrjedhje. Problem i një sistemi rrjedhës, procesi i difuzionit përmes grimcës është

shkalla më e ngadaltë e transferit të masës se konveksioni. Kështu poret e mëdha në monolitë PoliHIPE bëjnë një presion kthim mbrapa në rrjedhje duke përfituar materialin rezultues me masë specifike të ulët zakonisht $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Izotermat e adsorbim-desorbimit të azotit të mostrave të monolitit poliHipe me tris(2-aminoetil)aminë të fituara me porozimetritë me gaz, tregojnë se janë presente poret me trashësi nga 0.341-0.439 nm por nuk janë të pranishme mikroporet. Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3T_1 , M_3T_2 , M_3T_3 , M_3T_4 është nga (4.675-6.257) m^2g^{-1} , ndërsa desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrat është nga (1.8917-3.7819) m^2g^{-1} .

Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit në një pikë të vetme për mostrat është nga (58.8288-59.9269) nm. Për mostrat tona sipërfaqja specifike është nga (8.26-8.84) m^2g^{-1} . Tek këto sinteza vërehet një rritje graduale e porozitetit, duke tentuar drejt një shtrese të njëtrajshme prej nga zgavrat e formuara fillojnë dhe mbushen më kristale të vegjël.

Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostra është (4V/A nga BET) është nga (4.97789-5.15799) nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është nga (10.6374-8.9413) nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është (22.2104-12.8214) nm.

4.4.6. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave tërthore poliHIPE(DVB-VBC)

Materialet me lidhje tërthore janë shumë poroze, grafiku 3.2. për mostrat M_1HC , M_2HC , M_3HC . Në rastin tonë në presione të ulta kemi adsorbimin e azotit në sipërfaqen e mostrës, me ç'rast paraqiten pore me dimensione të vogla (mikropore). Me rritjen e presionit të gazit në vlerat e presionit relativ P/P_0 në zonë 0.164-0.970 cm^3g^{-1} kemi adsorbimin e gazit në shtresën e dytë dhe të tretë ku zhvillohet kondesimi kapilar, i cili ndodh në mikropore. Vëllimi i mikroporeve sillet nga 0.069-0.088 cm^3g^{-1} , ndërsa zona e mikroporeve nga 153.66-194.01 m^2g^{-1} .

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_1HC është: 88.908 m^2/g , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_1HC është 55.3747 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit në një pikë të vetme për M_1HC është më pak se 57.6236 nm në $p/p^\circ = 0.965281660$: 0.164366 cm^3/g . Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_2HC është 111.738 m^2/g , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_2HC është 72.1815 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit në një pikë të vetme për M_2HC është më pak se 61.6601 nm at $p/p^\circ = 0.967611127$: 0.185012 cm^3/g . Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HC është 169.605 m^2/g , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HC është 132.0533 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit për M_3HC në një pikë të vetme është më pak se 61.5876 nm at $p/p^\circ = 0.967572027$: 0.263137 cm^3/g .

4.4.7. Përcaktimi i sipërfaqes specifike të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC)

Desorbimi I poreve me madhësi mesatare për mostren M_1HC është (4V/A nga BET) është 2.24381 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.3637 nm; Mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 2.5057 nm. Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostren M_2HC (4V/A nga BET) është 2.37263 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.5177 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 3.1045 nm. Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostren M_3HC është (4V/A nga BET) është 2.32991 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.3024 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 3.1045 nm, grafiku 3.12.

Bazur në izotermat e adsorbim-desorbim të azotit të mostrave të poliHIPE-ve tërthore e cila konsiston në matjen e mikroporeve (përcakton nanoporet), u vërtetua eksperimentalisht që kondensimi kapilar ndodh për presion $P < 0.97P_0$. Krahasuar me sipërfaqet e sheshta, mikro dhe makro poret tregojnë një adsorbim të konsiderueshëm. Përshtatshmëria e reaksionit të degëzimit vërehet me rritje të hovshme të sipërfaqes specifike në të tri rastet, ku materiali rezultues tregon shkallë të lartë të ndërlidhjeve, dënsitet të ulët të paketimit. Acidet e Leëis-it ndikojnë në zonat me energji maksimale siç janë poret duke mundësuar rritjen e krijimit të porozitetit. Për mostrën (M_1HC) sipërfaqja specifike është ($293.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), për (M_2HC) sipërfaqja specifike është ($311.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ndërsa (M_3HC) sipërfaqja specifike është ($451.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) tabela 3.4.

Materialet me lidhje tërthore janë shumë poroze. Në rastin tonë në presione të ulta ku kemi adsorbimin e azotit në sipërfaqen e mostrës paraqiten pore me dimensione të vogla (mikropore). Me rritjen e presionit të gazit në vlerat e presionit relativ P/P_0 në zonë $0.164-0.970 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bëhet adsorbimi i gazit në shtresën e dytë dhe të tretë ku kemi kondensimin kapilar i cili ndodh në mikropore. Vëllimi i mikroporeve sillet nga $0.069-0.088 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, ndërsa zona e mikroporeve nga $153.66-194.01 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_1HC , M_2HC , M_3HC është nga ($88.908-169.605$) m^2g^{-1} . Desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostra sillet nga ($55.3747-132.0533$) m^2g^{-1} . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme është nga ($57.6236-61.5876$) nm. Për mostrat tona sipërfaqja specifike është nga ($293.0-451.7$) m^2g^{-1} .

Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për këto mostra është (4V/A nga BET) është (2.24381-2.32991) nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është (3.3637-3.3024) nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është (2.5057-3.1045) nm.

4.4.8. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze tërthore poliHIPE (DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

Materialet e tërthorëta të funksionalizuara tregojnë struktura poroze. Në rastin tone, grafiku 3.4. në presione të ulta zhvillohet adsorbimi i azotit në sipërfaqen e mostrës, respektivisht paraqiten pore me dimensione të vogla (mikropore). Me rritjen e presionit të gazit në vlerat e presionit relativ P/P_0 në zonë $0.966-0.178 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bëhet adsorbimi i gazit në shtresën e dytë dhe të tretë ku zhvillohet kondensimi kapilar, që ndodh në mikropore. Vëllimi i mikroporeve sillet nga $0.071-0.080 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, ndërsa zona e mikroporeve nga $154.5-175.73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_1 është $96.069 \text{ m}^2/\text{g}$, desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_1 është $67.6506 \text{ m}^2/\text{g}$. Vëllimi i

përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3HCT_1 është më pak se 58.7899 nm në $p/p^\circ = 0.965988155: 0.178164 \text{ cm}^3/\text{g}$

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_2 është $102.836 \text{ m}^2/\text{g}$, desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_2 është $62.7603 \text{ m}^2/\text{g}$. Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3HCT_2 është më pak se 59.0164 nm në $p/p^\circ = 0.966122102: 0.182414 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_2HCT_3 është $90.887 \text{ m}^2/\text{g}$, desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_3 është $56.1653 \text{ m}^2/\text{g}$. Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit në një pikë të vetme për M_3HCT_3 është më pak se 58.6072 nm në $p/p^\circ = 0.965879384: 0.192875 \text{ cm}^3/\text{g}$

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_4 është $133.430 \text{ m}^2/\text{g}$, desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_4 është $101.8532 \text{ m}^2/\text{g}$. Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_3HCT_4 është më pak se 59.5841 nm në $p/p^\circ = 0.966453214: 0.229565 \text{ cm}^3/\text{g}$.

4.4.9. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë

Për mostrën (M_3HCT_1) sipërfaqja specifike është ($307.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), për (M_3HCT_2) sipërfaqja specifike është ($319.18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), Për mostrën (M_3HCT_3) sipërfaqja specifike është ($352.96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ndërsa për (M_3HCT_4) sipërfaqja specifike është ($404.51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), grafiku 3.9. Lidhjet tërthore të krijuara ndikojnë në zonat me energji maksimale siç janë poret duke mundësuar rritjen e krijimit të porozitetit.

4.4.10. Përcaktimi i madhësisë së poreve të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) tris(2-aminoetil)aminë

Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrën M_3HCT_1 (4V/A nga BET) është 2.32058 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.6062 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 3.0379 nm. Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrën M_3HCT_2 (4V/A nga BET) është 2.28601 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.5087 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 3.0236 nm. Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrën M_3HCT_3 (4V / A nga BET) është 2.18574 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.5335 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 3.0556 nm; Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrën M_3HCT_4 është (4V/A nga BET) është 2.27005 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është 3.3448 nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është 2.8833 nm, grafiku 3.14.

