

ZAŁĄCZNIK 3

DR INŻ. JOANNA BRZESKA

Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego i Chemii

Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa

Akademia Morska w Gdyni

AUTOREFERAT

PRZEDSTAWIAJĄCY OPIS DOROBKU I OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

NA TEMAT

Modyfikacja właściwości degradowalnych materiałów poliuretanowych

ORAZ

OSIĄGNIĘĆ DYDAKTYCZNYCH I ORGANIZACYJNYCH

GDYNIA 2017

SPIS TREŚCI:

1. IMIĘ I NAZWISKO.....	3
2. POSIADANE STOPNIE I DYPLOMY NAUKOWE - Z PODANIEM NAZWY, MIEJSCA I ROKU ICH UZYSKANIA.....	3
3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH.....	3
4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.):	
a). Tytuł osiągnięcia	4
b). Cykl publikacji powiązanych tematycznie stanowiących znaczny wkład autora w rozwój dyscypliny naukowej Towaroznawstwo.....	4
c). Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	6
5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH, DYDAKTYCZNYCH I ORGANIZACYJNYCH	
a). Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze.....	21
b). Osiągnięcia w zakresie działalności organizacyjnej	24
c). Działalność i osiągnięcia dydaktyczne	25
6. PODSUMOWANIE.....	26

1. IMIĘ I NAZWISKO

Joanna Brzeska

2. POSIADANE STOPNIE I DYPLOMY NAUKOWE - Z PODANIEM NAZWY, MIEJSCA I ROKU ICH UZYSKANIA

1. Rok 1998 - uzyskanie dyplomu ukończenia Studium Pedagogicznego w zakresie szkolnictwa zawodowego przy Politechnice Gdańskiej.
2. Dyplom magistra inżyniera chemii, w zakresie Ochrony Środowiska, uzyskany 30 sierpnia 1999 roku na Wydziale Chemii Politechniki Gdańskiej, na podstawie pracy pt.: *Poliuretany otrzymywane z udziałem cykloalifatycznego diizocyjanianu i oleju rycynowego*, której promotorem była dr hab. inż. Bogumiła Masiulanis.
3. Dyplom doktora nauk ekonomicznych w zakresie towaroznawstwa, nadany uchwałą Rady Wydziału Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa Akademii Morskiej w Gdyni, 24 czerwca 2010 r., na podstawie rozprawy doktorskiej pt.: *Wpływ syntetycznego polihydroksymaślanu na właściwości nowych materiałów poliuretanowych dla celów medycznych*, której promotorami były: prof. dr hab. inż. Maria Rutkowska oraz prof. dr hab. inż. Helena Janik.

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

1. 15.11.1999 – 31.01.2000 - zatrudnienie na stanowisku inżynierjno-technicznym w Katedrze Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Wydziału Farmacji Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego.
2. 01.02.2000 – 31.09.2010 - zatrudnienie na stanowisku asystenta w Katedrze Chemii (obecnie Katedrze Towaroznawstwa Przemysłowego i Chemii) Wydziału Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa Przemysłowego Akademii Morskiej w Gdyni.
3. od 01.10.2010 do chwili obecnej – zatrudnienie na stanowisku adiunkta w Katedrze Towaroznawstwa Przemysłowego i Chemii Wydziału Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa Przemysłowego Akademii Morskiej w Gdyni.

3 

4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.):

a). Tytuł osiągnięcia

Modyfikacja właściwości degradowalnych materiałów poliuretanowych

b). Cykl publikacji powiązanych tematycznie stanowiących znaczny wkład autora w rozwój dyscypliny naukowej **Towaroznawstwo**

W zakres dorobku będącego osiągnięciem naukowym weszło sześć publikacji, zrealizowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, w czasopismach indeksowanych w bazie JCR (z listy A MNiSW) oraz dwa rozdziały w monografii. Całkowita (liczona bez podziału wg udziału Współautorów) wartość wytypowanego do oceny dorobku wg daty publikacji wynosi 155 punktów MNiSW. Uwzględniając udział własny stanowi to 82,5 punktu. Poniżej zestawiałam wybrane pozycje.

1. **Brzeska J.**, Heimowska A., Janeczek H., Kowalczyk M., Rutkowska M. 2014, "Polyurethanes based on atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]: preliminary degradation studies in simulated body fluids", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 22, Issue 2, 176-182. **IF (2014) 1,671; IF (2017) 1,877; 5-IF 2,201**

publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazie JCR, lista A MNiSW
punktacja MNiSW wg daty wydania: 30 pkt (udział własny 12 pkt.),
punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 30 pkt (udział własny 12 pkt.).

2. **Brzeska J.**, Heimowska A., Sikorska W., Jasińska-Walc L., Kowalczyk M., Rutkowska M. 2015, "Chemical and enzymatic hydrolysis of polyurethane/polylactide blends", *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2015, Article ID 795985, 1-8. **IF (2015) 1,0; IF (2017) 1,077; 5-IF 1,837**

publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazie JCR, lista A MNiSW
punktacja MNiSW wg daty wydania: 25 pkt. (udział własny 12,5 pkt.),
punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 25 pkt. (udział własny 12,5 pkt.).


4

3. Barska A., **Brzeska J.**, Kozak W., Lech T., Melski K., Wasilewski T., Wyrwa J., Zalewski R.I., 2015. "Nowe materiały poliuretanowe do celów medycznych", w monografii „Towaroznawstwo 2.0 w działaniu na rzecz jakości innowacji”, 42-61, Komisja Nauk Towaroznawczych PAN oddział w Poznaniu, Poznań (ISBN 9788392254058)
monografia
punktacja MNiSW wg daty wydania: 20 pkt. (udział własny 2,5 pkt.),
punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 20 pkt (udział własny 2,5 pkt.).
4. **Brzeska J.**, Heimowska A., Morawska M., Niepsuj A., Sikorska W., Kowalczyk M., Rutkowska M., 2015, „Kompozyty poliuretanu zawierającego poli([R,S]-3-hydroksymaślan) z chitozanem”, *Polimery*, 60, nr 6, 391-395. **IF (2015) 0,718; IF (2017) 0,778; 5-IF 0,804**
publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazie JCR, lista A MNiSW
punktacja MNiSW wg daty wydania: 15 pkt. (udział własny 6 pkt.),
punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 15 pkt. (udział własny 6 pkt.).
5. **Brzeska J.** 2016. "Natural substrates and their synthetic analogues for polyurethanes modification" w "Polyurethanes. Properties, uses and prospects." Pod redakcją Frederick L. Hope, rozdział 3, 91-132, NOVA Science Publisher, Inc., New York, ISBN 9781634841290 (hardcover), ISBN 9781634841306 (ebook).
rozdział w monografii
punktacja MNiSW wg daty wydania: 5 pkt (udział własny 5 pkt.),
punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 5 pkt (udział własny 5 pkt.).
6. **Brzeska J.**, Sikorska W., Morawska M., Tercjak A., Kowalczyk M., Rutkowska M. 2017, "Degradability of cross-linked polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate and modified with polylactide", *Chemical Papers*, publikacja dostępna online <http://link.springer.com/article/10.1007/s11696-017-0218-4>, **IF (2017) 1,258; 5-IF 1,225**

publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazie JCR, lista A MNiSW

punktacja MNiSW wg daty wydania: 20 pkt. (udział własny 12 pkt.),

punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 20 pkt. (udział własny 12 pkt.).

7. **Brzeska J.**, Morawska M., Heimowska A., Sikorska W., Tercjak A., Kowalczyk M., Rutkowska M. 2017, „Degradability of cross-linked polyurethanes/chitosan composites”, *Polimery*, 62, nr 7-8, 771-779, **IF (2017) 0,778; 5-IF 0,804**

publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazie JCR, lista A MNiSW

punktacja MNiSW wg daty wydania: 15 pkt. (udział własny 7,5 pkt.),

punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 15 pkt. (udział własny 7,5 pkt.).

