

**Autoreferat**

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego prezentujący dorobek i osiągnięcia naukowe w szczególności określone w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytułach naukowych

**Dr Urszula Mizerska**

Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)

Łódź, 28.04.2023r

## Spis treści

1. Dane osobowe .....	4
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe .....	4
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....	4
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) .....	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	5
4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe .....	5
4.3. Omówienie celu naukowego ww. publikacji (patentów) i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania .....	9
4.3.1. Wstęp .....	9
4.3.2. Wprowadzenie - wskazanie celu naukowego .....	10
4.4. Omówienie osiągniętych wyników .....	11
4.4.1. Opracowanie nowej syntezy mikrosfer polisiloksanowych z funkcjonalizowanego PHMS-u i badania ich własności .....	11
4.4.1.1. Opracowanie syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych przy użyciu funkcjonalizowanego PHMS-u .....	12
4.4.1.2. Badanie struktury i własności mikrosfer otrzymanych z modyfikowanego PHMS-u. ....	14
4.4.1.2.1. Hydrofilowość mikrosfer polisiloksanowych. ....	14
4.4.2. Funkcjonalizacja mikrosfer polisiloksanowych i ich własności. ....	20
4.4.2.1. Funkcjonalizacja mikrosfer polisiloksanowych. ....	20
4.4.2.2. Własności funkcjonalizowanych mikrosfer polisiloksanowych. ....	20
4.4.2.3. Mikrosfery o własnościach biobójczych. ....	22
4.4.3. Opracowanie syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych przy użyciu diwinylobenzenu (DVB) jako środka sieciującego i badanie ich własności. ....	24
4.4.3.1. Opracowanie syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych z PHMS-u i DVB .....	24
4.4.3.2. Badania własności nowych mikrosfer polisiloksanowych otrzymanych przy użyciu DVB jako środka sieciującego. ....	28
4.4.3.2.1. Określenie hydrofilowości/hydrofobowości powierzchni .....	28
4.4.4. Mikrosfery SiCO z DVB .....	28
4.4.5. Otrzymywanie materiału SiC i jego własności .....	30
4.4.5. Otrzymywanie materiału powłokowego 2D .....	35
4.4.5.1. Opracowanie nowej metody sieciowania polihydrometylosiloksanu opartej na odkrytej z moim zasadniczym udziałem reakcji jego restrukturyzacji .....	35
4.5. Podsumowanie i wnioski .....	41
4.6. Cytowana literatura .....	42
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych i wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia) opublikowanych prac naukowych .....	47

<b>5.1. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych .....</b>	<b>47</b>
<b>5.2. Lista monografii opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego .....</b>	<b>49</b>
<b>5.3. Lista monografii opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora.....</b>	<b>53</b>
<b>6. Wskaźniki bibliometryczne .....</b>	<b>54</b>

## 1. Dane osobowe

**Dr Urszula Mizerska**

Ur. 2.04.1974r.w Radomiu

Adres zamieszkania: 91-321 Łódź

Ul. Sierakowskiego 43/45 m 48

e-mail: urszula.mizerska@cbmm.lodz.pl

tel. : +48 602 399 060

## 2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

### **2010** stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych w zakresie chemii

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź*

*Tytuł rozprawy doktorskiej: „Synteza polimerów i materiałów krzemowych z bioaktywnymi grupami azotowymi”*

*promotor: prof. dr hab. Julian Chojnowski*

*Praca doktorska została wyróżniona przez Radę Naukową CBMiM PAN w Łodzi.*

### **2000** tytuł magistra

*Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź*

*Tytuł pracy magisterskiej: „Konduktometryczne badania elektrolitów typu 1-1 w mieszaninach wody z metanolem”*

*promotor: dr hab. Adam Bald, prof. UŁ*

**1995-2000** *Studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi*

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

*Miejsce zatrudnienia: Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN,*

*Ul. Sienkiewicza 112, Łódź 90-363*

**2022** *adiunkt w Dziale Nanomateriałów Polimerowych, CBMiM PAN*

**2013** *specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych, CBMiM PAN*

**2005** *chemik w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych, CBMiM PAN*

**2001** *chemik w Samodzielnej Pracowni Polimerów Heteroorganicznych, CBMiM PAN*

#### 4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

##### 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Rodzaj osiągnięcia naukowego- monotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

### **Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)**

##### 4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl 9 monotematycznych publikacji **U1-U9**. Mój wkład w powstanie każdej pracy dokładnie opisałam w wykazie dorobku. W sześciu pracach jestem pierwszą autorką, a w czterech także korespondencyjną. Prace te powstały w ramach badań statutowych CBMiM PAN, grantów NCN, których byłam wykonawcą oraz grantu Miniatura, którego byłam kierownikiem.

Opracowanie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, ale stanowi ich zwięzłą charakterystykę. Wszystkie szczegóły takie jak: dane liczbowe, tabele, równania, dane spektroskopowe jak również opis stosowanej metodologii zawarte są w załączonych publikacjach i w materiałach uzupełniających (supporting information) do wybranych publikacji. Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono pogrubionymi symbolami np. **U1**; pozostałe publikacje cytowane w omówieniu numerowano według kolejności ich występowania.

#### **U1. U. Mizerska, W. Fortuniak, P. Pospiech, A. Sobczak, J. Chojnowski, S. Słomkowski**

*“Hydrophilic–hydrophobic properties of SiOH-loaded and modified polysiloxane microspheres and their interaction with  $\gamma$ -globulin”*

POLYMERS FOR ADVANCE TECHNOLOGY (2015) 26, 855–864

**pkt.MNiSW = 70 , IF = 3.665, cytowania: 13**

Mój udział polegał na opracowaniu strategii otrzymywania mikrosfer z PHMS-u o różnym stopniu hydrofilowości, opracowaniu metodyki i przeprowadzeniu badań własności hydrofilowo-hydrofobowych mikrosfer polisiloksanowych w spektroskopii UV-Vis, opracowaniu wyników badań oraz znaczny udział w przygotowaniu manuskryptu. W szczególności opracowałam metody adsorpcji barwnika i białka. Byłam odpowiedzialna za przygotowanie pierwotnej wersji pracy i przygotowanie odpowiedzi recenzentom.

#### **U2. U. Mizerska, W. Fortuniak, P. Pospiech, J. Chojnowski, S. Słomkowski ;**

*“Gamma Globulins Adsorption on Carbofunctional Polysiloxane Microspheres”*

**pkt.MNiSW = 70 , IF = 3.518, cytowania: 13**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wstępnym sformułowaniu celu badań, zaplanowaniu wszystkich prac doświadczalnych obejmujących preparatykę oraz charakterystykę mikrosfer, przeprowadzeniu badań adsorpcji barwnika i białka oraz opracowaniu wyników badań. Mój udział w przygotowaniu manuskryptu polegał na opracowaniu wstępnej i ostatecznej wersji manuskryptu oraz odpowiedzi recenzentom.

**U3. W. Fortuniak, P. Pospiech, U. Mizerska, J. Chojnowski, S. Słomkowski, A. Nyczyk-Malinowska, R. Lach, M. Hasik;**

*“ SiCO ceramic microspheres produced by emulsion processing and pyrolysis of polysiloxanes of various structures”*

CERAMICS INTERNATIONAL 42 (10) , pp.11654-11665, 2016

**pkt.MNiSW = 100 , IF = 4.527, cytowania:12**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu celu i koncepcji badań, zaplanowaniu i przeprowadzeniu części prac doświadczalnych oraz napisaniu manuskryptu. Opracowałam oraz wykonałam funkcjonalizację mikrosfer za pomocą styrenu. Wyznaczyłam rozkład wielkości otrzymanych cząstek. Byłam odpowiedzialna za przygotowanie rysunków i tabel w manuskrypcie, przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz poprawę manuskryptu według wskazanych wytycznych.

**U4. W. Fortuniak, P. Pospiech, U. Mizerska, J. Chojnowski, S. Słomkowski, A. Nyczyk-Malinowska, A. Wojteczko, E. Wisła-Walsh, M. Hasik;**

*„Generation of meso- and microporous structures by pyrolysis of polysiloxane microspheres and by HF etching of SiOC microspheres”*

CERAMICS INTERNATIONAL 44 (1) , pp.374-383, 2018

**pkt.MNiSW = 100 , IF = 4.527, cytowania: 14**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wstępnym sformułowaniu celu badań, zaplanowaniu prac doświadczalnych obejmujących preparatykę oraz charakterystykę mikrosfer zawierających większą ilość grup organicznych, które ulegają rozkładowi w temperaturze 600-650°C prowadząc do dużej porowatości. Mój udział w powstaniu manuskryptu polegał na przygotowaniu rysunków i części manuskryptu dotyczącej pirolizy cząstek w 600-650°C.