Izotermat e adsorbim-desorbim i N_2 mbi sipërfaqen e grimcave poroze poli HC(DVB-VBC) me tris(2-aminoetil)aminë tregojnë se në sipërfaqen e mostrës paraqiten mikroporet. Me rritjen e presionit të gazit në vlerat e presionit relativ P/P_0 në zonë 0.966-0.178 cm^3g^{-1} bëhet adsorbimi i gazit në shtresën e dytë dhe të tretë ku zhvillohet kondesimi kapilar, i cili ndodh në mikropore. Vëllimi i mikroporeve sillet nga 0,071-0.080 cm^3g^{-1} , ndërsa zona e mikroporeve nga 154.5-175.73 m^2g^{-1} .

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën M_3HCT_1 , M_3HCT_2 , M_3HCT_3 , M_3HCT_4 është (96.069-133.430) m^2g^{-1} , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrat është

(67.6506-101.8532) m^2g^{-1} . Vëllimit të përgjithshëm në një pikë të vetme është (58.7899-59.5841)nm.

Për këto mostra sipërfaqja specifike është rritur nga (307.0-404.51 m^2g^{-1}). Lidhjet tërthore të krijuara kanë ndikuar në zonat me energji maksimale siç janë poret duke mundësuar rritjen e krijimit të porozitetit.

Desorbimi i poreve me madhësi mesatare për mostrat (4V/A nga BET) është (2.32058-2.27005) nm; Adsorbimi i poreve me madhësi mesatare BJH (4V/A) është (3.6062-3.3448) nm, desorbimi i poreve me madhësi mesatare (4V/A) është (3.0379-2.8833) nm.

4.4.11. Adsorbim-desorbimi i azotit mbi sipërfaqen e grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester

Materialet e tërthorëta të funksionalizuara për mostrat: $M_1\text{HCP}_1$, $M_2\text{HCP}_2$, $M_3\text{HCP}_3$, me rritjen e presionit të gazit në vlerat e presionit relativ P/P_0 në zonë 0.966-0.150 cm^3g^{-1} bëhet adsorbimi i gazit në shtresën e dytë dhe të tretë ku zhvillohet kondesimi kapilar, që ndodh në mikropore. Vëllimi i mikroporeve sillet nga 0,041-0.074 cm^3g^{-1} , ndërsa zona e mikroporeve nga 93.77-163.088 m^2g^{-1} .

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_1\text{HCP}_1$ është 86.040 m^2/g , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_1\text{HCP}_1$ është 48.5899 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për $M_1\text{HCP}_1$ është më pak se 58.3967 nm në $p/p^\circ = 0.965753188: 0.150315 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_2\text{HCP}_2$ është 88.361 m^2/g , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_2\text{HCP}_2$ është 47.2088 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm i desorbimit në një pikë të vetme për $M_2\text{HCP}_2$ është më pak se 60.7528 nm në $p/p^\circ = 0.967114976: 0.159916 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_3\text{HCP}_3$ është 128.181 m^2/g , desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_3\text{HCP}_3$ është 90.5467 m^2/g . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për $M_3\text{HCP}_3$ është më pak se 60.3765 nm në $p/p^\circ = 0.966904711: 0.215526 \text{ cm}^3/\text{g}$

4.4.12. Përcaktimi i sipërfaqes specifike i grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester

Për mostrën ($M_3\text{HCP}_1$) sipërfaqja specifike është (247.5 m^2g^{-1}), për ($M_3\text{HCP}_2$) sipërfaqja specifike është (274.6 m^2g^{-1}), ndërsa për ($M_3\text{HCP}_3$) sipërfaqja specifike është (383.4 m^2g^{-1}), grafiku 3.10. Lidhjet tërthore të krijuara ndikojnë në zonat me energji maksimale siç janë poret, duke mundësuar rritjen e krijimit të porozitetit.

4.4.13. Përcaktimi i madhësisë së poreve të grimcave poroze tërthore poliHIPE(DVB-VBC) me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester

Desorbimi mesatar i poreve për mostren M_1HCP_1 (4V/A nga BET) është 2.42864 nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) është 3.8312 nm; Mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 3.0155 nm. Desorbimi mesatar i poreve për mostren M_2HCP_2 (4V/A nga BET) është 2.32912 nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) është 3.6798 nm; Mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 3.3026 nm. Desorbimi mesatar i poreve për mostren M_3HCP_3 (4V/A nga BET) është 2.24815nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V / A) është 3.2589 nm, ndërsa mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është 2.8024 nm, grafiku 3.15.

Materialet e tërthorëta të funksionalizuara me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester tregojnë struktura poroze. Në rastin tonë në presione të ulta kemi adsorbimin e azotit në sipërfaqen e mostrës, ku paraqiten pore me dimensione të vogla (mikropore). Me rritjen e presionit të gazit në vlerat e presionit relativ P/P_0 në zonë 0.966-0.150 cm^3g^{-1} kemi adsorbimin e gazit në shtresën e dytë dhe të tretë ku zhvillohet kondesimi kapilar, i cili ndodh në mikropore. Nga matjet rezulton se vëllimi i mikroporeve sillet nga 0,041-0.074 cm^3g^{-1} , ndërsa zona e mikroporeve nga 93.77-163.088 m^2g^{-1} .

Adsorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrën M_1HCP_1 , M_2HCP_2 , M_2HCP_3 është (86.040-128.181) m^2g^{-1} , desorbimi komulativ i zonës sipërfaqësore të poreve për mostrat është (48.5899-90.5467) m^2g^{-1} . Vëllimi i përgjithshëm të desorbimit në një pikë të vetme për M_1HCP_1 është më pak se (58.3967-60.3765) nm. Për mostrat sipërfaqja specifike është rritur nga (247.5-383.4) m^2g^{-1} . Lidhjet tërthore të krijuara ndikojnë në zonat me energji maksimale siç janë poret duke mundur rritjen krijimit të porozitetit.

Desorbimi mesatar i poreve për mostrat (4V/A nga BET) është nga (2.42864-2.24815) nm; Mesatarja e adsorbimit të poreve BJH (4V/A) për mostrat është nga (3.8312-3.2589) nm; Mesatarja e desorbimit të poreve (4V/A) është (3.0155-2.8024) nm.

Nga këto të dhëna rezulton se rënia e lehtë e porozitetit të mostrat e funksionalizuara ndodh për arsye të mbushjes së poreve më grupe aktive në shtresat e mëposhtme (të dytë dhe të tretë). Rol luajnë edhe tretësat e përdorur , pasi që tek tris(2-aminoetil)amin tretës është përdorur DMF i cili ka veti të fuqishme solvatuese dhe stabilitet kimik më të lartë se në rastin me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester që është përdorur THF.

5.1. Analiza e e strukturës dhe morfologjisë së poliHIPE-ve me anë të mikroskopisë elektronike

Me anë të mikroskopisë elektronike janë analizuar mostrat poroze monolitike, duke na dhënë informacion mbi morfologjinë dhe strukturën e poliHIPE-ve.