8. **Brzeska J.**, 2017, “Biodegradable polyurethanes cross-linked by multifunctional compounds”, numer tematyczny “End-group and in-chain functionalization for tailoring properties of biocompatible/ (bio)degradable polymers to specific purposes” czasopisma *Current Organic Synthesis*, 14(6), 778-784, **IF (2017) 1,917; 5-IF 2,068**

publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazie JCR, lista A MNiSW

punktacja MNiSW wg daty wydania: 25 pkt (udział własny 25 pkt.),

punktacja MNiSW obowiązująca w chwili pisania wniosku: 25 pkt (udział własny 25 pkt.).

c). Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Gwałtowny rozwój przemysłu w ubiegłym wieku wymusił na inżynierach projektowanie nowych materiałów, o z góry założonych właściwościach, odpowiednich do pracy w rozwijających się dziedzinach gospodarki. Dużym ułatwieniem okazało się zastąpienie ciężkich, twardych i mało elastycznych lub o zbyt niskich właściwościach wytrzymałościowych tradycyjnych materiałów (metal, drewno, szkło i papier) polimerami. Charakteryzują się one bardzo szeroką rozpiętością właściwości, co pozwala na stosowanie w opakownictwie, budownictwie, medycynie, farmacji, rolnictwie, przemyśle motoryzacyjnym, tekstylnym, energetycznym i wielu innych. Rozwój technologii wymusza jednak na producentach materiałów stałą poprawę ich jakości.

Tworzywa polimerowe muszą być coraz bardziej (lub coraz mniej) elastyczne, twarde, wytrzymałe, degradowalne, higroskopijne, biostatyczne, itd. Właściwości tworzyw sztucznych zmienia się modyfikując fizycznie lub chemicznie strukturę polimerów i ich powierzchnię. Łatwość modyfikacji poliuretanów (PUR) i ich wyjątkowe właściwości spowodowały, że stanowią one jedną z najszerzej stosowanych grup polimerów.

Na wybór tematyki badawczej istotny wpływ miały wiedza i doświadczenie, jakie uzyskałam w czasie wykonywania pracy magisterskiej w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej. Pozwoliło mi to zapoznać się z chemią i technologią otrzymywania poliuretanów, zwłaszcza o potencjalnym zastosowaniu dla celów medycznych. Kontynuowanie prac nad otrzymaniem biomedycznych poliuretanów i kontrolą ich jakości na etapie syntezy zaowocowało uzyskaniem stopnia doktora i patentu.

Zdobyte doświadczenie ukierunkowało moje zainteresowania badawcze do modelowania i poznania struktury degradowalnych liniowych, rozgałęzionych i usieciowanych poliuretanów oraz ich modyfikacji polimerami naturalnymi. Odpowiedni dobór substratów wyjściowych pozwolił na uzyskanie materiału poliuretanowego o żądanych cechach.

Poliuretany liniowe zbudowane są z powtarzających się segmentów giętkich (otrzymanych najczęściej z oligoestro- lub oligoeterodioli) oraz z segmentów sztywnych (powstałych najczęściej w wyniku reakcji diizocyjanianów z małowcząsteczkowym diolem), które uporządkowane mogą utworzyć nadstruktury zwane domenami giętkimi i sztywnymi. Uporządkowanie struktury poliuretanu powoduje, że materiał ten charakteryzuje się dobrą elastycznością, natomiast wszelkie „zaburzenia” uporządkowania makrołańcuchów prowadzą do obniżenia właściwości wytrzymałościowych. Wytrzymałość na rozerwanie, tarcie i zginanie poliuretanów może być znacznie zwiększona po wprowadzeniu wiązań łączących sąsiednie łańcuchy, czyli po usieciowaniu polimeru. Wraz ze wzrostem stopnia usieciowania rosną też moduł, sztywność i odporność poliuretanów na działanie rozpuszczalników, maleje natomiast elastyczność, odporność na odkształcenia, odkształcenie trwałe i pełzanie.

Jednak polimery usieciowane nie mogą być powtórnie przerabiane. Otrzymuje się je głównie przez zastosowanie przynajmniej jednego wielofunkcyjnego substratu wyjściowego lub związku z wiązaniami nienasyconymi. Poliuretany sieciowane uznawane są za bardzo odporne na działanie czynników zewnętrznych, zaś liniowe poliuretany od dawna otrzymywane są jako materiały ulegające stopniowej degradacji.

Polimery rozgałęzione mają budowę pośrednią pomiędzy polimerami usieciowanymi, a liniowymi. Charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością i kompatybilnością z innymi polimerami, mniejszą lepkością (zarówno w stanie stopionym, jak i w roztworze) oraz posiadaniem pustych przestrzeni wewnątrz sieci. Powoduje to, że mogą być zastosowane jako nośniki leków, katalizatory, czujniki chemiczne, powłoki, spoiwa, elastomery, maty sorpcyjne, itp.

Towaroznawstwo, jako nauka w dosłownym brzmieniu dotycząca „poznania towaru”, wymaga zbadania jego struktury chemicznej, właściwości fizyko-chemicznych i interakcji produkt-środowisko. Każdy nowy towar (w tym nowy materiał użyty do jego otrzymania) musi być dokładnie scharakteryzowany na każdym etapie życia, aby można było ocenić/przewidzieć skutki jego wpływu na środowisko.

Celem prac przedstawionych w cyklu publikacji, stanowiących osiągnięcie naukowe, jest wskazanie sposobów modyfikacji poliuretanów i kształtowania ich jakości jako degradowalnych materiałów.

Badania moje koncentrują się na dwóch głównych kierunkach: na syntezie degradowalnych liniowych, rozgałęzionych i usieciowanych poliuretanów oraz na ich modyfikacji biopolimerami.

Alifatyczne poliuretany liniowe, zawierające w swej strukturze syntetyczny poli([R,S]-3-hydroksymaślan) (R,S-PHB), jakie otrzymałam podczas przygotowania pracy doktorskiej charakteryzowały się właściwościami, które mogą predysponować je do zastosowań wymagających stopniowej degradacji materiału. Uznałam, że warto poprzez chemiczną i fizyczną modyfikację wpłynąć na szybkość ich degradacji. Uważam, że daje to możliwość otrzymania materiału, który można by zastosować zarówno w medycynie, jak i w opakowalnictwie, rolnictwie, ochronie środowiska i wielu innych dziedzinach, gdzie ważne jest, aby tworzywo ulegało stopniowej degradacji pod wpływem środowiska zewnętrznego, nie tworząc jednocześnie szkodliwych produktów. Bazując na dogłębnym zrozumieniu zależności między strukturą materiałów poliuretanowych, a ich właściwościami termicznymi, sorpcyjnymi i morfologią powierzchni przewidzieć można podatność na działanie środowiska zewnętrznego.

Dobór sposobu modyfikacji poliuretanów wynikał z wnikliwej analizy literatury naukowej z tego zakresu. Poszukiwanie nowego, przyjaznego środowisku materiału, skierowało zainteresowanie naukowców ponownie na substraty naturalne. W rozdziale,

pt. „**Natural substrates and their synthetic analogues for polyurethanes modification**”, monografii „Polyurethanes. Properties, Uses and Prospects” 2016, wyd. NOVA Sci. Publ. (pkt 4b, poz. 5, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 5 Zał. 5) zestawiałam i opisałam związki naturalne i ich syntetyczne odpowiedniki, stosowane do modyfikacji poliuretanów. W osobnym podrozdziale opisałam wyniki prac związanych z modyfikacją poliuretanów polihydroksykwasami (PHA), ze szczególnym uwzględnieniem polihydroksymaślanu (PHB). Obecność w budowie polihydroksykwasów grup funkcyjnych (tj. grup hydroksylowych i karboksylowych) łatwo reagujących z grupą izocyjanianową oraz obecność ugrupowań estrowych powoduje, że związki te są chętnie stosowane w syntezie degradowalnych poliuretanów. Wprowadzane są do struktury segmentów giętkich oraz sztywnych, a także używane jako wypełniacze w kompozytach. Wysoka krystaliczność i związane z tym problemy przetwórcze oraz hydrofobowość naturalnego PHB spowodowały, że stosowano jego mieszaniny z polihydroksywalerianem lub dodatkowo używano hydrofilowego i elastycznego substratu (np. polietylenoglikolu). Uważam zatem, że dobrym pomysłem w moich badaniach było zastąpienie w strukturze poliuretanów naturalnego polihydroksymaślanu jego syntetycznym odpowiednikiem - poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) (R,S-PHB). Na podstawie wstępnych wyników badań podatności liniowych poliuretanów, zawierających w swojej strukturze R,S-PHB, na degradację w środowisku hydrolitycznym i utleniającym przygotowałam dwie publikacje (pkt IIB., poz. 17, Zał. 5 i pkt IIA., poz. 8, Zał. 3).