**U5. U. Mizerska, R. Halasa, K. Turecka, J. Chojnowski, P. Pospiech, W. Fortuniak, S. Słomkowski, T. Makowski, W. Machnowski , P. Sowinski;**

*„Bacterial cell killing properties of silver-loaded polysiloxane microspheres”*

JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 53 (10) , pp.7125-7137, 2018

**pkt.MNiSW = 100 , IF = 4.682, cytowania: 7**

Mój udział polegał na zaplanowaniu i wykonaniu funkcjonalizacji mikrosfer polisiloksanowych za pomocą związków krzemooorganicznych zawierających grupy tiolowe, zaplanowaniu badań ich

własności oraz opracowaniu wyników. Ponadto przygotowałam wstępną wersję manuskryptu, byłam autorem korespondencyjnym, kontaktowałam się z edytorem czasopisma, opracowałam odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowałam ostateczną, uzgodnioną wersję pracy.

**U6. W. Szymanski; S. Lipa; W. Fortuniak ; J. Chojnowski; P. Pospiech ; U. Mizerska; S. Slomkowski ; A. Nyczyk-Malinowska; M. Hasik;**

*„Silicon oxycarbide (SiOC) ceramic microspheres - Structure and mechanical properties by nanoindentation studies”*

CERAMICS INTERNATIONAL; 45; 11946-11954, 2019.

**pkt.MNiSW = 100 , IF = 4.527, cytowania: 17**

Mój udział polegał na zaplanowaniu prac związanych z generacją mikrosfer ceramicznych SiCO z większą ilością wolnego węgla (poprzez ceramizację mikrosfer polisiloksanowych sieciowanych diwinylobenzenem) i przygotowanie do badań ich struktury i własności mechanicznych.

**U7. U. Mizerska, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski ;**

*„Impact of cross-linker on the structure and hydrophilic-hydrophobic properties of polyhydromethylsiloxane-derived microspheres”*

POLYMERS FOR ADVANCE TECHNOLOGY, 2021, 32 (10) , pp.3967-3974

**pkt.MNiSW = 70 , IF = 3.665, cytowania:1**

Mój udział polegał na wstępnym sformułowaniu celu badań, zaplanowaniu prac doświadczalnych obejmujących preparatykę oraz charakterystykę mikrosfer preceramicznych z kontrolowaną ilością węgla do generacji mikrosfer SiC i badania ich struktury i własności. Ponadto kierowałam grantem, w ramach którego wykonano te badania oraz opracowałam wyniki a także przygotowałam wstępną wersję manuskryptu. Korespondowałam z edytorem czasopisma, opracowałam odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowałam ostateczną, uzgodnioną wersję pracy.

**U8. U. Mizerska , W. Fortuniak , J. Chojnowski , S. Rubinsztajn , J. Zakrzewska , I. Bak-Sypien , A. Nyczyk-Malinowska;**

*“Porous SiC and SiC/C-f Ceramic Microspheres Derived from Polyhydromethylsiloxane by Carbothermal Reduction”*

MATERIALS, 2022, 15, 81. <https://doi.org/10.3390/ma15010081>

**pkt.MNiSW = 140 , IF = 3.748, cytowania: 1**

Mój udział polegał na sformułowaniu celu badań, zaplanowaniu prac doświadczalnych obejmujących otrzymanie mikrosfer SiC i badanie ich własności. Kierowałam grantem, w ramach którego wykonano te badania oraz opracowałam wyniki a także przygotowałam wszystkie rysunki, schematy i tabele, korespondowałam z edytorem czasopisma jako autor wysyłający, opracowałam odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowałam ostateczną, uzgodnioną wersję pracy .

**U9. U. Mizerska , S. Rubinsztajn, J. Chojnowski , M. Cypryk, P. Uznanski, A.Walkiewicz-Pietrzykowska, W. Fortuniak**

*“Self-Restructuring of Polyhydromethylsiloxanes by the Hydride Transfer Process: A New Approach to the Cross-Linking of Polysiloxanes and to the Fabrication of Thin Polysiloxane”*  
MATERIALS; 2022, 15, 6981.

**pkt.MNiSW = 140 , IF = 3.748, cytowania: 1**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu prac doświadczalnych służących zbadaniu reakcji samorestrukturyzacji PHMS-u, wykonaniu badań spektroskopowych w trakcie kinetyk, charakteryzacji otrzymanych polimerów m.ni. poprzez wyznaczenie mas cząsteczkowych poszczególnych produktów reakcji, dyskusji wyników, zaplanowaniu zastosowania tej reakcji do generowania cienkich filmów z usieciowanego polisiloksanu a także przygotowaniu wstępnej wersji manuskryptu. Jako autor wysyłający korespondowałam z edytorem, odpowiedziałam na uwagi recenzentów i przygotowałam ostateczną wersję manuskryptu.



### **4.3. Omówienie celu naukowego ww. publikacji (patentów) i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **4.3.1. Wstęp**

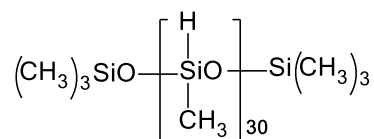
W ostatnich latach obserwujemy szybki rozwój w dziedzinie nowych technologii, który wymusza poszukiwanie materiałów o unikalnych właściwościach. Wyczerpywanie się i wzrost cen surowców takich jak ropa naftowa czy gaz ziemny oraz polityka klimatyczna związana z istotną redukcją „ślądu węglowego” kieruje zainteresowanie nauki i przemysłu w stronę innych źródeł/tworzyw. Coraz szerzej stosowane są obecnie polisiloksany ze względu na ich unikatowe własności mechaniczne (szczególnie giętkość łańcucha) i odporność na temperaturę. Najbardziej znanym i powszechnie używanym jest polidimetylosiloksan (PDMS), którego jednakże nie można modyfikować chemicznie, ponieważ nie posiada on grup reaktywnych. Szczególne znaczenie wśród polisiloksanów ma polihydrometylosiloksan (PHMS) dzięki obecności dużej ilości reaktywnych grup SiH. Jest to polimer najbliższy polimerom nieorganicznym, o najmniejszym udziale części organicznej. W porównaniu z krzemionkami i krzemianami ma wiele zalet, bo można go bezproblemowo modyfikować, sieciować a także po usieciowaniu - poddawać procesom ceramizacji. Jest tani i łatwo dostępny dzięki oparciu jego syntezy bezpośrednio na  $\text{MeSiHCl}_2$ .

W wielu zastosowaniach ważna jest nie tylko budowa i skład chemiczny użytych materiałów, ale również ich forma i kształt, który jest uzyskiwany już na poziomie syntezy. Mikrosferyczna forma materiałów jest atrakcyjna dla zastosowań w wielu dziedzinach medycyny, nauki i techniki. Jest wiele możliwości wykorzystania mikrosfer: jako nośniki leków i szczepionek z kontrolowanym uwalnianiem (1), biosensory (2), aktywne podłoża dla antygenów (3), fazy do chromatografii cieczowej (3), oraz nośniki dla układów enzymatycznych w reakcjach biologicznych (4) (5). Mikrosfery mają także zastosowanie do: rozdziału białek (6), hodowli komórkowych (7) (8) czy generowania biocydów (9). Polisiloksanowe mikrosfery stanowią świetne podłoże dla katalizatorów (10) (11) (12) (13) (14). Ponadto mogą być użyteczne w technologiach poprawiających własności mechaniczne materiałów wynikające z ich rozproszenia (15) (16). Dzięki modyfikacjom chemicznym mogą również nadawać różną funkcjonalność materiałom, jak chociażby wrażliwość na pewne czynniki zewnętrzne np. obecność określonej substancji chemicznej (9) (17) (18).

Kulisty kształt cząstek ze względu na optymalny stosunek powierzchni do objętości, wpływa na lepkość matrycy napełnionej mikrosferami, ułatwia dostęp do ich powierzchni, którą też stosunkowo łatwo jest oszacować po wyznaczeniu średnic, zapewnia większą objętość i efektywność wypełniacza. Materiał mikrosfer - polisiloksan, nadający im elastyczność, powoduje, że są one również obojętne fizjologicznie, wytrzymałe na czynniki chemiczne i zmiany temperatury. Obecność grup -SiH i -SiOH w łańcuchu polisiloksanowym daje możliwość funkcjonalizowania, a co za tym idzie zmiany własności mikrosfer, poprzez penetrację usieciowanego materiału przez rozpuszczalniki organiczne i udział w reakcjach grup reaktywnych obecnych w całej objętości, nie tylko z powierzchni. Poliwędrodometylosiloksan czy polidimetylosiloksan są znane jako materiały hydrofobowe. Strategia przyjęta podczas otrzymywania mikrosfer powoduje, że powstaje duża ilość grup -SiOH co zmienia ich charakter na hydrofilowy.