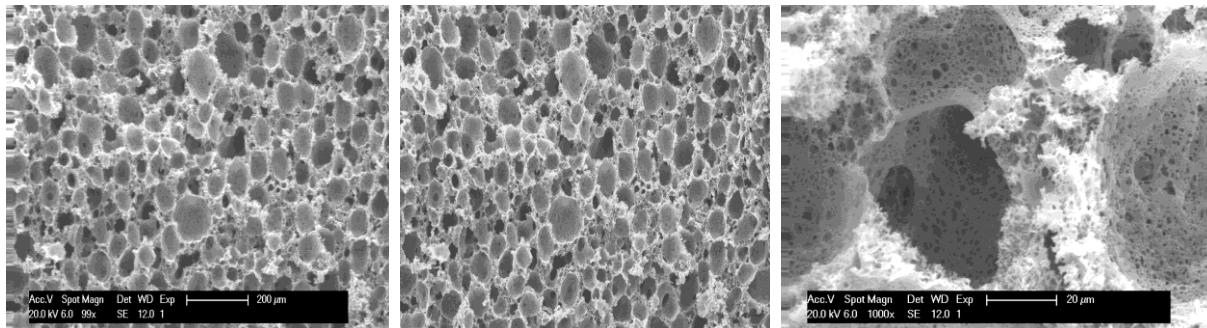
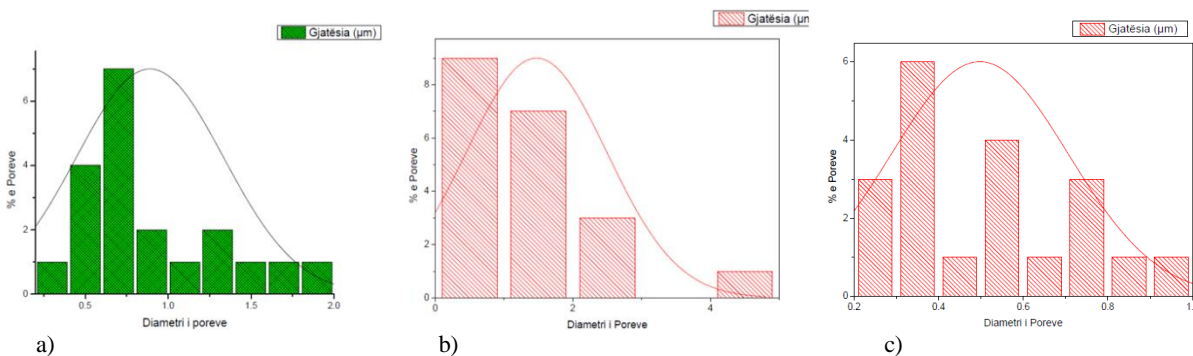


Figura 5.1. Pamjet e përfuara nga mikroskopia elektronike të mostrave monolitike M_1 .



Grafiku 5.1. Histogramet për mostrat poroze monolitike M_1 .

Në histogramin: a) madhësia e poreve është ($0.31 \mu\text{m} - 1.93 \mu\text{m}$), mesatarja e poreve prej $0.89 \mu\text{m}$; b) madhësia e poreve është ($0.22 \mu\text{m} - 0.96 \mu\text{m}$), mesatarja e poreve prej $0.474 \mu\text{m}$;

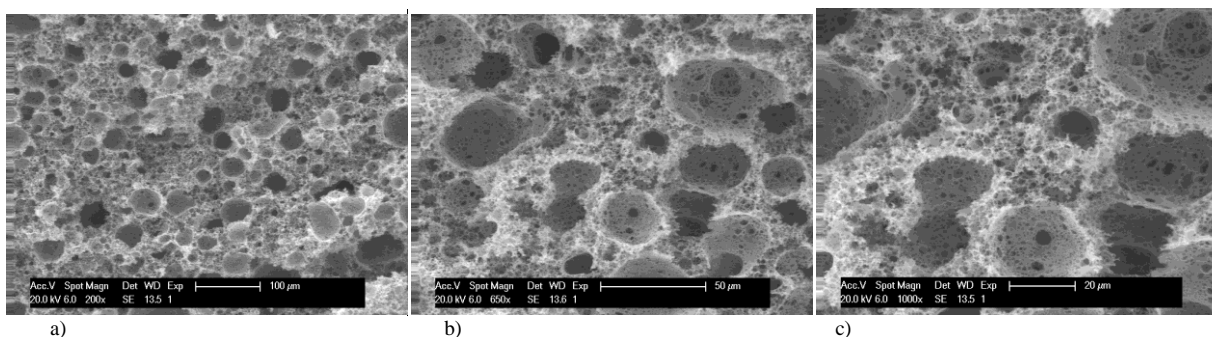
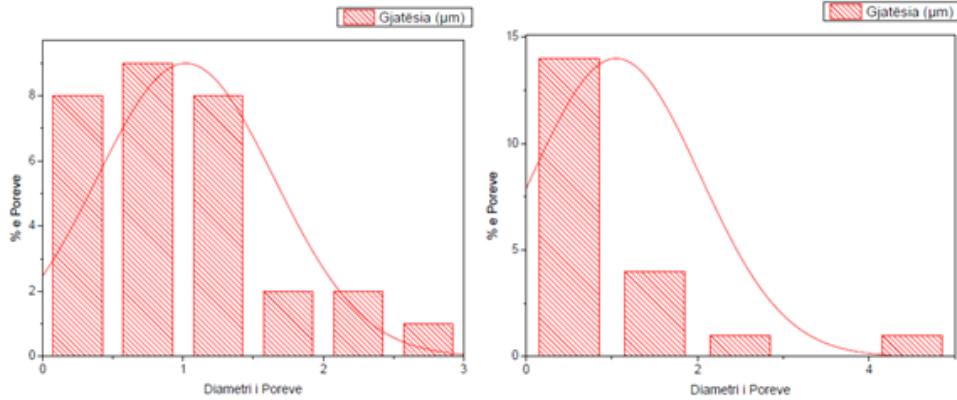
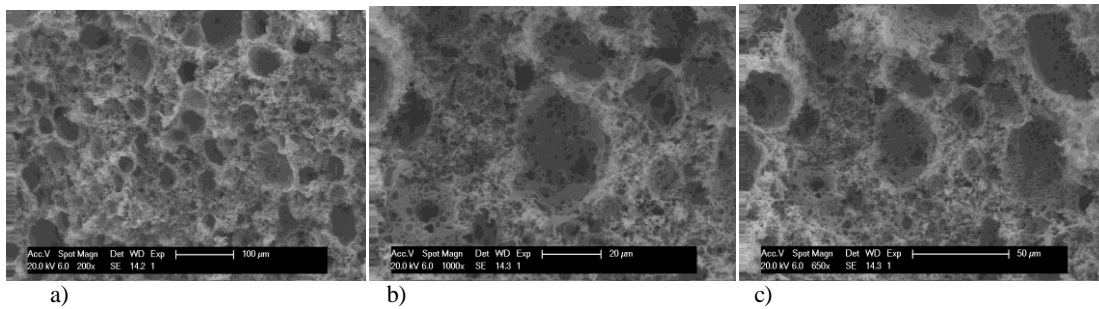


Figura 5.2. Pamjet e përfuara nga mikroskopia elektronike të mostrave monolitike M_2 .

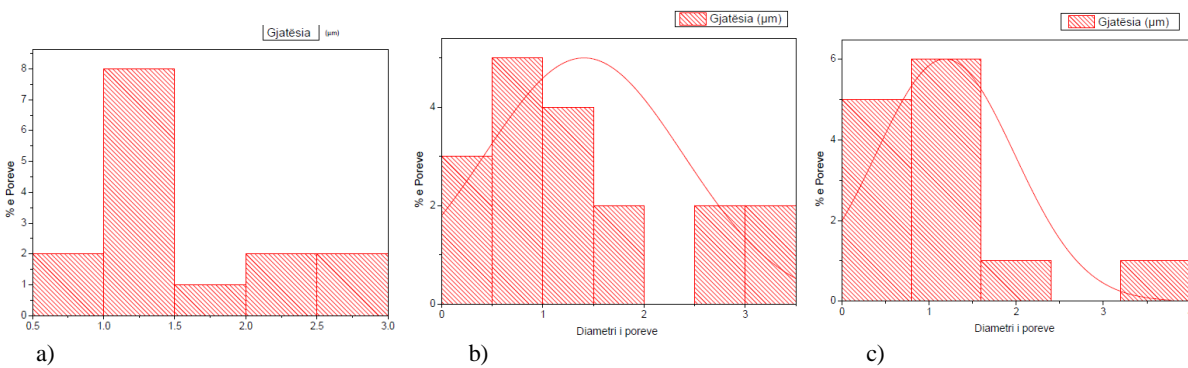


a) b)
Grafiku 5.2. Histogramet për mostrat poroze monolitike M₃.

Në histogramin: a) madhësia e poreve të fituara është (0.149 – 2.63 μ m), mesatarja e poreve është 1.018 μ m; b) a) madhësia e poreve (0.149 – 4.33 μ m) mesatarja e poreve është 1.050 μ m.



a) b) c)
Figura 5.3. Pamjet e përftuara nga mikroskopia elektronike të mostrave monolitike M₃.



a) b) c)
Grafiku 5.3. Histogramet për mostrat poroze monolitike M₃.