Jednak mając na uwadze, że poliuretany podatne są na kalcyfikację (wytrącanie na powierzchni implantu soli nieorganicznych, głównie fosforanów(V) wapnia) i degradację nią wywołaną ważne było, aby badania degradowalności poliuretanów z syntetycznym polihydroksymaślanem rozszerzyć i oznaczyć ich wrażliwość na działanie roztworów symulujących płyny ustrojowe: SBF (*Simulated Body Fluids*) oraz roztworu Ringera. Próbkę liniowych poliuretanów inkubowałam przez 36 tygodni w obu roztworach. Wyniki tych badań zawarłam w pracy, stanowiącej część prezentowanego osiągnięcia naukowego, pt. „**Polyurethanes based on atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]: preliminary degradation studies in simulated body fluids**” opublikowanej w *Journal of Polymers and the Environment*, 2014, Vol. 22, Issue 2, 176-182 (pkt 4b., poz. 1, Zał. 3). Obecność w strukturze poliuretanów poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) oraz zwiększenie ilości segmentów sztywnych w znaczącym stopniu zwiększyło ich podatność na degradację w obu roztworach. Zaobserwowałam też znaczne ilości osadu soli wytrąconych na powierzchni próbek otrzymanych z większym udziałem segmentów

sztywnych, co było rezultatem prawdopodobnie większej hydrofobowości tych poliuretanów i przypuszczalnie większej ilości centrów kalcyfikacji.

Przeprowadzone badania podatności na degradację w roztworach hydrolitycznym, utleniającym i w płynach symulujących płyny ustrojowe pozwoliły mi stwierdzić, że modyfikując chemicznie (poprzez zmianę budowy i ilości segmentów giętkich) mogą wpłynąć na właściwości poliuretanów liniowych i kinetykę procesu ich degradacji.

Interesowało mnie jednak także, jaki wpływ na te właściwości będzie miało fizyczne zmieszanie poliuretanów, zawierających R,S-PHB w strukturze segmentów giętkich, ze związkami naturalnymi.

Prezentowe we wspomnianym wcześniej rozdziale monografii „**Natural substrates and their synthetic analogues for polyurethanes modification**” (pkt 4b, poz. 5, Zał. 3 oraz pkt IB, poz 5 Zał. 5), wyniki badań wskazywały wyraźnie, że modyfikowane substratami naturalnymi poliuretany charakteryzowały się często dużą wrażliwością na działanie czynników zewnętrznych. Pozwoliło mi to wytypować związki, z których powinien powstać materiał o różnej podatności na degradację. Zsyntezowałam liniowe poliuretany (otrzymane przy stosunku molowym NCO:OH = 2:1 w prepolimerze) o różnej budowie segmentów giętkich, zawierające polioksytetrametylenodiol lub polikaprolaktonodiol oraz różną ilość poli([R,S]-3-hydroksymaślanu). Gotowe, uformowane w postaci elastycznych folii poliuretany rozpuściłam w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) i, przy intensywnym mieszaniu, do roztworu poliuretanów dodałam rozpuszczonego (w DMF) poli([D,L]-laktydu) (PLA) lub utartego chitozanu (Ch), uzyskując odpowiednio mieszaninę PUR/PLA lub kompozyt PUR/Ch. Zarówno polilaktyd, jak i chitozan to polimery, których właściwości doceniono w zastosowaniach medycznych, a także w wielu innych dziedzinach (np. w farmacji, ochronie środowiska, kosmetologii, itd.). Obecność w strukturze poliuretanów syntetycznego odpowiednika naturalnego polihydroksymaślanu oraz zmieszanie dodatkowo z polilaktydem i chitozaniem dawało nadzieję, że materiał okaże się podatny na degradację pod wpływem czynników środowiskowych, w tym enzymów trawiennych układu pokarmowego.

Otrzymane poliuretany (z 10 lub 20 % wag. R,S-PHB w segmentach giętkich) oraz ich mieszaniny z poli([D,L]-laktydem) inkubowałam w roztworach trypsyny i lipazy. Charakterystyka poliuretanów i ich mieszanin oraz analiza wyników podatności tych materiałów na degradację w roztworach hydrolitycznym i enzymatycznym zaprezentowana została w pracy pt. „**Chemical and enzymatic hydrolysis of polyurethane/poly lactide**

blends” w International Journal of Polymer Science, 2015, dostępnej *online* na stronie <http://dx.doi.org/10.1155/2015/795985> (pkt 4b, poz. 2, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 2, Zał 5). Pomimo krótkiego czasu inkubacji (2 tygodnie) zmiany masy cząsteczkowej próbek i zmiany struktury ich powierzchni wykazały wyraźnie, że proces hydrolizy enzymatycznej już się rozpoczął. Stwierdziłam, że zwiększenie ilości poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) w segmentach giętkich oraz zmieszanie poliuretanów z polilaktydem zwiększyło ich podatność zarówno na hydrolizę chemiczną (w buforze fosforanowym) oraz enzymatyczną. Interesujące jest, że przy 20% zawartości R,S-PHB w strukturze segmentów giętkich zarówno poliestro-etero-, jak i poliestrouretany zaabsorbowały niemal identyczną ilość wody destylowanej w ciągu 2 tygodni inkubacji. Wskazywało to, że obecność amorficznego poli(hydroksymaślanu) w strukturze poliuretanu ma istotny wpływ na jego właściwości sorpcyjne. Natomiast poliestro-eterouretany z 10 %wag. poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) i 90 %wag. polioksytetrametylenodiolu w strukturze segmentów giętkich zaabsorbowały kilkakrotnie więcej wody niż poliestrouretany z taką samą ilością R,S-PHB i z hydrofobowym polikaprolaktonodiolom. Nieoczekiwanie poliestro-eterouretany zaabsorbowały także znacznie więcej oleju roślinnego niż poliestrouretany. Wyraźnie widać, że właściwości sorpcyjne i związana z tym podatność na degradację w środowisku naturalnym zależą nie tylko od hydrofilowości substratów wyjściowych, użytych do syntezy poliuretanu, ale także od innych czynników, w tym od stopnia uporządkowania łańcuchów w sieci polimerowej. Uporządkowanie łańcuchów prowadzić może do powstania fazy krystalicznej, co w znacznym stopniu utrudnia wnikanie mediów w głąb sieci polimerowej. Otrzymane liniowe poliestrouretany (z 20 % zawartością R,S-PHB w segmentach giętkich) charakteryzowały się wyższą krystalicznością (entalpia topnienia segmentów giętkich wynosiła ok. 49 J/g) niż poliestro-eterouretany (entalpia topnienia – ok. 18 J/g), co bezpośrednio wpłynęło na wyższą sorpcję wody, jak i oleju przez poliuretany z polioksytetrametylenodiolom i poli(hydroksymaślanem) w segmencie giętkim. Wyraźnie też właściwości sorpcyjne tych poliestro-eterouretanów wzrosły po ich zmieszeniu z PLA. Wraz z wodą w głąb struktury materiału polimerowego wnikają czynniki (np. enzymy, wolne rodniki, mikroorganizmy, itd.), przyspieszające kinetykę procesu jego degradacji. Dodanie niewielkiej ilości (5 % wag.) amorficznego polilaktydu do masy poliuretanu, spowodowało łatwiejsze wnikanie wody wraz z cząsteczkami enzymów i zwiększenie powierzchni ich hydrolitycznego działania.

Innym polimerem, którego naturalne pochodzenie daje nadzieję na otrzymanie materiału poliuretanowego bardziej przyjaznego środowisku naturalnemu jest chitozan. Chitozan to produkt deacetylacji chityny – polisacharydu powszechnie występującego w świecie zwierząt i roślin. Pomimo obecności grup hydroksylowych w strukturze chitozanu trudno jest go wbudować w łańcuchy poliuretanów, gdyż rozpuszczalny jest tylko w mocno rozcieńczonych roztworach kwasów organicznych (takich jak kwas octowy i kwas mlekowy), w których poliuretany i substraty do ich syntezy się nie rozpuszczają (wyjątek stanowią tzw. *waterborn* poliuretany). Uznałam natomiast, że warto wykorzystać wyjątkowe właściwości chitozanu i otrzymałam kompozyty, w których cząstki chitozanu związane zostały z matrycą poliuretanów wiązaniami wodorowymi.