#### 4.3.2. Wprowadzenie - wskazanie celu naukowego

Celem naukowym moich badań było uzyskanie nowych materiałów krzemowych w skali *mikro* o wymiarze 3D oraz cienkich warstw 2D o grubościach w skali *nano* poprzez funkcjonalizację i sieciowanie poliwędrodometylosiloksanu (PHMS-u). Zamierzonymi materiałami były: mikrosfery polisiloksanowe, mikrosfery ceramiczne krzemotlenowęgłowe (SiOC) i z węgla krzemu (SiC) oraz polisiloksanowe materiały powłokowe. Otrzymanie tych materiałów wymagało opracowania strategii działania w celu skorelowania funkcjonalizacji PHMS-u z procesem sieciowania i formowania materiałów 2D (powłok) i 3D (mikrosfer) oraz ich pożądanymi własnościami. Polimerem wyjściowym do wszystkich badań był PHMS o niezbyt dużej masie  $M_n = 2\ 000\ \text{g/mol}$ , który miał około 30 jednostek siloksanowych  $\text{MeHSiO}$  w liniowym łańcuchu zakończonym z obu stron jednostkami trimetylosililowymi. Jest to tani i szeroko dostępny substrat. (Rysunek 1)



**Rysunek 1.** Poliwędrodometylosiloksan (PHMS).

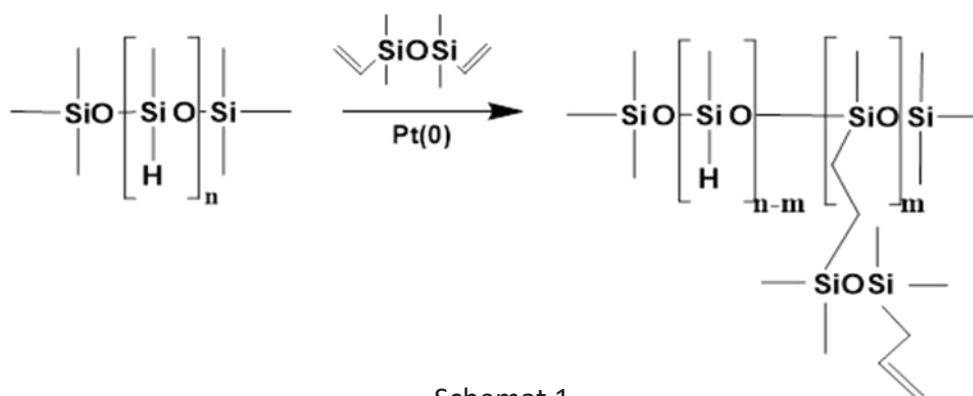
W moich badaniach chciałam wykazać, że funkcjonalizacja dostępnych grup SiH i sieciowanie PHMS może prowadzić do otrzymania materiału o określonych, pożądanых

własnościach. Do realizacji tych zamierzeń wybrałam dwie drogi sieciowania: hydrosililowanie w obecności katalizatora Karstedta (kompleksu Pt(0)) oraz samorestrukturyzację polimeru liniowego. Pierwszej metody użyłam do otrzymania mikrosfer siloksanowych, z kolei drugą z nich wykorzystałam do syntezy materiału powłokowego. Z kolei do otrzymania mikrosfer ceramicznych SiCO i SiC zastosowałam pirolizę/sieciowanie termiczne mikrosfer z PHMS.

#### 4.4. Omówienie osiągniętych wyników

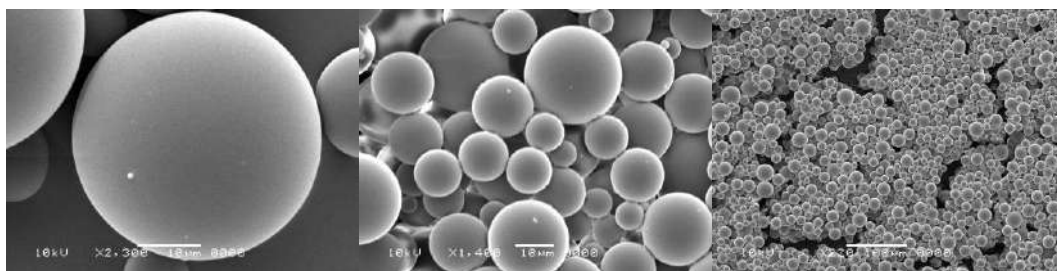
##### 4.4.1. Opracowanie nowej syntezy mikrosfer polisiloksanowych z funkcjonalizowanego PHMS-u i badania ich własności (U1, U3).

Kilka lat temu w zespole prof. J. Chojnowskiego opracowaliśmy syntezę mikrosfer polisiloksanowych (19) (20). Pierwszy etap stanowi funkcjonalizacja polihydrometylosiloksanu w reakcji 1,2-diwinyl-1,1,2,2-tetrametylodisiloksanu (DVTMDS) z PHMS-em w obecności katalizatora Karstedta (kompleks Pt(0)) w dioksanie (Schemat 1). Po osiągnięciu wysokiego stopnia podstawienia cząsteczek disiloksanu do PHMS-u dochodzi do silnego rozgałęzienia polimeru, wzrasta jego lepkość, jednakże nie można doprowadzić do jego całkowitego usieciowania. W drugim etapie następuje tworzenie emulsji polimeru metodą mechaniczną (homogenizacja) w roztworze wodnym surfaktanta, którym jest alkohol poliwinylowy. W emulsji zachodzi powoli tworzenie sieci polimeru w wyniku reakcji hydrosililowania grupami SiH polimeru wiszących grup winylowych w obecności katalizatora Pt(0) wprowadzonego na początku I-ego etapu procesu.



W wyniku homogenizacji powstaje układ podwójnej emulsji. Nanokropki wody są rozproszone w mikrokropelkach polimeru, które powstały podczas emulgowania dioksanowego

roztworu polimeru. To właśnie ta woda jest odpowiedzialna za powstawanie dużej liczby jednostek –Me(HO)SiO- na polisiloksanie. Pt(0) katalizuje reakcje hydrolizy SiH oraz kondensacji z tworzeniem mostków Si-O-Si. Proces ten dodatkowo utrwala/stabilizuje sferyczną strukturę mikrosfer. Ostatecznym potwierdzeniem uzyskania materiału w postaci kulistych cząstek są mikrofotografie SEM pokazane na Rys.2.



**Rysunek 2.** Mikrofotografie SEM mikrosfer otrzymanych przez sieciowanie PHMS-u za pomocą 1,2-divinylo-1,1,2,2-tetrametylodisiloksanu(DVTMDS).

Ze względu na potencjalne zastosowania biomedyczne mikrosfer, ważnym aspektem syntezy była ścisła kontrola ich hydrofobowo-hydrofilowego charakteru. Nowego typu mikrosfery polisiloksanowe otrzymałam w wyniku modyfikacji polimeru wyjściowego, zastosowania innych środków sieciujących a także w wyniku chemicznej modyfikacji uprzednio wytworzonych mikrosfer.

#### **4.4.1.1 Opracowanie syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych przy użyciu funkcjonalizowanego PHMS-u (U1, U3)**

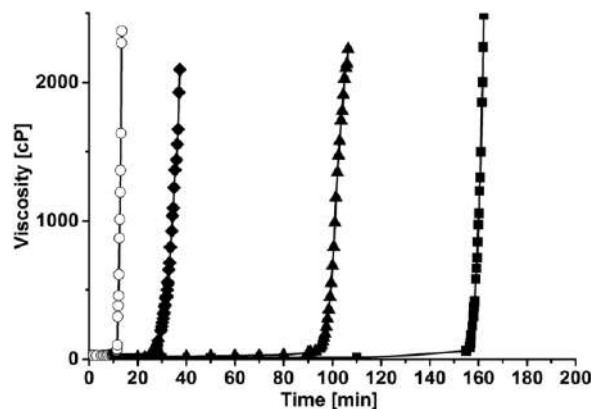
Jednym z pierwszych moich osiągnięć było opracowanie syntezy mikrosfer z poliwdorosiloksanu funkcjonalizowanego grupami alkoksyłowymi (U1) i fenyloetyłowymi (U3). Celem modyfikacji PHMS-u izopropanolem, wprowadzającej ugrupowania alkoksyłowe do łańcucha, była kontrola własności hydrofilowych mikrosfer, jak również poprawienie metody ich syntezy. Z kolei celem wprowadzenia grup 2-fenyloetylowych do PHMS-u było zwiększenie zawartości węgla aromatycznego w materiale końcowym.

Na uwagę zasługuje fakt, że w obu przypadkach funkcjonalizację PHMS-u i I etap tworzenia mikrosfer prowadziłam w tej samej kolbie i oba procesy są katalizowane przez ten sam platynowy katalizator Karstedta – zarówno przyłączenie grupy izopropoksyłowej/fenyloetyłowej jak i hydrosililowanie divinyldisiloksanu. Katalizatorem dla procesów hydrolizy i

kondensacji, które następują po emulsyfikacji w roztworze wodnym surfaktanta na dalszym etapie formowania mikrosfer jest także ta sama Pt(0). Jest to zaleta, bo wystarczy jedna porcja katalizatora który powoduje 3 następujące po sobie reakcje w jednej kolbie.