Në histogramin a) madhësia e poreve të fituara është (0.63 – 2.89 μ m) me mesatër të poreve prej 1.53 μ m; b) a) madhësia e poreve të fituara është (0.361 μ m – 3.37 μ m) me mesatere të poreve prej 1.407 μ m. c) madhësia e poreve të fituara është (0.34 μ m – 3.25 μ m) me mesatere të poreve prej 1.18 μ m.

6. PËRFUNDIMET

Polimerët sintetikë janë përfunduar duke shfrytëzuar reaksionet kimike që përfshijnë grupet funksionore të komponimeve organike.

Ko-polimerizimi i monomerit (VBC) dhe lidhësit të tërthortë (DVB), është realizuar me anë të polimerizimit emulsiv (fazës intensive të brendshme emulzive (HIPE-t), përmes zhvendosjes nukleofilike në materialin poliHIPE, që janë përdorur si prokursor për reagjentë dhe katalizatorë. Nga hulumtimet tona është vërtetuar se sa më i madh të jetë numri i grupeve aktive në poliHIPE e fituara gjatë punës sonë laboratorike, aq më i madh do të jetë kapaciteti i tij.

Në bazë të rezultateve të hulumtimit tonë, u konstatua se:

- Analizat e rezultateve potenciometrike të përqëndrimit të joneve (Cl⁻), tregojnë se është arritur një reduktim i përgjithshëm me rritjen e përqëndrimit të inicuesit DVB dhe kohës së refluktimit.
- Analiza e rezultateve potenciometrike ka treguar ulje të përqëndrimit të joneve (Cl⁻). Sasia e klorit pwr mostrat M₁ ishte 14.56 %, për M₂ ishte 14.4 %, për M₃ ishte 14.18 %.
- Sintezat tona degëzuese të tërthortë kanë treguar ulje të përqëndrimit (Cl⁻), kështu sasia e klorit M₁HC ishte 4.1 %. M₂HC është 3.9 %. M₃HC është 3.69 %.
- Në poliHipe monolit trisaminë M₃T₁ sasia e pranishme e klorit ishte 6.36 %, M₃T₂ ishte 2.65 %, M₃T₃ ishte 1.59 %, M₃T₄ ishte 0.65 %.
- Raporti i joneve (Cl⁻) në (%), në poliHIPET monolitike të sintetizuara është zvogëluar me rritjen e kohës së refluktimit nga 6.36 - 0.65 % që nënkupton largimin e klorit nga lidhja vinilike, duke rritur shkallën e funksionimit, formimit të lidhjeve të reja në rastin tonë me grupe amine.
- Gjatë sintezave PoliHipe tërthore me tris amine është përcaktuar sasia e klorit në përqindje. Për mostrën M₃HCT₁ sasia e klorit është 1.95 %. M₃HCT₂ është 1.41 %. M₃HCT₃ është 1.07 %, M₃HCT₄ është 0.66 %.
- Raporti i joneve (Cl⁻) në (%), në poliHIPET tërthore me zhvillimin e reaksionit të Friedel-Crafts tregojnë se është rritur shkalla e veprimit me grupe vinilike duke na dhënë mundësin e funksionimit me raport më të lartë. Raporti i klorit në (%), në poliHIPET tërthore është zvogëluar me rritjen e kohës së refluktimit nga 1.95- 0.66 %,
- Për mostrën M₁HCP₁ raporti i klorit në (%), ishte 1.78 %. Për mostrën M₂HCP₂ është 1.72 %, dhe për mostrën M₃HCP₃ është 1.6 %.
- Raporti i joneve (Cl⁻) në (%), në poliHIPET tërthore me immobilizimin me N-Boc-trans-4-hidroksi-L-prolinë metil ester është zvogëluar me rritjen e kohës së refluktimit nga 1.78 – 1.6 %, që nënkupton largimin e klorit nga lidhja vinilike, duke rritur shkallën e funksionalizimit formimit të lidhjeve të reja (në rastin tonë me grupeve acidike dhe amidike).

- Për mostrën M_1 sipërfaqja specifike ishte $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, M_2 ishte në vlerë $4.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, M_3 ishte $7.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostra vërehet një rritje nga $(3.902 - 7.631) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrat tona ishte $(3.9582-7.6419) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Përshtatshmëria e reaksioneve të degëzimit në mënyrë të kontrolluar ka treguar rritje të sipërfaqes aktive. Për mostrën $M_1\text{HC}$ sipërfaqja specifike ishte $293.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $M_2\text{HC}$ ishte në vlerë $311.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $M_3\text{HC}$ ishte $451.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Në bazë të këtyre të dhënave është vërtetuar se është fituar produkt me funksionim prej 87.21 %. Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostra ishte nga $(88.908-169.605) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostra sillet nga $(55.3747-132.0533) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Për mostrat monolitike pa praninë e reaksioneve degëzuesë, sipërfaqja aktive ka treguar një rritje signifikante me rritje e raportit të grupeve NH/NH_2 si dhe kohës së refluksit, kështu për mostrën M_3T_1 sipërfaqja specifike ishte $8.26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, M_3T_2 ishte në vlerë $8.28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, M_3T_3 ishte $8.57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Për mostrën M_3T_4 sipërfaqja specifike ishte $8.84 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Në komponimin M_3T_1 janë izoluar 0.12 mmol grupe NH/NH_2 për gram, me rendiment 24 % .
- Për mostrat në të cilat janë zhvilluar reaksioneve degëzuesë, sipërfaqja aktive ka treguar rritje me rritjen e raportit të grupeve NH/NH_2 si dhe kohës së refluktimit. Për mostrën $M_3\text{HCT}_1$ sipërfaqja specifike ishte $307.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, për $M_2\text{HCT}_2$ ishte në vlerë $319.18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, për $M_3\text{HCT}_3$ ishte $352.96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ndërsa për mostrën $M_3\text{HCT}_4$ sipërfaqja specifike ishte $404.51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostra është $(96.069-133.430) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrat është $(67.6506-101.8532) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Për mostrën $M_3\text{HCP}_1$ sipërfaqja specifike është $247 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $M_3\text{HCP}_2$ është në vlerë $274.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. $M_3\text{HCP}_3$ është $383.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Adsorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrën $M_1\text{HCP}_1$, $M_2\text{HCP}_2$, $M_2\text{HCP}_3$ është $(86.040-128.181) \text{ m}^2/\text{g}$, desorbimi komulativ i sipërfaqes së poreve për mostrat është $(48.5899-90.5467) \text{ m}^2/\text{g}$.
- Suksesi i reaksionit të kopolimerizimit rezulton nga paraqitja e pikut të lidhjes C-Cl në regjionin prej $(1264-680 \text{ cm}^{-1})$ më intenziv dhe krahasues, në mostra M_1 , M_2 , M_3 intenziteti i pikeve ka shënuar rënie me rritjen e sasisë së monomerit të tërthortë DVB.
- Piku për lidhjen $=\text{C}-\text{Cl}$ është zvogëluar nga $M_1\text{HC}$, $M_2\text{HC}$, $M_3\text{HC}$ me rritjen e masës së DVB, ndërsa sinjali i vibracioneve $=\text{C}-\text{Cl}$ bending në regjionin 680 do të zhduket tërësisht, që tregon edhe suksesin e reaksionit të kopolimerizimit gjë që vërtetohet edhe me metoda tjera. Për mostrat, intensiteti i pikut të parë në shkallë 3020 cm^{-1} që rrjedh nga vibracioni streçing i lidhjes vinilike ($=\text{C}-\text{H}$), është zvogëluar me rritjen e kohës së refluktimit në prani të tris(2-aminoetil)aminës. Nga Spektrat IK tris(2-aminoetil)aminës vërehet absorbim të dyfishtë të vibracioneve bending në 1580 cm^{-1} dhe 1630 cm^{-1} për ν (N-H) dhe vibracioneve streçing në 1020 cm^{-1} (C-N).
- Intensiteti i sinjaleve në regjionin 2922 dhe 2854 cm^{-1} të shoqëruara nga absorbimet alifatike C-H të vibracioneve streçing (lidhjet ndaj karboneve sp^3 C-H), janë rritur me rritjen e kohës së refluktimit. Nga Spektrat IK Tris amina tregon absorbim të dyfishtë të përthithjes në 1580 cm^{-1} dhe 1630 cm^{-1} për ν (N-H) lëkundësuese të vibracioneve dhe adsorbimin streçing në 1020 cm^{-1} (C-N).