Szczegółowa charakterystyka właściwości termicznych, sorpcyjnych oraz morfologii powierzchni i przepuszczalności pary wodnej poliuretanów liniowych i ich kompozytów z chitozanem przedstawiona została w artykule pt. „**Kompozyty poliuretanu zawierającego poli([R,S]-3-hydroksymaślan) z chitozanem**” w czasopiśmie *Polimery*, 2015, 60, nr 6 (pkt 4b., poz. 4, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 4, Zał. 5). Podobnie, jak w przypadku mieszanin poliuretanów z polilaktydem, zaobserwowałam wzrost sorpcji wody po zmieszaniu poliuretanów z chitozanem. Przymuszczałam, że wysoka hydrofilowość chitozanu była przyczyną pozornego zmniejszenia przepuszczalności pary wodnej. Parująca w trakcie badania woda została zaabsorbowana przez chitozan, co zmniejszyło wynik przepuszczalności pary wodnej przez próbki kompozytów. Na termogramach DSC kompozytów widać wyraźny wzrost (w porównaniu do wyjściowych poliuretanów) entalpii topnienia w zakresie temperatur odpowiadających topnieniu segmentów giętkich. Ponieważ jednak krystalicy chitozanu zaczynają topić się w temperaturze bliskiej temperatury topnienia segmentów giętkich nie można było jednoznacznie określić wpływu chitozanu na krystaliczność poliuretanów. Można tylko przypuszczać, że obecność cząstek chitozanu w matrycy poliuretanu i tworzące się wiązania wodorowe zmniejszają ruchliwość makrołańcuchów, utrudniając tym samym możliwość ich uporządkowania i tworzenia sferolitów. Poliuretany charakteryzowały się niewielką zdolnością do sorpcji oleju wynoszącą maksymalnie 0,6 %wag. Zabsorbowały też niewielką ilość wody, wynoszącą ok. 2 i 5 %wag. po 2 tygodniach inkubacji. Poliuretan zawierający więcej amorficznego R,S-PHB w swojej strukturze (20 %wag. w segmentach giętkich) zaabsorbował większą ilość wody. Także zmieszanie z chitozanem zwiększyło ilość zaabsorbowanej wody przez kompozyty w porównaniu do poliuretanów, przy czym

zmiana ta była większa dla kompozytu poliuretanu z mniejszą (10-procentową) zawartością R,S-PHB.

Mając na uwadze fakt, że ze względów architektonicznych polimery podzielić można na liniowe (elastyczne i sztywne), rozgałęzione (gwiazdziste, o krótkich lub długich rozgałęzieniach, dendrymery) lub usieciowane (przez oddziaływania fizyczne lub kowalencyjne). W zależności od wspomnianej makrostruktury polimery posiadają różne właściwości. Moje dalsze badania dotyczyły oznaczenia wpływu stopnia usieciowania poliuretanów z R,S-PHB na wybrane właściwości fizyko-chemiczne.

Generalnie polimery rozgałęzione są bardziej amorficzne oraz mają niższą temperaturę topnienia i zeszklenia w porównaniu do polimerów liniowych. Zazwyczaj też są łatwiej rozpuszczalne niż ich liniowe odpowiedniki. Natomiast polimery usieciowane są całkowicie nierozpuszczalne, a pod wpływem rozpuszczalników ulegają pęcznieniu. Usieciowanie polimerów powoduje często podwyższenie ich wytrzymałości mechanicznej. Usieciowane poliuretany stosowane są przede wszystkim jako powłoki, membrany, materiały z pamięcią kształtu i nie degradowalne biomateriały. Otrzymuje się je w wyniku reakcji: i) z wielofunkcyjnymi związkami, ii) z użyciem związków nienasyconych, iii) z zastosowaniem dimerów i trimerów izocyjanianów, oraz iv) z utworzeniem wiązań allofaniańowych i biuretowych. Oddziaływania wodorowe znacząco wzmacniają tworzenie usieciowanej sieci przestrzennej poliuretanów.

W artykule pt. „**Biodegradable polyurethanes cross-linked by multifunctional compounds**”, opublikowanym w czasopiśmie *Current Organic Synthesis* 2017, 14(6), 778-784 (pkt 4b., poz. 8, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 8, Zał. 5), omówiłam aktualne trendy, panujące wśród naukowców, w obszarze modyfikacji usieciowanych poliuretanów w kierunku otrzymania degradowalnych materiałów. W opracowaniu skupiłam się na szczegółowym wskazaniu na grupy wielofunkcyjnych związków, najczęściej pochodzenia naturalnego, które po wprowadzeniu do struktury poliuretanu powodują powstanie sieci trójwymiarowej lub rozgałęzionej, jednocześnie wpływając na podatność poliuretanu na degradację. Wskazałam tam wyraźnie, że wrażliwość na degradację usieciowanych poliuretanów osiągnąć można przez wprowadzenie do ich struktury ugrupowań degradowalnych (np. grup estrowych) lub związków, które są znane i metabolizowane przez mikroorganizmy. Związki te wbudować można w makrołańcuchy zarówno segmentów giętkich (dodając wielofunkcyjne poliiole), jak i segmentów sztywnych (stosując wielofunkcyjne izocyjaniany lub małowcząsteczkowe przedłużacze

łańcuchów i środki sieciujące). Grupy wrażliwe na degradację w obrębie segmentów giętkich wprowadza się używając trzy-, cztero- i więcej funkcyjne pochodne polikaprolaktonu, kwasu cytrynowego, węglanu polietylenoglikolu, polipropylenoglikolu, itd. Osobną grupę stanowią oleje roślinne i ich pochodne. Szczególnie ważnym substratem, istotnie zmieniającym parametry poliuretanu (w tym jego elastyczność i biokompatybilność), jest olej rycynowy, który do struktury poliuretanu wprowadzony może być bezpośrednio, bez wcześniejszej modyfikacji. Jednakże hydrofobowy charakter olejów znacznie spowalnia kinetykę degradacji poliuretanów. Głównym małowcząsteczkowym związkami sieciującymi, jakie stosowane są w syntezie poliuretanów jest gliceryna. Często stosuje się także węglowodany (np. glukozę, maltozę, itp.) i pochodne lignocelulozy. Natomiast najbardziej popularnym trójfunkcyjnym izocyjanianem jest triizocyjanian lizyny. Jego wysoką zaletą jest degradacja do lizyny – naturalnego aminokwasu.

Biorąc pod uwagę budowę poliuretanów liniowych, które syntezowałam z udziałem polikaprolaktonodiolu (PCL_{diol}), uznałam, że dla określenia wpływu usieciowania na właściwości (w tym podatności na degradację) poliuretanów z syntetycznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) do struktury segmentów giętkich wprowadzić należy oligomery polikaprolaktonotriolu (PCL_{triol}) (zamiast PCL_{diol}). W ten sposób skład chemiczny zarówno segmentów giętkich, jak i sztywnych został zachowany, zmieniła się natomiast architektura poliuretanu. Opierając się na opracowanej wcześniej syntezie poliuretanów liniowych, po odpowiedniej jej modyfikacji, otrzymałam serię poliuretanów usieciowanych, różniących się stosunkiem wagowym R,S-PHB: PCL_{triol} . Ucieciowane poliuretany zsyntezowane zostały metodą prepolimerową, w masie na etapie prepolimeryzacji oraz w roztworze (w DMF) podczas przedłużania łańcuchów prepolimeru.

W pracy pt. **“Degradability of cross-linked polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate and modified with polylactide”**, opublikowanej w Chemical Papers. 2017 i dostępnej *online* na stronie <http://link.springer.com/article/10.1007/s11696-017-0218-4> (pkt 4b, poz. 6, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 6, Zał. 5) zaprezentowałam wyniki badań gęstości, właściwości termicznych i sorpcyjnych, struktury powierzchni, a także podatności na degradację w roztworze hydrolitycznym oraz utleniającym dwóch poliuretanów (ze stosunkiem wagowym R,S-PHB: PCL_{triol} = 10:90 lub 30:70 w segmentach giętkich) i ich mieszanin z poli([D,L]-laktydem). W związku z nierozpuszczalnością usieciowanych poliuretanów, roztwór PLA w DMF (w rozpuszczalniku, w którym prowadzono również etap przedłużania łańcuchów prepolimeru) dodano, przy

intensywnym mieszaniu, do roztworu poliuretanu przed jego wylaniem na teflonowe płytki i uformowaniem w postaci folii.