Strategię uzyskania mikrosfer o różnym stopniu hydrofilowości oparłam na wprowadzeniu we wstępnym etapie określonej ilości grup izopropoksylowych do PHMS-u. Uzyskałam to poprzez dodanie odpowiedniej ilości alkoholu izopropylowego do mieszaniny reakcyjnej, a następnie po dodaniu DVTMDS-u do reaktora prowadziłam hydrosililowanie. Ponadto zaproponowałam również badania lepkości układu w I etapie tego procesu, aby lepiej określić moment, w którym powinna nastąpić emulsyfikacja. Wyniki uzyskane podczas badań umieściłam w publikacji **U1**.

Do roztworu polihydrometylosiloksanu dodawałam określone ilości alkoholu izopropylowego w obecności katalizatora Karstedta Pt(0), aby przyłączyć grupy izopropoksylove do SiH. Postęp reakcji badałam poprzez obserwacje zmian lepkości układu w czasie, przy zastosowaniu 10%, 25% i 50% molowych izopropanolu w stosunku do SiH (Rys.3). Proces hydrosililowania diwinylo-disiloksanu (DVTMDS) charakteryzuje się tym, że początkowo lepkość układu rośnie bardzo wolno, a następnie przy uzyskaniu określonego stopnia podstawienia – wzrost jest gwałtowny i właściwie pozostaje krótki czas na emulsyfikację, co można uważać za wadę tego podstawowego procesu. Gdy rozpoczniemy ją za wcześnie, powstaje za mało mostków Si-C i mikrosfery mają głównie wiązania Si-O-Si. Natomiast gdy emulsyfikacja jest wykonana choćby kilka sekund po czasie – polimer jest już rozgałęziony w takim stopniu, że nie powstają mikrosfery. Reakcję hydrosililowania monitorowałam za pomocą chromatografii gazowej GC, obserwując spadek stężenia disiloksanu w roztworze wobec wzorca. Równocześnie badałam lepkość roztworu po dodaniu alkoholu izopropylowego. Okazało się, że czas indukcji tego etapu jest tym dłuższy im większą ilość alkoholu dodano, zapewne z powodu zawady sterycznej grup izopropoksylowych wprowadzonych do PHMS-u. Jest to korzystne zjawisko, bo zapewnia dłuższy czas na emulsyfikację. (Rys.3)



**Rysunek 3.** Zmiany lepkości w trakcie reakcji hydrosylilowania 1,3-divinylotetrametylodisiloksanu PHMS-em: ○ – niemodyfikowane i modyfikowane w reakcji z izopropanolem przy użyciu : ◆ – 10 mol%, ▲ – 25 mol%, and ■ – 50 mol% alkoholu w stosunku do SiH w PHMS-ie. Temperatura reakcji 45°C.

Sposób uzyskania mikrosfer o różnej zawartości pierścieni aromatycznych opartam na wprowadzeniu we wstępnym etapie grup fenyloetylowych do PHMS-u, co uzyskałam poprzez reakcję styrenu z PHMS w dioksanie w obecności katalizatora Karstedta Pt(0). Dzięki monitorowaniu reakcji poprzez chromatografię gazową GC wobec wzorca określiłam moment dodania DVTMDS czyli całkowitego przyłączenia grup 2-fenyloetylowych. Otrzymałam mikrosfery, homogenizując mieszaninę w standardowych warunkach a następnie prowadząc reakcje wytworzenia dodatkowych mostków sieciujących poprzez hydrolizę i kondensację. Reakcja sieciowania polimeru podstawionego styrenem była znacznie wolniejsza, najprawdopodobniej ze względu na dużą zawadę steryczną pierścieni fenyloetylowych. Uzyskane mikrosfery okazały się większe ( $D_{av} = 53.2 \mu\text{m}$ ) niż te standardowe ( $D_{av} = 26.8 \mu\text{m}$ ). Po ceramizacji badałam ich własności fizykochemiczne, a wyniki badań znalazły się w kolejnych publikacjach [U3](#), [U4](#), [U6](#).

#### 4.4.1.2. Badanie struktury i własności mikrosfer otrzymanych z modyfikowanego PHMS-u.

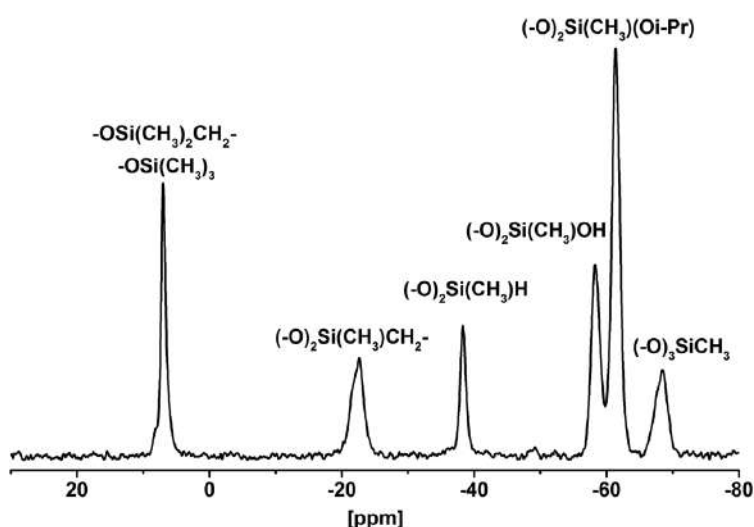
##### 4.4.1.2.1. Hydrofilowość mikrosfer polisiloksanowych.

W pracach [U1](#), [U2](#), [U8](#) znajdują się rezultaty badań dotyczące określenia charakteru hydrofilowo-hydrofobowego mikrosfer. Jest to bardzo ważne zagadnienie, gdyż ma wpływ na określenie przydatności cząstek w potencjalnych zastosowaniach biomedycznych. Charakter hydrofilowy powierzchni umożliwi wykorzystanie materiału w zastosowaniach biomedycznych, np. do zasypek zawierających lek, które można podawać bezpośrednio na skórę.

Z drugiej strony zastosowanie mikrosfer jako wypełniacza materiałów polimerowych lub innych związane jest z zapewnieniem dobrej kompatybilności wypełnienia z matrycą i w wielu wypadkach może wystąpić konieczność stosowania mikrosfer hydrofobowych bądź cząstek o pośrednich własnościach hydrofilowo-hydrofobowych. Kontrola własności hydrofilowo-hydrofobowych mikrosfer ma więc zasadnicze znaczenie także w tych zastosowaniach.

Mikrosfery uzyskane bez dodatku alkoholu izopropylowego mają dużą ilość grup SiOH co sprawia, że są hydrofilowe. Potwierdzają to obserwacje ich łatwego rozprowadzania się w wodzie. Wprowadzenie izopropanolu do układu powoduje stopniowy spadek ilości grup Si-OH na rzecz  $-\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$ , a więc spodziewany jest wzrost własności hydrofobowych. Mikrosfery hydrofobowe uzyskałam także innym sposobem, poprzez modyfikację dostępnych grup SiOH na powierzchni uformowanych cząstek w wyniku reakcji z trimetylochlorosilanem/trimetyloetoksylanem, gdy przyłączyłam grupę trimetylosililową.

Podstawową metodą badania struktury chemicznej mikrosfer jest  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, Przykładowe widmo pokazane jest na Rys. 4. Dane dotyczące struktury chemicznej mikrosfer umieściłam w Tabeli 1.



**Rysunek 4.** Widmo  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR dla mikrosfer polisiloksanowych otrzymanych z PHMS-u modyfikowanego izopropanolem (50% w stosunku do SiH).