- Nga Spektrat IK vërehet prania e grupeve hidroksile, të cilat shfaqin shirit të absorbimit për grupin hidroksil, në një regjion të gjerë nga 3500-3000 cm^{-1} . Vibracionet streçing të grupit C=O paraqiten në regjionin 1734 cm^{-1} . Grupi C-O-C ka treguar absorbim në regjionin 1224 cm^{-1} dhe 1199 cm^{-1} . Lidhja amidike është paraqitur në regjionin 1654 cm^{-1} .
- Nga pamjet e përfuara nga mikroskopia elektronike për materialet poliHIPE dallohet qartë struktura dhe morfologjia e sipërfaqes. Vihet re formimi i poreve të depozituara qoftë në sipërfaqen e tyre. Kjo sjell dhe rritje të porozitetit dhe sipërfaqes specifike, nga shtresa uniforme.

Rekomandimet

1. Përcaktimi i aktivitetit katalitik të sintezave të fituara me metoda fiziko-kimike, në zhvillimi e reaksioneve të ndyshme organike.
2. Analiza difraktometrike me rreze X. Përcaktimi i ndryshimit strukturor, krahasimi i difraktogramave të mostrave tona.

7. REFERENCAT:

1. John E. McMurry/Cornell University, Organic chemistry, © 2012 ISBN 9780840054449 Edition 8 1376 Pages; Të përkthyer, përshtatur në gjuhën shqipe nga: Prof. Dr. Kozeta Vaso, Prof. Dr. Elda Marku, Prof. Dr. Sokol Abazi, Prof. As. Dritan Topi, Prof. As. Aurel Nuro, DR. Alma EMIRI, Jan 27, 2011.
2. George Odian, Principles of polymerization Fourth Edition, 2004 New York a John Wiley & Sons, Inc.
3. Robert J. Young and Peter A. Lovell, Introduction to Polymer (Third edition), 2011 CRC Press, London, New York.
4. Chemistry research and applications, polystyrene synthesis, characteristics and applications, Cole Lynwood, Copyright © 2014 by Nova Science Publishers, Inc.
5. Tharwat F. Tadros, Emulsion Science and Technology, # 2009 Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32525-2
6. Abraham Aserin, Multiple Emulsions Technology and Applications, Copyright © 2008 by John Wiley & Sons.
7. Jim Goodwin, Colloids and interfaces with surfactants and polymer; 2003.
8. Krister Holmberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg and Björn Lindman, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.; ISBN: 0-471-49883-1; 2002 John Wiley & Sons, Ltd.
9. Marita Nake, Ilo Memo, Kimia fizike e koloidale, 2002.
10. Q. Li, M. Retsch, J. Wang, W. Knoll, and U. T. Jonas, *Curr. Chem.*, (2009) 287, 135.
11. J. R. Holst and A. I. Cooper, 2010, *Adv. Mater.*, 22.
12. M. Mastalerz, *Angew. 2008 Chem. Int. Ed.*, 47, 445.
13. M. Tsyurupa and V. Davankov, 2006 *React. Funct. Polym.*, 66, 768.
14. S. Kovačić, P. Krajnc, Macroporous monolithic poly(4-vinylbenzyl chloride) columns for organic synthesis facilitation by in situ polymerization of high internal phase emulsions, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 47, (2009), 6726-6734.
15. I. Pulko, P. Krajnc, High internal phase emulsion templating - a path to hierarchically porous functional polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 33, (2012), 1731-1746.

16. M. S. Silverstein, PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers, *Prog. Polym. Sci.* 39, (2014), 199-234.
17. Xinjia Yang , Liangxiao Tan , Lingling Xia , Colin D. Wood , Bien Tan *, Hierarchical Porous Polystyrene Monoliths from PolyHIPE, *Macromol. Rapid Commun.* 2015, 36, 1553–1558
18. Scott D. Kimmins and Neil R. Cameron, Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances, *Adv. Funct. Mater.*, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 21, 2011, 211–225.
19. Irena Pulko, Peter Krajnc, Porous Polymer Monoliths by Emulsion Templating, First published:15 May 2017, doi. 10.1002/0471440264.pst653
20. Tripp, J. A.; Needham, T. P.; Rip, E. M.; Konzman, B. G.; Homnick, P. J., A Continuous-Flow Electrophile Scavenger Prepared by a Simple Grafting Procedure. *React. Funct. Polym.* , 70, 414– 418, DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2010.03.010 (2010).
21. David Philip Day, Nawaf. I. Alsenani, and Abdulrahman Abdullah Alsimaree), Reactivity and Applications of Iodine Monochloride in Synthetic Approaches, *Eur. J. Org. Chem.* 10.1002/ejoc.202100554 <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100554> (2021).
22. Dr. Kevin A. Waibe, Dennis Barther, Triantafillia Malliaridou, Dr. Dafni Moatsou, Prof. Michael A. R. Meier, One-Pot Synthesis of Thiocarbamates; *Eur. J. Org. Chem.*; doi.org/10.1002/ejoc.202100858. (19 August 2021).
23. J.J. Parlow, D.L. Flynn, Solution-phase parallel synthesis of a benzoxazinone library using complementary molecular reactivity and molecular recognition (CMR/R) purification technology, *Tetrahedron*, Volume 54, Issue 16, 16 April 1998, Pages 4013-4031, [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00132-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00132-X) (2018).
24. S. Kim, H. Ko, S. Kim, T. Lee, J. Comb. Chem. Solution-Phase Synthesis of a Library of Biaryl Amides Using Girard's Reagent T as an Acid Chloride Scavenger, *J. Comb. Chem.* , 4, 6, 549–551 Publication Date: September 28, <https://doi.org/10.1021/cc020044z> (2002).
25. P. Krajnc, J.F. Brown, N.R. Cameron, Monolithic Scavenger Resins by Amine Functionalizations of Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-divinylbenzene) PolyHIPE Materials, *Org. Lett.* , 4, 15, 2497–2500 <https://doi.org/10.1021/ol026115k>. 2002

26. M. Kumar Muthayala, A. Kumar, Synthesis of Ionic Liquid-Supported Sulfonyl Azide and Its Application in Diazotransfer Reaction, . *Org. Chem.* 2012, 77, 19, 8787–8791 <https://doi.org/10.1021/jo301529b>. (2012).
27. Muniyappan Rajiv Gandhi,[†] Natrayasamy Viswanathan,[‡] and Sankaran Meenakshi^{*†}, Synthesis and Characterization of a Few Amino-Functionalized Copolymeric Resins and Their Environmental Applications, 2012 American Chemical Society Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 5677–5684, [dx.doi.org/10.1021/ie3000503](https://doi.org/10.1021/ie3000503)
28. R. Kecili, J. Billing, M. Leeman, D. Nivhede, B. Sellergren, A. rees, E. Yilmaz, Sep. Purif. Technol. Fast identification of selective resins for removal of genotoxic aminopyridine impurities via screening of molecularly imprinted polymer libraries, *Journal of Chromatography A*, Volume 1339, 25 April, Pages 65-72, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.073> (2014).
29. Bakai, J.-C. Barbe, V. Moine, M. Birot, H. Deleuze, Efficient preparation, uses, and recycling of a polymer-bound sulfonylhydrazide scavenger, *Tetrahedron*, Volume 70, Issue 49, , Pages 9421-9426, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.10.026>; (9 December 2014).
30. R. Kecili, D. Nivhede, J. Billing, M. Leeman, B. Sellergen, E. Yilmaz , Removal of acrolein from active pharmaceutical ingredients using aldehyde scavengers” , *Organic Process Research & Development*, 16 (6), 1225-1229, <https://doi.org/10.1021/op3000459> (2012).
31. F. Brandhuber, M. Zengerle, L. Porwol, A. bierwisch, M. Koller , G. reiter, F. Worek, S. Kubik, Tabun scavengers based on hydroxamic acid containing cyclodextrins, *Chem. Commun.* 49, 3425 <https://doi.org/10.1039/C3CC41290C>(2013).
32. Pulko, I.; Sandholzer, M.; Kolar, M.; Slugovc, C.; Krajnc, P, Removal of olefin metathesis catalyst by 4-nitrophenyl acrylate based polymer supports.”. *Tetrahedron Lett.*, 51, 5827-5829. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.08.114 (2010).
33. S. Kovacic, P. Krajnc, Macroporous monolithic poly(4-vinylbenzyl chloride) columns for organic synthesis facilitation by *in situ* polymerization of high internal phase emulsions *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47, 6726-6734. <https://doi.org/10.1002/pola.23732>. (2009).