Zwiększenie ilości polihydroksymaślanu w strukturze segmentów giętkich usieciowanych poliuretanów oraz zmieszanie z polilaktydem spowodowało wzrost sorpcji wody i oleju oraz szybkości degradacji próbek w obu środowiskach. Dodanie większej ilości R,S-PHB oraz zmieszanie z niewielką ilością (5 %wag.) PLA zwiększyło odległości między węzłami sieci w poliuretanie usieciowanym, a przez to ruchliwość łańcuchów. Zarówno R,S-PHB, jak i PLA są związkami amorficznymi. Uzyskana dzięki temu większa mobilność łańcuchów segmentów giętkich spowodowała ich lepsze uporządkowanie i utworzenie form krystalicznych. Pomimo większej krystaliczności próbek zmniejszenie stopnia usieciowania ułatwiło ruchliwość łańcuchów i wnikanie cząsteczek wody wraz z innymi czynnikami degradacyjnymi (jak wolne rodniki w roztworze utleniającym) i przyspieszyło proces degradacji poliuretanów i ich mieszanin.

Ważną rolę w procesie degradacji pełni morfologia powierzchni materiału - większa szorstkość powierzchni zwiększa jednocześnie powierzchnię działania cząsteczek wody, enzymów, mikroorganizmów, itd. Jak wykazały obserwacje pod mikroskopem sił atomowych (AFM), zwiększenie ilości R,S-PHB w strukturze poliuretanów i ich zmieszanie z PLA zwiększyło szorstkość powierzchni. Średnia szorstkość powierzchni poliuretanu wzrosła z 3 nm dla PUR z 10%wag. R,S-PHB w segmentach giętkich do 9 nm (dla PUR z 30%wag. R,S-PHB) i do 21 nm (dla mieszaniny PUR/PLA). Po inkubacji w roztworach degradacyjnych próbek materiałów stwierdziłam wyraźną erozję ich powierzchni (średnia szorstkość wzrosła nawet do 89 nm).

Zarówno zmiany masy próbek, jak i ich właściwości termicznych i morfologii powierzchni wskazały, że najbardziej podatnym na degradację w środowisku hydrolitycznym i utleniającym była mieszanina usieciowanego poliuretanu (o większej ilości R,S-PHB w strukturze segmentów giętkich) z polilaktydem. Należy jednak zaznaczyć, że po 36 tygodni inkubacji w roztworze buforu fosforanowego ubytek masy próbek tej blendy wyniósł tylko ok. 10 %. Zatem tworzywa te mogą być stosowane jako materiały ulegające stopniowej, powolnej degradacji w środowisku.

Co ciekawe – ubytek masy próbek usieciowanych poliuretanów i ich mieszanin z PLA, po inkubacji w roztworze hydrolitycznym, był większy niż analogicznych materiałów poliuretanów liniowych. Niewątpliwie dominującym czynnikiem była wyższa krystaliczność poliuretanów liniowych (entalpia topnienia segmentów giętkich wynosiła

48,9 J/g) niż usieciowanych (entalpia topnienia – 9,1 J/g). Efekt krystaliczności przeważał w tym wypadku nad zahamowaniem wnikania wody w głąb trójwymiarowej sieci wskutek sieciowania, a także nad wpływem szorstkości powierzchni (która była wyższa dla poliuretanów liniowych niż usieciowanych). Różnice w szorstkości powierzchni obserwowano pod mikroskopem elektronowym (SEM) powierzchni próbek (praca po pozytywnych recenzjach w czasopiśmie Chemical Papers; nie ujęta w spisie publikacji).

Większą podatnością na degradację niż mieszaniny PUR/PLA charakteryzowały się kompozyty usieciowanych poliuretanów z chitozanem (PUR/Ch). Wyniki badań zostały zaprezentowane w artykule pt. „**Degradability of cross-linked polyurethanes/chitosan composites**”, w czasopiśmie Polimery, 2017, 62, 7-8, 567-575 (pkt 4b, poz. 7, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 7, Zał. 5). Zwiększenie ilości amorficznego R,S-PHB w strukturze segmentów giętkich oraz zmieszanie poliuretanów z chitozanem zwiększyło sorpcję wody, co miało bezpośredni wpływ na ich podatność na degradację. Po 36 tygodniach inkubacji w roztworze hydrolitycznym masa kompozytu poliuretanu (z 30 % zawartością R,S-PHB w segmentach giętkich) z chitozanem (2,5% wag. w masie kompozytu) uległa zmniejszeniu o 25 %, zaś w roztworze utleniającym o ok. 13 % (dla tego poliuretanu z PLA ubytki masy wynosiły odpowiednio ok. 11 % i ok. 5 %). Jak wskazują zmiany przebiegu termogramów DSC próbek po inkubacji w obu roztworach, poliuretan uległ w czasie degradacji procesowi cięcia łańcuchów, które po uporządkowaniu utworzyły krystality (spowodowało to wzrost entalpii topnienia) lub dodatkowe usieciowania (zaobserwowano spadek entalpii topnienia). Natomiast temperatura topnienia segmentów giętkich przesunęła się w stronę wyższych wartości, co potwierdziło zarówno proces wtórnej krystalizacji, jak i usieciowania. Jak się można było spodziewać pod mikroskopem optycznym i mikroskopem sił atomowych zaobserwowałam wyraźną erozję powierzchni próbek, zwłaszcza po inkubacji kompozytów z chitozanem.

W monografii „Towaroznawstwo 2.0 w działaniu na rzecz jakości innowacji” w rozdziale pt. „**Nowe materiały poliuretanowe do celów medycznych**” Wyd. Komisja Nauk Towaroznawczych PAN w Poznaniu, 2015 (pkt 4b, poz. 3, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 3, Zał. 5) zaprezentowałam opracowaną metodykę otrzymania omówionych powyżej liniowych i usieciowanych poliuretanów z syntetycznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) i ich mieszanin z poli([D,L]-laktydem) i chitozanem, a także wyniki badań właściwości termicznych, sorpcyjnych i podatności na degradację. Poliuretany usieciowane charakteryzowały się większą sorpcją wody niż ich liniowe (o podobnym składzie chemicznym segmentów giętkich i sztywnych) odpowiedniki. Obie grupy polimerów

zaabsorbowały niewielką ilość oleju roślinnego. Wskazałam też na większą podatność kompozytów usieciowanych poliuretanów z chitozanem niż mieszanin z polilaktydem. Uważam, że istotne znaczenie miało słabe powiązanie cząstek chitozanu z matrycą poliuretanu - pod wpływem działania środowiska degradacyjnego chitozan uległ wymyciu z sieci poliuretanu. Wolne przestrzenie, jakie powstały po wypłukaniu chitozanu, ułatwiły wnikanie wody w głąb masy próbek, co przyspieszyło ich degradację.

Kolejnym etapem modyfikacji poliuretanów usieciowanych, jakim się obecnie zajmuję, jest zmniejszenie stopnia ich usieciowania przez wprowadzenie do struktury segmentów giętkich dodatkowego diolu – polikaprolaktonodiolu. Pozwoliło to na otrzymanie polimerów rozgałęzionych o większej elastyczności niż poliuretany usieciowane i lepszych właściwościach sorpcyjnych niż poliuretany liniowe. Wyniki tych badań zaprezentowałam na konferencji „Polymer Processing” w Gdańsku, 2017 (pkt III B2, poz. 31, Zał. 5) i jestem w trakcie przygotowania publikacji do tematycznego czasopisma naukowego.