**Tabela 1.** Struktura chemiczna mikrosfer modyfikowanych iPrOH określona ze skorygowanych danych z integracji sygnałów widma  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR

	[iPrOH] <sub>0</sub> /[SiH] <sub>0</sub> <sup>♥</sup>	Struktura chemiczna mikrosfer				
		[SiOiPr]/[SiH] <sub>0</sub> <sup>♦</sup>	[SiOH]/[SiH] <sub>0</sub> <sup>•</sup>	[SiH]/[SiH] <sub>0</sub> <sup>▽</sup>	[SiOSi]/[SiH] <sub>0</sub> <sup>♠</sup>	[SiCCSiCCSi]/[SiH] <sub>0</sub> <sup>♣</sup>
A	0	0	0.58	0.08	0.10	0.07
B	0.10	0.09	0.50	0.09	0.08	0.08
C	0.15	0.13	0.40	0.16	0.09	0.07
D	0.50	0.42	0.22	0.10	0.07	0.06
E*	0.17 <sup>^</sup>	0.10 <sup>#</sup>	0.24	0.09	0.21	0.07

\*-mikrosfery modyfikowane Me<sub>3</sub>SiCl; <sup>^</sup> -[Me<sub>3</sub>SiCl]/[SiOH]<sub>0</sub>; <sup>#</sup> - [Me<sub>3</sub>SiO]/[SiH]<sub>0</sub>

♥ ilość izopropanolu w stosunku do początkowej ilości SiH

♦ ilość grup izopropoksylowych przyłączonych do polimeru w stosunku do początkowej ilości SiH

• ilość grup SiOH w stosunku do początkowej ilości SiH

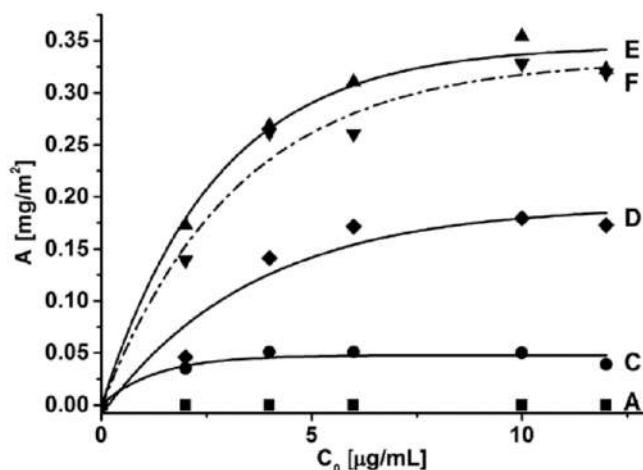
▽ ilość grup SiH w stosunku do początkowej ilości SiH

♠ ilość mostków SiOSi powstałych w procesie kondensacji w stosunku do początkowej ilości SiH

♣ ilość łączników karbosilanowych powstałych w reakcji hydrosililowania w stosunku do początkowej ilości SiH

Równocześnie prowadziłam badania hydrofilowości. Mikrosfery z natury nie są materiałem pozwalającym otrzymać ciągłą jednolitą warstwę, którą możemy scharakteryzować przy użyciu goniometru i wyznaczyć kąty zwilżania. Wybrałam więc metodę umożliwiającą w sposób pośredni określić hydrofilowość cząstek. Zastosowałam metodę adsorpcji hydrofobowego barwnika. Róż bengalski jest barwnikiem hydrofobowym często używanym do oceny własności hydrofobowo-hydrofilowych cząstek (21). Niemodyfikowane mikrosfery polisiloksanowe otrzymane przez emulsję w procesie polikondensacji/poliaddycji zawierały duże ilości grup silanolowych co czyni je hydrofilowymi i łatwo dyspergowalnymi w wodzie. Ich wysoka hydrofilowość została potwierdzona podczas prób zaadsorbowania na nich hydrofobowego różu bengalskiego. (Rys. 5).

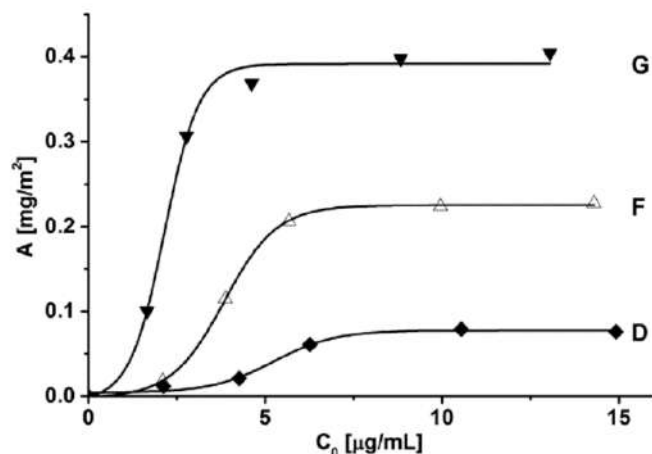




**Rysunek 5.** Adsorpcja rózu bengalskiego na mikrosferach polisiloksanowych jako funkcja stężenia powierzchniowego rózu w zależności od początkowego stężenia barwnika w roztworze wodnym, dla mikrosfer: A  $\square$  – niemodyfikowanych, C  $\bullet$  – i D  $\blacklozenge$  – zawierających 13% i 42% jednostek SiH podstawionych odpowiednio przez OiPr, E  $\blacktriangle$  –silylowane przez  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  17% w stosunku do SiOH grup w niemodyfikowanych mikrosferach i F  $\blacktriangledown$  -  $\bullet$  - silylowane przez  $\text{Me}_3\text{SiOEt}$  15% do SiOH grup w niemodyfikowanych mikrosferach.

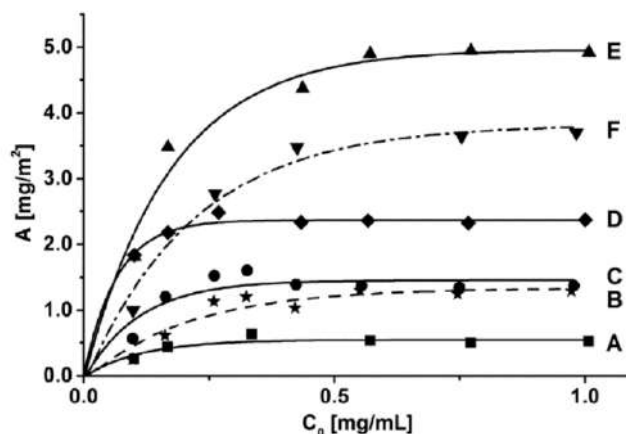
Przyłączenie grup -OiPr do -SiH zmniejsza ilość powstałego -SiOH, a co za tym idzie wpływa pośrednio na hydrofilowość mikrosfer, która maleje ze wzrostem zawartości grup izopropoksylowych. Widoczne to jest w postaci wzrastającej adsorpcji barwnika do powierzchni mikrosfer. Należy zwrócić uwagę na fakt, że maksymalna ilość alkoholu wprowadzonego do mikrosfer nie przekracza 50% w stosunku do -SiH, co powoduje, że nie stają się one superhydrofobowe. Te cząstki są mniej hydrofilowe niż niemodyfikowane (A na Rys.5), ale też znacząco mniej hydrofobowe niż częściowo trimetylosilylowane (E i F na Rys.5).

Należy zaznaczyć, że w przypadku tych ostatnich silylowanie przeprowadziłam stosując jedynie 17% molowych trimetylochlorosilanu potrzebnego do przereagowania ze wszystkimi grupami silanolowymi obecnymi w mikrosferach. Mikrosfery silylowane z większą ilością trimetylochlorosilanu są wysoce hydrofobowe. Nie były zwilżane wodą, dlatego dla nich eksperymenty z adsorpcją barwnika przeprowadziłam w metanolu. Wyniki wskazują na znacznie wyższą adsorpcję barwnika na tych mikrosferach (G na Rys. 6) niż dla cząstek częściowo silylowanych i dla cząstek o dużej liczbie grup izopropoksylowych (odpowiednio F i D na Rys. 6).



**Rysunek 6.** Adsorpcja rózu bengalskiego na mikrosferach polisiloksanowych rozproszonych w metanolu (stężenie na powierzchni/stężenie początkowe barwnika) dla mikrosfer: D  $\blacklozenge$  – zawierających 42% jednostek siloksanowych w PHMS-ie podstawionych przez OiPr, F  $\triangle$  – sililowane przez  $\text{Me}_3\text{SiOEt}$  15% do SiOH w niezmodyfikowanych mikrosferach i G  $\blacktriangledown$  – sililowane nadmiarem  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

Ewentualne wykorzystanie mikrosfer w zastosowaniach medycznych wiąże się z bezpośrednim kontaktem między mikrosferami a białkiem, dlatego postanowiłam potwierdzić charakter hydrofilowy mikrosfer badając adsorpcję  $\gamma$ -globuliny na ich powierzchni. Białka wiążą się silnie z powierzchnią materiałów siłami hydrofobowymi i ich adsorpcja może być miarą hydrofilowo-hydrofobowych własności powierzchni.  $\gamma$ -Globulina z ludzkiej krwi jest dobrze zdefiniowana (22) i ma większe powinowactwo do powierzchni hydrofobowych niż HSA (*human serum albumins*) czy BSA (*bovine serum albumins*), powszechnie stosowane w takich badaniach (23) (24). Adsorpcję  $\gamma$ -globuliny badałam utrzymując pH na poziomie 7.4, tj. bardzo blisko jej punktu izoelektrycznego ( $\text{pH} = 7.3$ ), gdy powinowactwo białka do powierzchni hydrofobowych jest bardzo wysokie. Stężenie zaadsorbowanych białek na powierzchni mikrosfer rośnie ze wzrostem stężenia białka w roztworze, aż do osiągnięcia plateau odpowiadającego wysyceniu powierzchni (Rys. 7).