34. Michael S. Silverstein, Neil R. Cameron, Marc A. Hillmyer, Porous Polymer, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey; 2011
35. Louis C. Groff, Yifei Jiang, Xiaoli Wang, and Jason D. McNeill . Effect of Swelling on Multiple Energy Transfer in Conjugated Polymer Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017, *121* (13) , 7549-7557. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00892>
36. Na Huang, Ying Guan, X. X. Zhu, Yongjun Zhang, Swelling Kinetics of Microgels Embedded in a Polyacrylamide Hydrogel Matrix, *ChemPhysChem* 2014, *15* (9) , 1785-1792. <https://doi.org/10.1002/cphc.201400027>
37. Le Xie and Zheng-Hong Luo, Multiscale Computational Fluid Dynamics–Population Balance Model Coupled System of Atom Transfer Radical Suspension Polymerization in Stirred Tank Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, *56* (16) , 4690-4702. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00147>
38. N. Fontanals,*a R. M. Marcé,a F. Borrulla and P. A. G. Cormackb, Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications;; *Polym. Chem.*, 2015
39. J. Urban and V. Škeříková, *J. Sep. Sci.*, 2014, *37*, 3082–3089
40. Lawrence, M. and Jiang, YPorosity, Pore Size Distribution, Micro-structure. Bio-aggregates Based Building Materials, Rilem State-of-the-Art Reports 23, DOI 10.1007/978-94-024-1031-0_2, .(2017).
41. Sing K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Peirotti, R., Rouquerol, J. et al. (1985), IUPAC commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Appl. Chem*, *57* ,603–619.
42. Trunschke A. (2007), Surface area and pore size determination 19/10/2007. [online] Available at http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2007_2008/trunschke_surface_area_pores_191007.pdf
43. Mele.I. *Kimia e dukurive sipwrfaqwsore dhe koloidale* pp-159-231. (1994)
44. Ekrem Beqiri; *Operacionet difuzive*, (1986)
45. Thomson, M., Lindqvist, J-E., Elsen J., and Groot C.J.W.P.(2007), Porosity of mortars in book: *Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair*, Chapter: 2.5, Publisher: RILEM publications SARL, Editors: C.Groot, G.Ashall, J.Hughes, pp.75--103 January (2007).

46. Barnes, G. and Gentle, I. *Interfacial Science: An Introduction*, 2nd Edition Pp. 5-6. (2005).
47. Lawrence, M. and Jiang, Y. Porosity, Pore Size Distribution, Micro-structure. Bio-aggregates Based Building Materials, Rilem State-of-the-Art Reports 23, DOI 10.1007/978-94-024-1031-0_2 (2017)
48. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Sing, K. Adsorption By Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press, San Diego (1999)
49. Lawrence, M. and Jiang, Y. Porosity, Pore Size Distribution, Micro-structure. Bio-aggregates Based Building Materials, Rilem State-of-the-Art Reports 23, Doi 10.1007/978-94-024-1031-0_2, (2017).
50. Lawrence, M. and Jiang, Y. Porosity, Pore Size Distribution, Micro-structure. Bio-aggregates Based Building Materials, Rilem State-of-the-Art Reports 23, Doi 10.1007/978-94-024-1031-0_2, (2017).
51. Anovitz, M. And Cole, R., D, Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 4Vol. 80 pp. 61-164, 2015 .<http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04> (2015)
52. Pirngruber, G. , Physisorption and pore size analysis. Characterization of porous solids - Characterization of Catalysts and Surfaces. 25 october (2016)
53. Anovitz, M. And Cole, R., D., Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 4Vol. 80 pp. 61-164, 2015 .<http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04> (2015)
54. Oh, B. H. L., Macroporous hydrogel formed by high internal phase emulsion-templating and their applications in tissue engineering.(2014), Doctoral thesis, Nanyang Technological University, Singapore.<https://hdl.handle.net/10356/61836>
<https://doi.org/10.32657/10356/61836>
55. Sarah Dedisch^{1,2}, Annika Wiens², Mehdi D. Davari², Dominik Söder, Cesar Rodriguez-Emmenegger^{1,3}, Felix Jakob^{1,2}, Ulrich Schwaneberg, Matter-tag: A universal immobilization platform for enzymes on polymers, metals, and silicon-based materials, *Biotechnology and Bioengineering*. 2020 ;117:49–61. <https://doi.org/10.1002/bit.27181>
56. Jose M. Guisan, Immobilization of enzymes and cells, Editor, (2013) *Methods in molecular biology* 1051.

57. Kramer, S.; Cameron, N.R.; Krajnc, P. Porous Polymers from High Internal Phase Emulsions as Scaffolds for Biological Applications. *Polymers* 2021, 13, 1786. <https://doi.org/10.3390/polym13111786>
58. Koler A, Paljevac M, Cmager Nuš, Iskra J, Kolar M, Krajnc P, Poly(4- vinylpyridine) polyHIPEs as catalysts for cycloaddition click reaction, , *Polymer* (2017), doi: 10.1016/j.polymer.2017.04.051.
59. Jan Mrowka, Mariusz Gackowski, Lidia Lityń ska-Dobrzyn ́ ska, Andrzej Bernasik, Robert Kosydar, ́ Alicja Drelinkiewicz, and Magdalena Hasik, Poly(methylvinylsiloxane)-Based High Internal Phase Emulsion Templated Materials (polyHIPEs) □ Preparation, Incorporation of Palladium, and Catalytic Properties, American Chemical Society, Industrial & Engineering Chemistry Research, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03429>, October 14, 2020
60. Catalysis in Supramolecular Systems: the Case of Gel Phases, Dr. Carla Rizzo, Dr. Salvatore Marullo, Dr. Floriana Billeci, Prof. Francesca D'Anna, 12 May 2021; *Eur. J. Org. Chem*; doi.org/10.1002/ejoc.202100372
61. Marco Costantini ^a, Cristina Colosi ^a, Jan Guzowski ^b, Andrea Barbetta ^{*a}, Jakub Jaroszewicz ^c, Wojciech Święszkowski ^c, Mariella Dentini ^a and Piotr Garstecki ^{*b}, Highly ordered and tunable polyHIPEs by using microfluidics †, DOI: 10.1039/C3TB21227K (Paper) *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 2290-2300
62. Malwsore Pllana-Zeqiri, a Peter Krajnc, b Ramiz Hoti a, * , Preparation of PolyHIPE monolithic materials functionalization by tris(2-aminoethyl)amine, *Egypt. J. Chem. Vol. 64*, No. 6 pp. 3167 - 3174 (2021)
63. Robert T. Woodward^a Arthur Jobbe-Duval^b Sofia Marchesini^a David B. Anthony^a Camille Petit^a Alexander Bismarck^b, Hypercrosslinked polyHIPEs as precursors to designable, hierarchically porous carbon foams, *Polymer* Volume 115, 21 April 2017, Pages 146-153
64. Kadhim M ^{1,2} , Oila A¹ and Bull S J¹, PolyHIPEs for Water Treatment, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1294 (2019) 052072 IOP Publishing, doi:10.1088/1742-6596/1294/5/052072
65. Divambal Appavoo, Sung Young Park, Lei Zhai. Responsive polymers for medical diagnostics. *Journal of Materials Chemistry B* 2020, 8 (29), 6217-6232. <https://doi.org/10.1039/D0TB00366B>