Przeprowadziłam serię syntez poliuretanów rozgałęzionych i oznaczyłam, jak zmiana ilości triolu w budowie struktury segmentów giętkich i ilości amorficznego polihydroksymaślanu, wpłynęły na właściwości termiczne i sorpcyjne poliuretanów. Poliuretan zsyntezowany z polikaprolaktonotriolu i polikaprolaktonodiolu (stosunek wagowy $PCL_{\text{triol}}:PCL_{\text{diol}} = 1:12$) charakteryzował się wysoką krystalicznością segmentów giętkich (ΔH 46 J/g) i nieznaczną segmentów sztywnych (ΔH 11 J/g) oraz niewielką sorpcją wody. Zastąpienie części polikaprolaktonodiolu amorficznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) zmniejszyło krystaliczność segmentów giętkich, jednocześnie zwiększając ilość zaabsorbowanej wody. Zmniejszyła się również entalpia topnienia segmentów sztywnych. Zmniejszenie natomiast o połowę ilości polikaprolaktonotriolu (i jednocześnie ilości węzłów rozgałęzienia), przy zachowanym stosunku PCL_{diol} do R,S-PHB, zwiększyło krystaliczność segmentów giętkich (ΔH 45 J/g), ale także nieznacznie ilość zaabsorbowanej wody. Największą sorpcją wody (ok. 20 %) charakteryzowały się próbki poliuretanu z segmentami giętkimi zbudowanymi w 9 % wagowych z polikaprolaktonotriolu i w 48 % wagowych z poli([R,S]-3-hydroksymaślanu). Przypuszczam, że większa zdolność do sorpcji wody może przyspieszyć kinetykę degradacji otrzymanych rozgałęzionych poliuretanów w porównaniu do liniowych, pomimo dość wysokiej krystaliczności tych materiałów. Interesujący jest też wzrost właściwości sorpcyjnych poliuretanów rozgałęzionych względem oleju roślinnego. Zazwyczaj sorpcja oleju zarówno przez poliuretany liniowe, jak i usieciowane nie

przekraczała wartości 1 %. Liniowa budowa tych pierwszych sprzyjała tworzeniu wiązań wodorowych, co podobnie jak poprzeczne wiązania w poliuretanach usieciowanych utrudniało wnikanie oleju w głąb struktury polimeru. Natomiast długie boczne łańcuchy w sieci poliuretanów rozgałęzionych utrudniały tworzenie wiązań wodorowych, tworząc jednocześnie duże przestrzenie wewnątrz sieci, w które wniknąć mogą cząsteczki olejów. Najwyższą sorpcją oleju (24,3 %) charakteryzował się poliuretan, którego segmenty giętkie zbudowane były tylko z łańcuchów hydrofobowego polikaprolaktonu. Natomiast częściowe zastąpienie polikaprolaktonodiolu poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) zwiększyło prawdopodobnie hydrofilowość poliuretanów (wpływ polihydroksymaślanu na wzrost hydrofilowości poliuretanów liniowych zaobserwowałam w czasie przygotowania doktoratu), gdyż sorpcja oleju zmniejszyła się do ok. 6 %, a przy 48 % zawartości R,S-PHB w segmentach giętkich nawet do 2 %.

Aby zwiększyć oddziaływanie między matrycą, a chitozanem w kompozytach poliuretanów usieciowanych i rozgałęzionych do masy kompozytów dodałam organofilizowanego montmorylonitu, będącego nanometrycznym, glinokrzemianem warstwowym. Jak wskazałam we wspomnianym wyżej rozdziale „**Nowe materiały poliuretanowe do celów medycznych**” monografii „Towaroznawstwo 2.0 w działaniu na rzecz jakości innowacji” (pkt 4b, poz. 3, Zał. 3 oraz pkt IB, poz. 3, Zał. 5) dodanie tylko 1 % wag. montmorylonitu do kompozytu poliuretanu usieciowanego zmniejszyło jego sorpcję wody, stopień spęcznienia w chloroformie i podatność na degradację w warunkach hydrolitycznych. Jak wspomniałam wcześniej cząstki chitozanu po badaniu sorpcji wody i podatności na degradację były wymywane z masy kompozytu (osadzały się na dnie pojemników, w których prowadzono doświadczenie), co ułatwiało wnikanie wody w głąb masy kompozytu. Tymczasem wprowadzenie montmorylonitu wyraźnie zwiększyło oddziaływanie między łańcuchami poliuretanu, a chitozanem, uniemożliwiając wypłukiwanie polisacharydu z matrycy kompozytu (po inkubacji nie obserwowałam wymytych cząstek chitozanu). Obecność montmorylonitu znacznie spowolniła kinetykę degradacji kompozytu. Wyniki degradacji w roztworze hydrolitycznym i utleniającym kompozytów usieciowanych poliuretanów (o 10 i 30-procentowej zawartości R,S-PHB w segmentach giętkich) z chitozanem i montmorylonitem prezentowałam na konferencji Polymat 2016 (pkt IIIB2., poz. 28, Zał. 5). W warunkach hydrolitycznych wpływ montmorylonitu na utrzymanie cząstek chitozanu w matrycy kompozytu był taki sam, niezależnie od ilości polihydroksymaślanu. Natomiast w roztworze utleniającym kompozyt PUR/Ch (z 10 % wag. R,S-PHB) z montmorylonitem zdegradował w większym stopniu po 16 tygodniach inkubacji niż kompozyt bez montmorylonitu. Przypuszczam, że wpływ

miała obecność (lub jej brak) fazy krystalicznej segmentów sztywnych. Przy mniejszej ilości R,S-PHB w strukturze poliuretanu segmenty sztywne utworzyły krystality (o niskiej entalpii topnienia ok. 3 J/g), które całkowicie zaniknęły po dodaniu montmorylonitu do masy kompozytu. Większa podatność fazy amorficznej segmentów sztywnych na utlenianie niż fazy krystalicznej spowodowała, że kompozyt z chitozaniem i montmorylonitem zdegradował w większym stopniu po inkubacji w roztworze utleniającym niż kompozyt bez montmorylonitu. Kompozyty poliuretanu z większą ilością R,S-PHB charakteryzowały się natomiast wyższą entalpią topnienia segmentów giętkich i całkowitą amorficznością segmentów sztywnych. Te ostatnie zaczęły tworzyć formy krystaliczne dopiero po dodaniu montmorylonitu (ich entalpia topnienia wynosiła ok. 9 J/g). Spowodowało to, że kompozyt bez montmorylonitu degradował szybciej niż kompozyt z montmorylonitem.

Natomiast kompozyt rozgałęzionego poliuretanu z chitozaniem, wobec montmorylonitu zwiększył swoje właściwości sorpcyjne, zarówno względem oleju roślinnego, jak i wody (wyniki prezentowano na konferencji ICPPC 2017; pkt III B2., poz. 30, Zał. 5). Cząstki chitozanu, podobnie jak w przypadku kompozytów z montmorylonitem poliuretanów usieciowanych, nie uległy wypłukaniu podczas inkubacji w wodzie dejonizowanej. Wyniki tych badań planuję opublikować w tematycznym czasopiśmie naukowym.

Przeprowadzone próby modyfikacji poliuretanów z syntetycznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem), poprzez zmianę budowy ich segmentów giętkich, architektury polimeru i dodatek biopolimerów wykazały, że można wpływać na podatność na degradację tych materiałów, a docelowo gotowych produktów. Obecność zaś naturalnych lub syntetycznych odpowiedników naturalnych związków w masie materiału daje pewność, że produkt ten nie będzie stanowić zagrożenia dla środowiska go otaczającego, zarówno w zastosowaniach medycznych, jak i w innych dziedzinach.

Najważniejsze osiągnięcia:

- Opracowanie metod syntezy rozgałęzionych i usieciowanych poliuretanów z wbudowanym w strukturę segmentów giętkich syntetycznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem).
- Określenie wpływu stopnia rozgałęzienia i usieciowania oraz ilości poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) w poliuretanach na ich właściwości sorpcyjne, termiczne i podatność na degradację.
- Opracowanie metod modyfikacji liniowych i usieciowanych poliuretanów biopolimerami – chitozanem i polilaktydem.
- Określenie wpływu biopolimerów na właściwości materiałów poliuretanowych.
- Określenie wpływu dodatku montmorylonitu na właściwości kompozytów poliuretanów rozgałęzionych i usieciowanych.

Zgodnie z modelem „simpleksu towaroznawczego” podstawowe cechy towarów określone są przez pojęcie jakości. Jak pisałam w artykule wysłanym do czasopisma Problemy Jakości (praca jest w trakcie recenzji) „jakość materiału polimerowego zależy od warunków prowadzenia syntezy – od czystości i stechiometrycznej ilości substratów wyjściowych, odpowiedniego doboru warunków (temperatury, ciśnienia, czasu, zastosowanego katalizatora), prowadzących do całkowitego przereagowania grup funkcyjnych”, a także od doboru odpowiednich substratów. Podczas pracy w laboratorium widziałam jak łatwo można popełnić błąd podczas syntezy polimeru i jak bardzo wpływa to na właściwości produktu końcowego. Poznałam też jak przez chemiczne i fizyczne modyfikacje uzyskać można założoną z góry jakość poliuretanu, zgodną z jego potencjalnym zastosowaniem.