**Rysunek 7.** Izotermi adsorpcji  $\gamma$ -globuliny na mikrosferach polisiloksanowych prezentowanych jako równowagowe stężenie powierzchniowe zaadsorbowanego białka w stosunku do początkowego stężenia roztworu wodnego, dla mikrosfer: A  $\circ$  – niemodyfikowanych, B (\* - - -), C ( $\bullet$  - - -), and D ( $\blacklozenge$ ) – zawierających 9%, 13%, i 42% jednostek siloksanowych w PHMS-ie podstawionych przez OiPr, E  $\blacktriangle$  –sililowane przez  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  17% w stosunku do grup SiOH na niemodyfikowanych mikrosferach i F  $\blacktriangledown$  -  $\bullet$  - sililowane przez  $\text{Me}_3\text{SiOEt}$  15% w stosunku do grup SiOH na niemodyfikowanych mikrosferach.

Wszystkie izotermi są dobrze powtarzalne. Prowadziłam analizy zakładając, że makrocząsteczki zaadsorbowane na powierzchni mikrosfer przyjęły pionową orientację. Wyniki sugerują, że nie wszystkie miejsca na powierzchni są dobrymi miejscami adsorbującymi i że w monowarstwie  $\gamma$ -globuliny występują puste przestrzenie między cząsteczkami białka, co świadczy o niejednorodności powierzchni. Nasylenie dla hydrofilowych, niemodyfikowanych mikrosfer polisiloksanowych występuje, gdy stężenie zaadsorbowanego białka jest bliskie 0,5 mg/m<sup>2</sup>; tj. gdy około 4% powierzchni jest pokryte białkiem. Adsorpcja  $\gamma$ -globulin na hydrofilowych niemodyfikowanych mikrosferach polisiloksanowych jest bardzo niska co potwierdza, że mogą one być interesującym materiałem dla ewentualnych zastosowań biomedycznych, gdzie agregacja cząstek i adsorpcja białek na powierzchni jest niepożądana.

Mimo wyraźnego hydrofobowego charakteru mikrosfer z grupami izopropoksyłowymi, włączenie dużej liczby grup OiPr na pierwszym etapie reakcji (do 42% podstawienia grup SiH w PHMS-ie) spowodowało jedynie umiarkowany wzrost powinowactwa białka do mikrosfer (Rys.7). Co więcej, te mikrosfery były mniej hydrofobowe, niż można by się spodziewać, co wskazuje, że grupy izopropoksyłowe znajdują się nie tylko na powierzchni, ale są uwięzione w całej objętości mikrosfer.

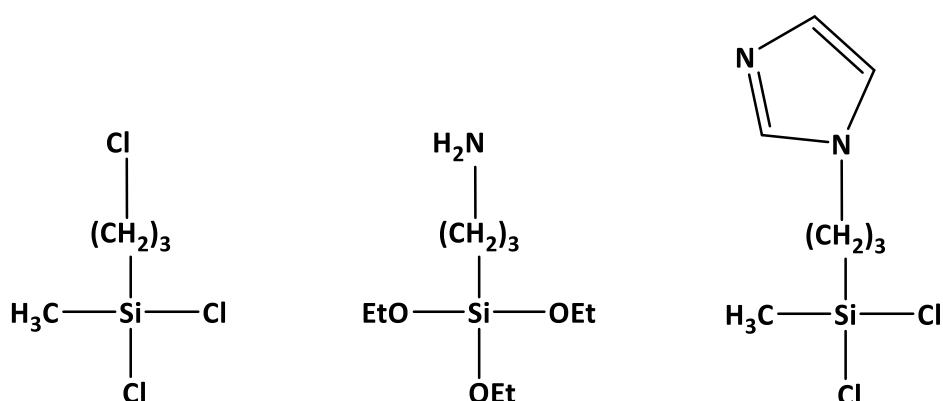
#### 4.4.2. Funkcjonalizacja mikrosfer polisiloksanowych i ich własności(U2).

##### 4.4.2.1. Funkcjonalizacja mikrosfer polisiloksanowych.

Grupy SiOH obecne w mikrosferach polisiloksanowych pozwalają na ich funkcjonalizację, która stwarza możliwość użycia ich m.in. jako substancji biocydowych (U5) lub nośników katalizatorów (25) (26) (27). Przyłączone grupy wpływają także na własności hydrofilowe powierzchni (U1, U2).

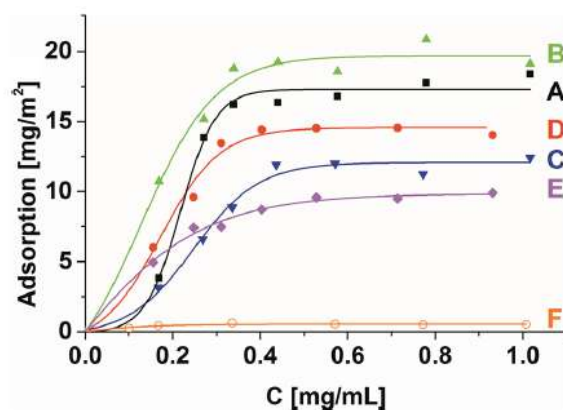
##### 4.4.2.2. Własności funkcjonalizowanych mikrosfer polisiloksanowych(U2).

Wyniki uzyskane w badaniach własności mikrosfer po modyfikacji ich powierzchni umieściłam w publikacji U2. Do funkcjonalizacji mikrosfer wykorzystałam silany z grupami: 3-chloropropylową, 3-aminopropylową, 3-N-imidazolopropylową i ich jonowymi pochodnymi (Rys.8).



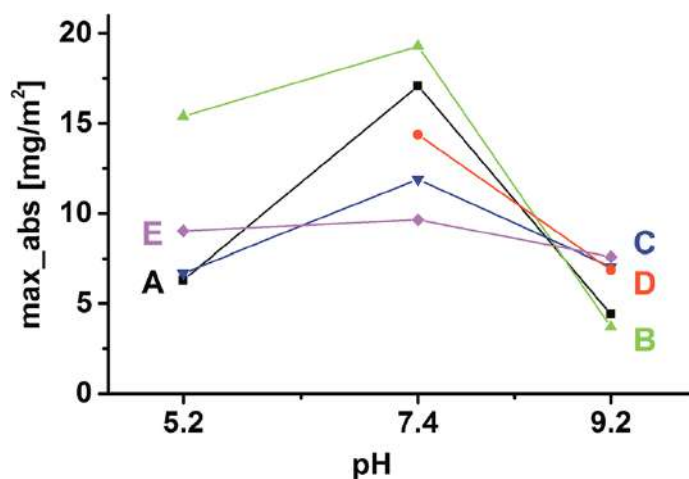
Rysunek 8. Silany użyte do funkcjonalizacji mikrosfer z grupami SiOH.

Izotermy adsorpcji wyznaczone przy pH 7.4 dla funkcjonalizowanych mikrosfer porównałam z tymi dla niesfunkcjonalizowanych, bogatych w grupy SiOH (Rys. 9, linia F). Wszystkie funkcjonalizowane mikrosfery zaadsorbowały  $\gamma$ -globulinę mocniej niż te bogate w grupy SiOH, a więc są bardziej hydrofobowe. Tak więc przeprowadzona modyfikacja nie dostarcza materiału do zastosowań medycznych. Ale może on posłużyć do innych celów.



**Rysunek 9.** Izotermy adsorpcji  $\gamma$ -globuliny przy pH=7.4 na mikrosferach z grupami : A (■) 3-aminopropylową, B (▲) 3-N-imidazolo-propylową, C (▼) jodku 3-N(N-n-oktyloimidazolio)propylu, D (●) chlorku 3-n-oktylodimetyloammoniopropylu, E (◆) jodku 3-N(N-metyloimidazolio)propylu, F (○) SiOH (mikrosfery niesfunkcjonalizowane)

Ze względu na możliwość wprowadzania ładunku do grup funkcyjnych, badania adsorpcji  $\gamma$ -globuliny prowadziłam w roztworach o różnym pH: 5.2, 7.4 oraz 9.2. Niezależnie od pH wszystkie modyfikacje wpłynęły na wzrost adsorpcji  $\gamma$ -globuliny do powierzchni mikrosfer. Wartościowym i bardzo ważnym wynikiem jest to, że wprowadzając grupę imidazolową otrzymałam materiał, dla którego adsorpcja  $\gamma$ -globuliny zależy od pH roztworu (Rys. 10 B).



**Rysunek 10.** Zależność maksimum adsorpcji globuliny od pH roztworu dla mikrosfer siloksanowych funkcjonalizowanych przez : A (■) 3-aminopropyl, B (▲) 3-N-imidazolopropyl, C (▼) jodek 3-N(N-n-oktyloimidazolio)propylu, D (●) chlorek 3-n-oktylodimetyloammoniopropylu, E (◆) jodek 3-N(N-metyloimidazolio)propylu.