66. Scott D. Kimmins^{ab}, Paul Wyman^c, Neil R. Cameron, Amine-functionalization of glycidyl methacrylate-containing emulsion-templated porous polymers and immobilization of proteinase K for biocatalysis, *Polymer*, Volume 55, Issue 1, 14 January 2014, Pages 416-425.
67. Mengjie Wang,^a Meng Wang,^a Yun Zhu,^a Shengmiao Zhang ^{*a} and Jianding Chen^a, Enzyme immobilized millimeter-sized polyHIPE beads with easy separability and recyclability, *Reaction Chemistry & Engineering*, Issue 6, 2019
68. Metka Stantić^a, Gregor Gunčar^a, Drago Kuzman^b, Rok Mravljak^a, Tamara Cvijić^b, Aleš Podgornik^{ac}, Application of lectin immobilized on polyHIPE monoliths for bioprocess monitoring of glycosylated proteins, *Journal of Chromatography B*, Volume 1174, 1 June 2021, 122731
69. Michael Badoux,^a Mark Billing^a and Harm-Anton Klok ^{*a}, Polymer brush interfaces for protein biosensing prepared by surface-initiated controlled radical polymerization, *Polymer Chemistry*, Issue 23, 2019
70. G. Tripodo,^a G. Marrubini,^{‡a} M. Corti,^{‡a} G. Brusotti,^a C. Milanese,^b M. Sorrenti,^a L. Catenacci,^a G. Massolini^a and E. Calleri^{*a}, Acrylate-based poly-high internal phase emulsions for effective enzyme immobilization and activity retention: from computationally-assisted synthesis to pharmaceutical applications[†], *Polymer Chemistry*, Issue 1, 2018
71. Nadir Dizge^a, Bülent Keskinler^a, Aziz Tanriseven^b, Biodiesel production from canola oil by using lipase immobilized onto hydrophobic microporous styrene–divinylbenzene copolymer, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 44, Issues 2–3, 15 May 2009, Pages 220-225
72. Carla Roberta Matte, Roberta Bussamara, Jairton Dupont, Rafael C. Rodrigues, Plinho Francisco Hertz & Marco Antônio Záchia Ayub, Immobilization of *Thermomyces lanuginosus* Lipase by Different Techniques on Immobead 150 Support: Characterization and Applications, , *Applied Biochemistry and Biotechnology* volume 172, pages 2507–2520 (2014).
73. Alexander J. Wright,[†] Marcus J. Main,[‡] Nicholas J. Cooper,[‡] Barry A. Blight,^{†,§} and Simon J. Holder^{*,†}, Poly High Internal Phase Emulsion for the Immobilization of Chemical Warfare Agents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 31335–31339
DOI: 10.1021/acsami.7b09188

74. M.P.Tsyurupa, V.A.Davankov, Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review, *Reactive and Functional Polymers*, Volume 66, Issue 7, July 2006, Pages 768-779 <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.004>
75. Liangxiao Tan^a and Bien Tan^{*a}, Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications, *Chemical Society Reviews*, Issue 11, 2017
76. Vadim Davankov, Maria Tsyurupa, Chapter 10 - Sorption of Gases and Organic Vapors, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Volume 56, 2011, Pages 370-409, [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(11\)56010-6](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(11)56010-6)
77. Jianhan Huang, Kelong Huang, Suqin Liu, Qiong Luo, Shuyun Shi , Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 317, Issue 2, 15 January 2008, Pages 434-441
78. Qingyu Zhu, Geoff D.Moggridge, Mohamed Ainte, Mick D. Mantle, Lynn F.Gladden, Carmine D'Agostino, Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 1: Adsorption performance and PFG-NMR studies, *Chemical Engineering Journal*, Volume 306, 15 December 2016, Pages 67-76, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.039>
79. Guqing Xiao^{ab}, Lichun Fu^a, Aimin Li^a, Enhanced adsorption of bisphenol A from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent: Effect of the cross-linked bridge, *Chemical Engineering Journal*, Volume 191, 15 May 2012, Pages 171-176
80. Kezhuo Zhang^a, QianWang^a, YaqianZhou^a, Jiajun Gao, ^aChunxi Li, ^bXingmao Jiang^a, A low-cost crosslinked polystyrene derived from environmental wastes for adsorption of phenolic compounds from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 314, 15 September 2020, 113641
81. Shengmiao Zhang, Pan Zhou, Yan Sun, Yun Zhu, Ka Zhang, Fabrication of emulsion-templated polystyrene absorbent using 4-arm star-shaped poly(ϵ -caprolactone) as property defining crosslinker, *European Polymer Journal*, Volume 153, 15 June 2021, 110527
82. Huanyu Zhang, Ran Zhao, Ming Pan, Jianping Deng*and Youping Wu*, Biobased, Porous Poly(high internal phase emulsions): Prepared from Biomass-Derived Vanillin

- and Laurinol and Applied as an Oil Adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 14, 5533–5542, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00515>
83. Z.C Zhai,^{ab}J.L Chen,^a Z.H Fei,^a H.L Wang,^a A.M Li,^a Q.X Zhang^a, Adsorption of phenylhydrazine derivatives on hypercrosslinked polymeric adsorbents, *Reactive and Functional Polymers*, Volume 57, Issues 2–3, December 2003, Pages 93-102
 84. Yanghao Pu, Zhengfeng Xie, Hao Ye, Wei Shi, Amidation modified waste polystyrene foam as an efficient recyclable adsorbent for organic dyes removal, *Water Sci Technol* (2021) 83 (9): 2192–2206. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.129>
 85. Egli, Stefana Nicoleta, Thin-film molecularly imprinted polymers for detection systems for polycyclic aromatic hydrocarbons in water, 2014 doctoral Memorial University of Newfoundland, <http://research.library.mun.ca/6483>
 86. Chiung-Fen Chang,^a Ching-Yuan Chang,^b Kuo-EnHsu,^b Shu-Chi Lee,^a Wolfgang Höll,^c Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers *Journal of Hazardous Materials*, Volume 155, Issues 1–2, 30 June 2008, Pages 295-304
 87. Xiaomei Qin, Lan Bai, Yizheng Tan, Lei Li, Fei Song, Yuzhong Wang, β -Cyclodextrin-crosslinked polymeric adsorbent for simultaneous removal and stepwise recovery of organic dyes and heavy metal ions: Fabrication, performance and mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, Volume 372, 15 September 2019, Pages 1007-1018
 88. Jing Shi^a, FeiLi^b, Danyang Yin^b, Zhengwen Xu^{bc}, Ling Cheng^b, Sorption and degradation of phthalate esters by a novel functional hyper-cross-linked polymer *Chemosphere*, Volume 171, March 2017, Pages 149-157
 89. Chukwunonso Peter Okoli^{a1}, Gregory Olufemi Adewuyi^b, Qian Zhang^a, Paul N. Diagboya^{bc}, QingjunGuo^a, Mechanism of dialkyl phthalates removal from aqueous solution using γ -cyclodextrin and starch based polyurethane polymer adsorbents, *Carbohydrate Polymers*, Volume 114, 19 December 2014, Pages 440-449
 90. Piotr Cyganowski,^{1,*} Dorota Jermakowicz-Bartkowiak¹ and Jacek Chęćmanowski², An Assessment of a New Synthetic Procedure for Core-shell Polymeric Supports Based on the Amberlite XAD-4 Adsorbent, *Acta Chim. Slov.* 2015, 62, 672–678, DOI: 10.17344/acsi.2014.1316

91. Gabriel J, Summers^a, Umesh S.Waware^b, M. Rodney Maduwa^c, Carol A.Summers^a, Conducting polyaniline nanorods doped with aromatic carboxyl chain end functionalized polystyrene, *Synthetic Metals*, Volume 209, November 2015, Pages 251-261
92. Jianhan Huang, Kelong Huang, Suqin Liu, Qiong Luo, Shuyun Shi, Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 317, Issue 2, 15 January 2008, Pages 434-441
93. Chih-Wei Hu^{*a}, Tohru Kawamoto^b, Hisashi Tanaka^b, Akira Takahashi^b, Kyoung-Moo Lee^b, Sheng-Yuan Kao^c, Ying-Chih Liao^c, and Kuo-Chuan Ho^{*cd}, Water processable Prussian blue–polyaniline:polystyrene sulfonate nanocomposite (PB–PANI:PSS) for multi-color electrochromic applications[†], *Journal of Materials Chemistry C*, Issue 43, 2016
94. Jessica R.Ray^{ac}, Itamar A.Shabtai^{bd}, Marc Teixidó^a, Yael G.Mishael^b, David L.Sedlak^a, Polymer-clay composite geomedia for sorptive removal of trace organic compounds and metals in urban stormwater, *Water Research*, Volume 157, 15 June 2019, Pages 454-462
95. Xiaowei Zeng, Yunge Fan, Guolin Wu , Chunhong Wang, Rongfu Shi, Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 169, Issues 1–3, 30 September 2009, Pages 1022-1028
96. Jianyong Zhang^{*a}, Junxing Chen^a, Sheng Peng^a, Shuyin Peng^a, Zizhe Zhang^a, Yexiang Tong^a, Philip W. Miller^b and Xiu-Ping Yan^{*c}, Emerging porous materials in confined spaces: from chromatographic applications to flow chemistry[†], *Chemical Society Reviews*, Issue 9, 2019
97. Jianhan Huang, Yang Li, Hydrophobic-hydrophilic interpenetrating polymer networks (IPNs) composed of hydrophobic polystyrene (PST) and hydrophilic polyacryldiethylenetriamine (PADETA) networks and their high efficient adsorption to salicylic acid, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 427, 15 November 2016, Pages 384-389
98. Rachele Castaldo^{1,*}, Gennaro Gentile¹, Maurizio Avella¹, Cosimo Carfagna¹ and Veronica Ambrogio², Microporous Hyper-Crosslinked Polystyrenes and Nanocomposites with High Adsorption Properties *Polymers* 2017, 9, 651; doi:10.3390/polym9120651