Opracowując metodę syntezy poliuretanu i sposoby jego modyfikacji oraz oznaczając jego właściwości korzystam głównie z instrumentów dostępnych w ramach nauk przyrodniczych i technicznych. Wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych, a także podatności otrzymanych liniowych, rozgałęzionych i usieciowanych poliuretanów oraz ich mieszanin i kompozytów wskazują, że materiały te mogą znaleźć zastosowanie w dziedzinach wymagających powolnego rozkładu produktu (na przykład z jednoczesnym uwalnianiem substancji czynnej lub po skończonym czasie użytkowania). Obejmuje to niezwykle ważny obszar nauk ekonomicznych w aspekcie społecznym, gdzie istotne jest zarówno uzyskanie degradowalnego rusztowania do wzrostu tkanki miękkiej lub

twardej (inżynieria tkankowa) i nośnika leku (farmakologia), jak też nośnika nawozów (rolnictwo) i elastomeru lub powłoki, przeznaczonych do krótkotrwałego użytkowania, które po zużyciu ulegają biodegradacji do nietoksycznych produktów, nie obciążając tym samym środowiska naturalnego.

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH, DYDAKTYCZNYCH I ORGANIZACYJNYCH

a). Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

Zakres pracy magisterskiej, pt. *Poliuretany otrzymywane z udziałem cykloalifatycznego diizocyjanianu i oleju rycynowego*, której celem było otrzymanie poliuretanów i zbadanie ich przydatności dla celów medycznych pod względem właściwości fizycznych i chemicznych, dał mi możliwość zapoznania się z chemią poliuretanów, zwłaszcza o potencjalnym zastosowaniu w inżynierii tkankowej i dlatego po rozpoczęciu pracy w Katedrze Chemii AM w Gdyni zajęłam się ich syntezą.

Równolegle prowadziłam też badania podatności na degradację w warunkach naturalnych kompostu z osadem czynnym i wody morskiej produktów handlowych (polietylenu SPI-TEK, firmy Symphony Environmental oraz materiałów skrobiowych MaterBi Agro, firmy Novamont i Mulch Film, firmy Proterra) (pkt IIB, poz. 3, Zał. 5; pkt IIB, poz. 4, Zał. 5; pkt IIB, poz. 8, Zał. 5), a także materiałów wykonanych przez inne grupy badawcze (kompozytów z Ramią oraz mieszanin PLA/PHB) (pkt IIA, poz. 3, Zał. 5; pkt IIA, poz. 1, Zał. 5; pkt IIB, poz. 9, Zał. 5; pkt IIB, poz. 10, Zał. 5; pkt IIB, poz. 11, Zał. 5).

Byłam także promotorem pracy magisterskiej dotyczącej odporności metakrylanowego materiału protetycznego na działanie środowiska hydrolitycznego, utleniającego, enzymatycznego oraz „sztucznej śliny”. Wyniki przedstawiono w pracy pt. „Degradation of the polymer prosthetic material in model body fluids” w *Towaroznawczych Problemach Jakości* 2017, 2(51), 45-57 (punkt II B, poz. 20, Zał. 5).

Dzięki temu miałam możliwość zapoznania się z mechanizmami degradacji polimerów naturalnych, syntetycznych i ich kompozytów. Dało mi to także możliwość szerszego poznania metod badań postępu degradacji polimerów w różnych środowiskach.

Od początku pracy w AMG podjęłam współpracę z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych (CMPW) PAN w Zabrze, która trwa do dzisiaj i zaowocowała licznymi publikacjami i komunikatami na konferencjach krajowych i zagranicznych. W CMPW opracowano metodę syntezy i otrzymano poli([R,S]-3-hydroksymaślan) (R,S-PHB), obustronnie zakończony grupami hydroksylowymi lub grupami hydroksylową i karboksylową, co dało mi możliwość wprowadzenia go do struktury poliuretanów.

Pierwszym etapem badań, które stanowiły podstawę mojej pracy doktorskiej było opracowanie warunków syntezy aromatycznych i alifatycznych liniowych poliuretanów, w skład których wchodził oligomer R,S-PHB. Celem badań było uzyskanie materiału, który charakteryzował się biokompatybilnością względem organizmu ludzkiego. Poliuretany to wyjątkowe materiały, które dzięki równowadze hydrofilowo-hydrofobowej na powierzchni, charakteryzują się wysoką hemokompatybilnością. Natomiast używany przeze mnie R,S-PHB jest syntetycznym, otrzymanym na drodze anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia β -butyrolaktonu, odpowiednikiem naturalnego polihydroksymaślanu. Polihydroksymaślan produkowany jest przez organizmy, jako i) wysokocząsteczkowy (powyżej 10000 jednostek HB) materiał zapasowy, gromadzony w cytoplazmie komórek mikroorganizmów, ii) małowcząsteczkowy (100-300 jednostek HB) kompleks z polifosforanami, budujący ściany komórkowe, iii) krótkołańcuchowy (≤ 30 jednostek HB) oligo([R,S]-3-hydroksymaślan), związany z proteinami, którego obecność stwierdzono w komórkach ludzkich. Należało więc przypuszczać, że implant, otrzymany z materiału zawierającego polihydroksymaślan, może być kompatybilnym z organizmem żywym. Ponadto polihydroksymaślan naturalnie powstający w komórkach żywych jest polimerem amorficznym, natomiast podczas jego ekstrakcji przez ściany komórek bakterii w procesie biosyntezy ulega krystalizacji. Zatem syntetyczny (otrzymany na drodze syntezy chemicznej), niemal zupełnie amorficzny R,S-PHB może charakteryzować się większą biokompatybilnością z organizmem żywym niż polihydroksymaślan otrzymany na drodze biosyntezy.

Praca nad otrzymaniem poliuretanów o żądanych właściwościach (odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, biokompatybilności i biostatyczności) obejmowała ich syntezę w różnych warunkach (zmieniałam temperatury, czas poszczególnych etapów, kolejność dodawania substratów), z użyciem różnych substratów wyjściowych (zarówno w obrębie segmentów giętkich, jak i sztywnych oraz katalizatorów), a także przy różnych stosunkach molowych poszczególnych substratów i przy różnym sposobie formowania

folii końcowej (pkt IIA, poz. 2, 4 i 5, Zał. 3 oraz pkt IIB, poz. 2, 5, 7, 12, 13, Zał. 5). Kolejnym etapem było oznaczenie wybranych właściwości fizykochemicznych i biologicznych, które pozwoliły na stwierdzenie, że dany materiał nadaje się do dalszych badań nad jego zastosowaniem do celów medycznych (pkt IIA, poz. 6, 8, Zał. 3 oraz pkt IIB, poz. 14-16, 18, 19, Zał. 5).

Rezultatem tej części mojej pracy było przyznanie stopnia doktora nauk ekonomicznych z zakresu towaroznawstwa oraz uzyskanie patentu (pkt IIA1, poz. 1, Zał. 5). Wyniki przeprowadzonych badań zostały zebrane i zaprezentowane na kilkunastu konferencjach krajowych, a także opublikowane w czasopiśmie z listy Journal Citation Reports oraz znajdujących się na liście B MNiSW.

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej wstępne badania hemokompatybilności oraz biostatyczności poliuretanów, zawierających R,S-PHB, pozwoliły wytypować niektóre z nich do dalszych badań w kierunku zastosowań medycznych. Przeprowadzone zostały próby wyprzęgania wybranych poliuretanów metodą elektrospiningu (pkt IIA, poz. 6, Zał. 5). Najlepsze wyniki uzyskano dla poliuretanu, zawierającego w swojej strukturze obok R,S-PHB również polioksytetrametylendiol, co wynikało z niskiej krystaliczności tego polimeru. Stwierdzono, że wyprzęganie włókien z roztworu heksafluoro-2-propanolu pozwoliło na otrzymanie włókien o średnicy ok. 2 μm .

Kolejnym obszarem moich naukowych zainteresowań są zagadnienia dotyczące nowoczesnych trendów w kosmetologii, co związane jest z prowadzonymi przeze mnie zajęciami z Nanotechnologii w Kosmetologii i Dermatologii oraz pracami dyplomowymi studentów specjalności Menedżer Produktu Kosmetycznego oraz Towaroznawstwo i Zarządzanie Jakością.