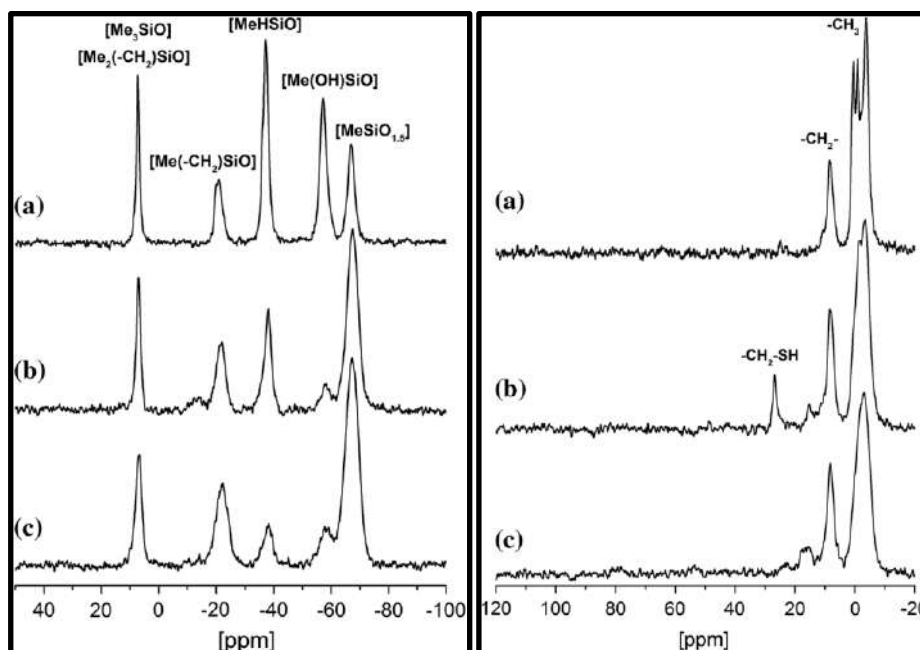
Pozwala to wnioskować, że za adsorpcję w dużym stopniu odpowiada protonowana grupa imidazolowa i jej współistnienie z formą niezjonizowaną. Odwrotna sytuacja występuje w przypadku jonowej grupy imidazoliowej, gdzie niezależnie od pH zanotowałam identyczną

adsorpcję (Rys. 10 E). W tym przypadku nie mamy do czynienia ze współistnieniem dwóch form, gdyż nie ma formy niezjonizowanej.

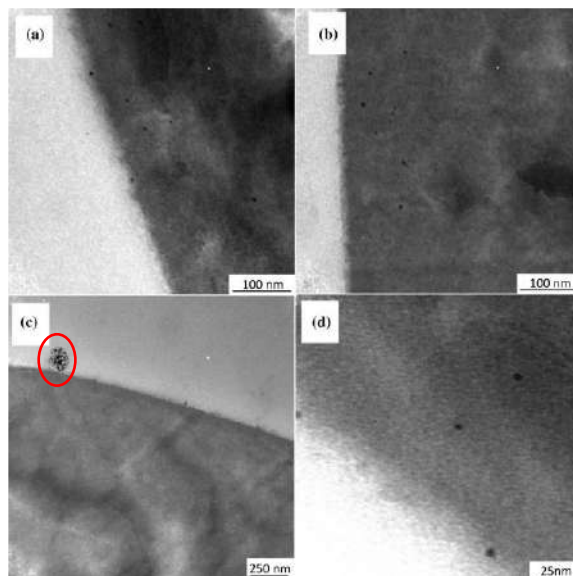
#### 4.4.2.3. Mikrosfery o własnościach biobójczych(U5)

Mikrosfery z dużą ilością grup SiOH funkcjonalizowałam za pomocą (3-merkaptopropyl)metylodimetoksyilanu lub (3-merkaptopropyl)dimetylometoksyilanu. Wprowadzone grupy tiolowe -SH posłużyły do przyłączenia jonów srebra, co miało nadać charakter biobójczy zmodyfikowanym mikrosferom. Wyniki dotyczące tych badań znajdują się w publikacji U5.

Widma  $^{29}\text{Si}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR (Rys. 11) wskazują na znaczny spadek ilości grup SiOH po reakcji. A zatem przebiegała ona nie tylko na powierzchni cząstek, dzięki luźnej strukturze mikrosfer możliwa była penetracja roztworu merkaptopropylsilanu do wewnątrz, a grupy EtOSi zwiększały ilość mostków między łańcuchami polisiloksanu. Zanik sygnału od  $-\text{CH}_2-\text{SH}$  potwierdza przyłączenie Ag do grup tiolowych. Ponadto mikrofotografie TEM przekroju mikrosfer potwierdziły obecność nanocząstek srebra Ag(0), które powstały dzięki redukującym właściwościom grup  $-\text{SiH}$ . (Rys. 12) Są one rozproszone w matrycy polimerowej mikrocząstek, a na Rys. 12c widać agregat złożony z wielu nanocząstek Ag przy powierzchni mikrosfery. Obecność nanosrebra wzmacnia własności biobójcze mikrosfer.



**Rysunek 11.** Widma : A-  $^{29}\text{Si}$  NMR i B -  $^{13}\text{C}$  NMR mikrosfer: a) natywnych, b) po modyfikacji i wprowadzeniu grup -SH, c) po przyłączeniu srebra.



**Rysunek 12.** Mikrofotografie TEM przekrojów mikrosfer: a, b, d pokazują nanocząstki Ag(0) na powierzchni mikrosfer i rozsianych w matrycy polisiloksanowej, c – zdjęcie pokazujące formowanie agregatów nanocząstek Ag(0).

Badania mikrobiologiczne były prowadzone w ramach współpracy naukowej przez dr Rafała Hałasę z Zakładu Mikrobiologii Farmaceutycznej, Wydziału Farmaceutycznego Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Oprócz mikrosfer badaniom poddano także otrzymane przez mnie homo- i kopolimer zawierający jednostki  $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SAg}$ . Badania mikrobiologiczne prowadzono w roztworze wodnym w zawiesinie materiałów zawierających srebro. Minimalne stężenie hamujące (MIC) i minimalne stężenie bakteriobójcze (MBC) dla mikrosfer ze srebrem było oznaczone dla przedstawiciela bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i przedstawiciela szczepów Gram-ujemnych, bakterii *Escherichia coli*. Mikrosfery polisiloksanowe z grupami -SAg wykazują mocne działanie bakteriostatyczne i bakteriobójczą aktywność przeciwko *Escherichia coli* oraz znaczną skuteczność, chociaż nieco niższą, przeciwko *Staphylococcus aureus*. Liniowe polisiloksany z funkcjami organotiolowymi z przyłączonym srebrem w sposób analogiczny jak do mikrosfer, są na ogół mniej skuteczne niż mikrosfery. Jednakże kopolimer wykazuje wysoką skuteczność przeciwko *Escherichia coli*. Mikrosfery funkcjonalizowane -SAg są aktywne również przeciwko niektórym klinicznym szczepom bakterii.

#### **4.4.3. Opracowanie syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych przy użyciu diwinylobenzenu (DVB) jako środka sieciującego i badanie ich własności.**

##### **4.4.3.1. Opracowanie syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych z PHMS-u i DVB (U3, U7, U8).**

Mikrosfery siloksanowe zawierają duże ilości tlenu i w związku z trudnościami w jego usunięciu, w procesach ceramizacji powstaje głównie materiał SiCO. Znanym sposobem na pozbycie się tlenu z układu jest wysokotemperaturowy proces karbo redukcji materiału ceramicznego za pomocą wolnego węgla aromatycznego  $sp^2$ . Stąd narodził się pomysł wprowadzenia grup aromatycznych do mikrosfer polisiloksanowych. Grupy te miałyby być źródłem tego węgla. Początkowe próby obejmowały funkcjonalizację PHMS-u poprzez przyłączenie styrenu, a następnie po dodaniu DVTMDS i emulsyfikacji powstawały mikrosfery, co opisałam w poprzednich paragrafach. Proces ten odbywał się w jednym naczyniu reakcyjnym, ale wadą tej metody był długi czas reakcji. Ponadto wydajność ceramizacji nadal nie była satysfakcjonująca. Następnym krokiem było zastąpienie diwinylo-disiloksanu przez diwinylobenzen (DVB) jako środek sieciujący, co pozwoliło na zwiększenie udziału węgla  $sp^2$ . Wyniki uzyskane podczas pierwszych prób zostały umieszczone w publikacji U3. W reakcjach użyto powszechnie stosowanego technicznego diwinylobenzenu, który składa się głównie z izomerów: para (55%) i meta (25%). Powstały mikrosfery o rozmiarach zbliżonych do tych podstawowych, a wydajność ceramizacji w temperaturach 400-1200°C była wyższa, co zachęciło mnie do dalszych systematycznych badań.