99. John Moraes¹, Kohji Ohno², Guillaume Gody¹, Thomas Maschmeyer³ and Sébastien Perrier^{*1}, The synthesis of well-defined poly(vinylbenzyl chloride)-grafted nanoparticles via RAFT polymerization, *Beilstein J. Org. Chem.* 2013, 9, 1226–1234.
doi:10.3762/bjoc.9.139
100. Natalia A. Penner Pavel N. Nesterenko, Application of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene to the separation of inorganic anions by ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, Volume 884, Issues 1–2, 7 July 2000, Pages 41-51
101. Robert T. Woodward^{a, *}, Arthur Jobbe-Duval^b, Sofia Marchesini^a, David B. Anthony^a, Camille Petit^a, Alexander Bismarck^b, Hypercrosslinked polyHIPEs as precursors to designable, hierarchically porous carbon foams, *Polymer* 115 (2017) 146-153, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.042>
102. Zhenyu Fu^a, Shan Han^a, Jianhan Huang^{*a} and You-Nian Liu^{*a}, Comparison of hyper-cross-linked polystyrene/polyacryldiethylenetriamine (HCP/PADETA) interpenetrating polymer networks (IPNs) with hyper-cross-linked polystyrene (HCP): structure, adsorption and separation properties†, *RSC Advances*, Issue 38, 2016
103. D. Grzywiński^{ab}, M. Szumski^{ab}, B. Buszewski^{ab}, Hypercrosslinked cholesterol-based polystyrene monolithic capillary columns, *Journal of Chromatography A*, Volume 1477, 16 December 2016, Pages 11-21
104. Xu Zhou,[†] Jing Huang,[†] Kevin W. Barr,[†] Zhixing Lin,[‡] Fernando Maya,[‡] Lauren J. Abbott,[§] Coray M. Colina,[§] Frantisek Svec[‡] and S. Richard Turner^{*,†}, Nanoporous Hypercrosslinked Polymers Containing Tg Enhancing Comonomers, 2019, Version of Record: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114011653f60ac8fad9595bfdb5af918ed4b9a904>
105. Stephen R. Schmidt, *Catalysis of organic Reactions*, W.R. Grace@ Co. Columbia, Maryland; (2007).
106. Jiri Urbana, Frantisek Svec^b, and Jean M.J. Fréchet^{a,b,*}, Hypercrosslinking: New approach to porous polymer monolithic capillary columns with large surface area for the highly efficient separation of small molecules, *J Chromatogr A*. 2010 December 24; 1217(52): 8212–8221. doi:10.1016/j.chroma.2010.10.100.

107. Sarah Alharthi ¹ and Ziad El Rassi ^{2,*}, Various Strategies in Post-Polymerization Functionalization of Organic Polymer Based Monoliths Used in Liquid Phase Separation Techniques, *Molecules* 2020, 25, 1323; doi:10.3390/molecules25061323.
108. Xu Zhou,[†] Jing Huang,[†] Kevin W. Barr,[†] Zhixing Lin,[‡] Fernando Maya,[‡] Lauren J. Abbott,[§] Coray M. Colina,[§] Frantisek Svec[‡] and S. Richard Turner^{*,†}, Nanoporous Hypercrosslinked Polymers Containing Tg Enhancing Comonomers, 2019, Version of Record: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114011653f60ac8fad9595bfdb5af918ed4b9a904>.
109. John Moraes¹, Kohji Ohno², Guillaume Gody¹, Thomas Maschmeyer³ and Sébastien Perrier^{*1}, The synthesis of well-defined poly(vinylbenzyl chloride)-grafted nanoparticles via RAFT polymerization, *Beilstein J. Org. Chem.* 2013, 9, 1226–1234. doi:10.3762/bjoc.9.139.
110. S. M. J. Rogge^a, A. Bavykina^b, J. Hajek^a, H. Garcia^c, A. I. Olivos-Suarez,^b A. Sepúlveda-Escribano^d, A. Vimont^e, G. Clet^e, P. Bazin^e, F. Kapteijn^b, M. Daturi^{*e}, E.V.Ramos-Fernandez^{*d}, F. X.Llabrés i Xamena^{*c}, V. Van Speybroeck^{*a} and J. Gascon^{*b} Metal–organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts, *Chemical Society Reviews*, Issue 11, 2017.
111. Sevil Cetinkaya, Ezat Khosravi, Richard Thompson, Supporting ruthenium initiator on PolyHIPE, , Durham University, Durham DH1 3LE, UK Available online 2 May 2006.
112. Abdalla H. Karoyo Abdalla H. Karoyo and Lee D. Wilson, Nano-Sized Cyclodextrin-Based Molecularly Imprinted Polymer Adsorbents for Perfluorinated Compounds—A Mini-Review *Nanomaterials* 2015, 5(2), 981-1003; <https://doi.org/10.3390/nano5020981>.
113. Ailin Ding^a, Liang Yang^b, Shuanshi Fan^b, Xia Lou^a; Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates, *Chemical Engineering Science* Volume 96, 7 June 2013, Pages 124-130.
114. Qi Chen[†], Min Luo^{†‡}, Peter Hammershøj[§], Ding Zhou[†], Bo Wegge Laursen[§], Chao-Guo Yan[‡], Chao-Guo Yan[‡], Bao-Hang Han^{*†}, Microporous Polycarbazole with High Specific Surface Area for Gas Storage and Separation *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14, 6084–6087, <https://doi.org/10.1021/ja300438w>.

115. Zhenyu Fu^a, Shan Han^a, Jianhan Huang^{*a} and You-Nian Liu^{*a}, Comparison of hyper-cross-linked polystyrene/polyacryldiethylenetriamine (HCP/PADETA) interpenetrating polymer networks (IPNs) with hyper-cross-linked polystyrene (HCP): structure, adsorption and separation properties†, Issue 38, 2016.
116. Rachele Castaldo, Gennaro Gentile, Maurizio Avella, Cosimo Carfagna and Veronica Ambroggi, Microporous Hyper-Crosslinked Polystyrenes and Nanocomposites with High Adsorption Properties: A Review, Institute for Polymers, Composites and Biomaterials, National Research Council of Italy, Via Campi Flegrei 34, 80078 Pozzuoli, Italy, *Polymers* 2017, 9(12), 651; <https://doi.org/10.3390/polym9120651>.
117. Nour F. Attia, Kurt E. Geckeler, Polyaniline as a Material for Hydrogen Storage Applications, *Macromol. Rapid Commun.* 2013, DOI: 10.1002/marc.201300255.
118. V. Kola, *Kimia Fizike- Elektrokimia*, Tiranë 1971
119. Alçi Qullaj, *Analiza kimike instrumentale*, Tiranë 2007
120. Ramiz Hoti, *Kimia organike*, Prishtinë 2021
121. Ki Seob Hwang†,1, Won Jun Choi†,2, Jung-Hyun Kim2, and Jun-Young Lee*,1Preparation of Hypercrosslinked Poly(DVB-VBC) Particles with High Surface Area and Structured Meso- and Micropores, *The Polymer Society of Korea and Springer* 2015; *Macromolecular Research*, Vol. 23, No. 11, pp 1051-1058 (2015); DOI 10.1007/s13233-015-3137-7.