Bardzo ważnym aspektem w prowadzonych badaniach jest szeroka współpraca z wieloma ośrodkami naukowymi, która zaowocowała 36 publikacjami (w tym rozdziałami w monografii) i 36 komunikatami konferencyjnymi.

Współpracuję z ośrodkami krajowymi:

- Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze,
- Politechniką Gdańską,
- Instytutem Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie,

a także z ośrodkami zagranicznymi:

- Wydziałem Nauk i Inżynierii, Szkoła Biologii, Chemii i Nauk Sądowych Uniwersytetu w Wolverhampton, UK (gdzie zatrudniony jest prof. dr hab. inż. Marek Kowalczyk),

- firmą Sabic B.V. w Geleen, Holandia (gdzie zatrudniona jest dr hab. Lidia Jasińska-Walc),
- Wydziałem Inżynierii Chemicznej i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Kraju Basków w San Sebastian, Hiszpania (gdzie zatrudniona jest dr inż. Agnieszka Tercjak).

W ramach swojej pracy naukowej wykonałam 15 recenzji artykułów naukowych, m.in. dla czasopism: Journal of Applied Polymer Science, International Journal of Polymeric Materials, Chemical Papers, Bio-Medical Materials and Engineering, Current Organic Synthesis i innych. Recenzowałam także prace autorów zgłoszonych do udziału w "The 6th Global Conference on Materials Science and Engineering", która odbędzie się w październiku br. w Chinach.

Od roku 2012 jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, zaś od 2016 – Polskiego Towarzystwa Towaroznawczego.

Brałam udział w projektach badań statutowych Katedry Towaroznawstwa Przemysłowego i Chemii AMG „Badanie materiałów w aspekcie ochrony środowiska i bezpiecznego transportu morskiego” w latach 2003-2005 i 2007-2014 oraz „Problemy ekologiczne w towaroznawstwie materiałów polimerowych i w transporcie morskim” w latach 2015-2016.

b). Osiągnięcia w zakresie działalności organizacyjnej

Jestem kierownikiem Laboratorium Analiz Polimerowych w Katedrze Towaroznawstwa Przemysłowego i Chemii AMG. W laboratorium prowadzone są analizy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej i mikroskopii optycznej oraz badania wybranych właściwości fizykochemicznych (np. gęstości, przepuszczalności pary wodnej, twardości) produktów polimerowych. Ocenia się również podatność polimerów naturalnych i otrzymanych na drodze chemicznej na degradację w warunkach naturalnych i laboratoryjnych.

Współorganizowałam stanowiska laboratoryjne dla nowo tworzonego kierunku - Menedżer Produktu Kosmetycznego w ramach przedmiotu Nowe Technologie w Kosmetologii.

Byłam Członkiem Technicznego Komitetu Programowego "The 2nd International Conference on Biomedical Engineering and Biotechnology" w Chinach w roku 2013.

W roku 2010 i 2011 reprezentowałam Akademię Morską w Gdyni na Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji „Technicon Innowacje” w Gdańsku. W roku 2010 uzyskałam srebrny medal za opracowanie metody syntezy liniowych poliuretanów z syntetycznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) dla celów medycznych.

Wielokrotnie (w latach 2011 - 2017) organizowałam i uczestniczyłam w imprezach towarzyszących Bałtyckiemu Festiwalowi Nauki, a także w dniach otwartych Wydziału Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa AMG.

Od roku 2016 jestem członkiem Grupy Ekspertckiej do spraw przyznawania stypendium wybitnym młodym naukowcom z zakresu Towaroznawstwa, powołanego przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

W uznaniu osiągnięć naukowo-badawczych, za wdrożenia wyników badań do praktyki, rozwój kadry naukowej i osiągnięcia dydaktyczne moja aktywność została wyróżniona Nagrodami Rektora Akademii Morskiej w Gdyni w latach 2010, 2011, 2012, 2015.

c). Osiągnięcia dydaktyczne

Uczestniczyłam w opracowaniu treści programowych (dla studentów kierunku Towaroznawstwo, specjalność Menedżer Produktu Kosmetycznego) przedmiotu Nowe Technologie w Kosmetologii.

Jestem współautorem programu zajęć nowo tworzonej na Wydziale Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa specjalności Gospodarka Bezodpadowa. Współuczestniczyłam w opracowaniu treści programowych tej specjalności dla przedmiotów: Termiczne Przetwarzanie Odpadów, Nowe Trendy w Towaroznawstwie Przemysłowym i Recykling Tworzyw Sztucznych.

W ramach pracy naukowo-dydaktycznej odpowiedzialna byłam za prowadzenie zajęć dydaktycznych (ćwiczeń laboratoryjnych, rachunkowych i wykładów) na kierunkach Towaroznawstwo i Zarządzanie Wydziału Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa (wcześniej Administracji), Transport i Transport Morski Wydziału Nawigacji oraz na kierunkach Mechanika i Budowa Maszyn i Inżynieria Bezpieczeństwa Wydziału Mechanicznego AMG.



Prowadziłam też wykład w ramach przedmiotu Towaroznawstwo Przemysłowe dla słuchaczy Studium Doktoranckiego Nauk Ekonomicznych w zakresie Towaroznawstwo.

Byłam promotorem 10 prac magisterskich i inżynierskich (2 następne są w trakcie realizacji) na Wydziale Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa AMG. Prace te dotyczyły dyscypliny towaroznawstwo i obejmowały badania nowych materiałów poliuretanowych (i ich kompozytów i mieszanin) i materiału protetycznego oraz postaw konsumentów wobec kosmetyków. Recenzowałam również 2 prace inżynierskie.

6. PODSUMOWANIE

Obszar moich badań, po uzyskaniu stopnia doktora, obejmował opracowanie syntezy liniowych, rozgałęzionych i usieciowanych poliuretanów, z syntetycznym poli([R,S]-3-hydroksymaślanem) w strukturze segmentów giętkich, ich modyfikacji chitozaniem i polilaktydem oraz zbadanie właściwości termicznych, powierzchniowych, sorpcyjnych i podatności na degradację otrzymanych materiałów. Nadrzędnym celem było otrzymanie oraz zbadanie materiałów poliuretanowych, o różnej charakterystyce, dostosowanej do ich potencjalnego zastosowania i uzyskanie tym samym pożądanego na rynku materiału degradablego i bezpiecznego dla środowiska. Otrzymanie i zbadanie nowego materiału wymagało wykorzystania nauk technicznych i przyrodniczych, a także uwzględnienia społecznych aspektów jego wpływu na organizm żywy i na obciążenie środowiska naturalnego.

Mój dorobek naukowy (po uzyskaniu stopnia doktora) składa się z 56 pozycji, obejmujących publikacje naukowe, monografię, rozdziały w monografiach, doniesienia konferencyjne na międzynarodowych i krajowych zjazdach, sympozjach i kongresach, recenzje publikacji do czasopism naukowych oraz patent.

W poniższej tabeli (Tabela 1) zaprezentowałam zestawienie mojego dorobku naukowego po uzyskaniu stopnia doktora, z podziałem na poszczególne formy aktywności.

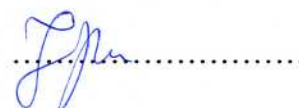
Tabela 1. Dorobek naukowy po osiągnięciu stopnia naukowego doktora

Rodzaj publikacji/ aktywności	Ilość	IF (wg bieżącej punk.)	Punkty MNiSW			
			całkowite		wg udziału	
			z dnia wydania	wg bieżącej punktacji	z dnia wydania	wg bieżącej punktacji
Artykuły w czasopismach indeksowanych w bazie JRC (lista A MNiSW)	11	12,957	225	220	130,39	117,89
Artykuły w czasopismach nieindeksowanych w bazie JRC	5	-	33	42	20,48	26,58
Współautorstwo monografii	1	-	20	20	2,5	2,5
Rozdziały w monografiach	2	-	10	10	10	10
Referaty naukowe ogłoszone na konferencjach	1	-	-	-	-	-
Postery i komunikaty prezentowane na konferencjach	20	-	-	-	-	-
Recenzje	15	-	-	-	-	-
Patenty	1	-	25	25	7,5	7,5
RAZEM	56	12,957	288	317	170,87	161,97

Liczba cytowań wg Web of Science **33** (bez autocytowań 24)
 Index Hirsha wg Web of Science **3**
 Liczba cytowań wg Google Scholar **88**
 Index Hirsha wg Google Scholar **6**

10.10.2017

Data



Podpis