W 2019 roku otrzymałam grant NCN „Miniatura-3”, w którym zaproponowałam syntezę mikrosfer o różnej zawartości diwinylobenzenu (DVB) jako środka sieciującego a następnie ich ceramizację w temp. 1600°C w atmosferze Ar w celu otrzymania materiału z węgla krzemu SiC. Dotychczas nikt poza mną nie otrzymał ceramicznych mikrosfer przez ceramizację polisiloksanu w tak wysokich temperaturach. Mimo trudności związanych z pandemią Covid-19 zdążyłam wykonać zaplanowane badania i grant zakończył się 2 publikacjami (U7 i U8), co zostało zauważone przy ocenie tego projektu.

Otrzymałam mikrosfery SiC przez ceramizację mikrosfer polisiloksanowych. Było to po raz pierwszy i było to dużym sukcesem, gdyż ta metoda jest znacznie tańsza niż otrzymywanie mikrosfer SiC z polikarbosilanu (28). Było to możliwe dzięki wykorzystaniu reakcji



karbotermicznej redukcji mikrosfer zawierających odpowiednią ilość węgla aromatycznego, co umożliwiło sieciowanie polihydrometylosiloksanu diwinylobenzenem.

W pracy **U7** umieściłam wyniki dotyczące syntezy mikrosfer z DVB i badań własności materiału preceramicznego. Przy okazji wprowadzania DVB zamiast diwinylo-disiloksanu jako środka sieciującego odkryłam jeszcze jeden sposób na kontrolowanie reakcji hydrosililowania i określenie momentu, w którym należy roztwór homogenizować w roztworze wodnym surfaktanta. Była to kontrola zmian temperatury mieszaniny reakcyjnej, która rośnie w trakcie reakcji od 45°C do 52°C.

Badania pokazały, że maksymalną ilością DVB, którą udaje się wprowadzić do mikrosfer jest ok. 50 % w stosunku do SiH. Niestety, przy dużych ilościach DVB spada reaktywność grup SiH. Jest to efekt zawady sterycznej grupy fenylowej i usztywnienia związanych fragmentów łańcucha PHMS-u. W rezultacie niektóre grupy winylowe pozostają nieprzereagowane, co jest widoczne na widmach  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR (Rysunek 13). Analiza widm  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR pozwoliła na ciekawe obserwacje dotyczące struktury otrzymanego materiału preceramicznego. Gdy w układzie wprowadziłam niewielką ilość DVB, materiał zawierał dużą ilość SiOH powstającego w procesie hydrolizy i stosunkowo niską zawartość pozostałych grup SiH. Wprowadzenie dużych ilości DVB jako czynnika sieciującego dramatycznie zmienia strukturę chemiczną, morfologię i własności powierzchniowe mikrosfer. Stosunek grup reaktywnych SiOH / SiH w usieciowanych mikrosferach DVB znacznie spada wraz ze wzrostem zawartości środka sieciującego (Tabela 2, Rys. 14).

Tabela 2. Struktura chemiczna mikrosfer na podstawie  $^{29}\text{Si}$  NMR w zależności od ilości środka sieciującego.

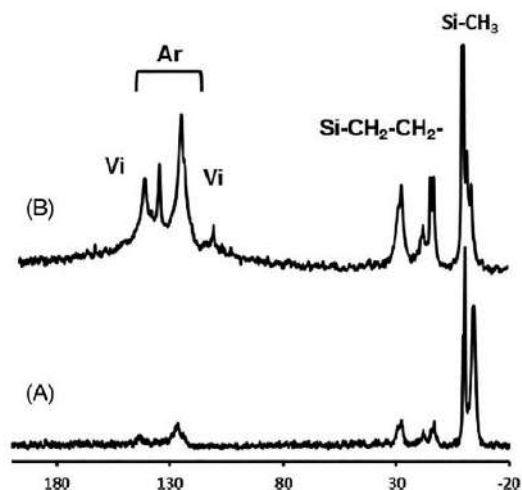
	Środek sieciujący	Środek sieciujący (w%)	Vi/SiH	D <sub>av</sub> (μm)	Struktura chemiczna		
					SiOH /SiH <sub>0</sub> <sup>∇</sup> %	Si-CC/SiH <sub>0</sub> <sup>♦</sup> %	SiOSi/SiH <sub>0</sub> <sup>•</sup> %
1 (I-1)	DVB	14.6	0.15	15.04	32	15	23
2 (I-2)	DVB	24.9	0.28	10.5	39	29	10
3 (I-3)	DVB	32.4	0.42	10.6	21	41	3
4 (I-4)	DVB	39.9	0.50	11.1	3	42	1
5 (I-5)	DVB	44.4	0.71	4.23	3	42	2
6 (I-6)	DVB	49.2	0.85	3.18	0	49	0
7 (II-1)	DVTMDS	17.2	0.14	8.65	43	14	31
8 (II-2)	DVTMDS	46.9	0.60	8.73	14	53	5

<sup>∇</sup> ilość grup SiOH w stosunku do początkowej ilości SiH w PHMS-ie

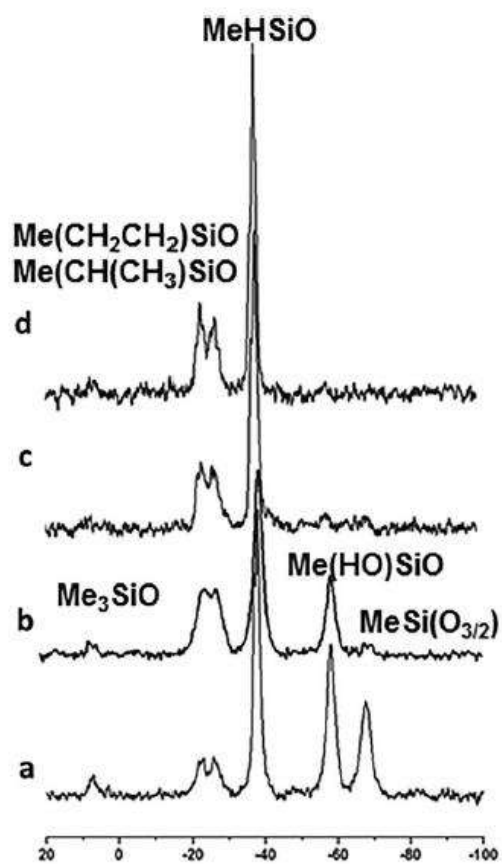
<sup>♦</sup> ilość grup SiCH<sub>2</sub>powstających podczas hydrosililowania w stosunku do początkowej ilości SiH w PHMS-ie

<sup>•</sup> ilość grup SiOSi powstających podczas hydrolizy i kondensacji w stosunku do początkowej ilości SiH w PHMS-ie

Co za tym idzie, obserwuje się również spadek ilości sieciujących wiązań poprzecznych SiOSi powstających w reakcji kondensacji. Wzrost zawartości DVB powoduje znaczne podwyższenie hydrofobowości polimeru i podczas homogenizacji woda jest wypierana na zewnątrz kropli polimerowych otoczonych surfaktantem. Brak wody uniemożliwia hydrolizę SiH a tym samym i kondensację prowadzącą do powstawania łączników Si-O-Si. Przy wysokich zawartościach diwinylobenzenu sieć polimerowa powstaje wyłącznie poprzez mostki dietylenofenyłowe (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si). Podobne efekty obserwujemy przy wzroście zawartości diwinyldisiloksanu (DVTMDS) w mieszaninie, której hydrofobowość również wzrasta, ale wyraźnie w mniejszym stopniu niż przy DVB.



**Rysunek 13.** Widma  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR dla mikrosfer polisiloksanowych syntezowanych z PHMS-u przy użyciu różnych ilości DVB: a – 14.6%, b – 49.2%

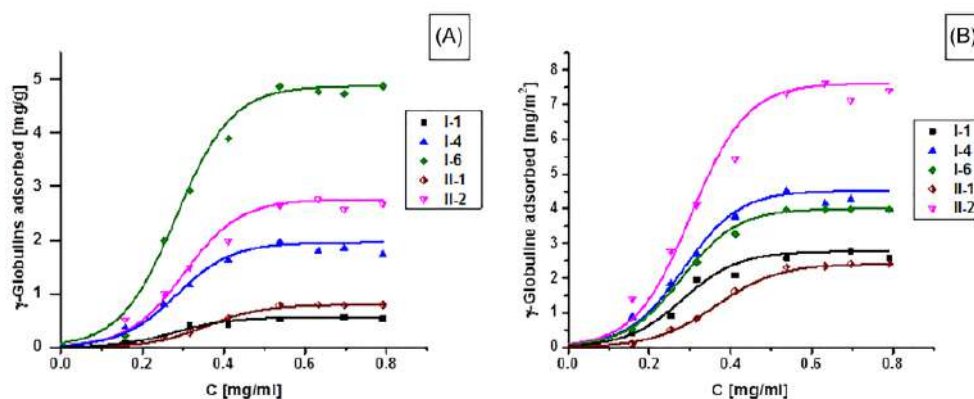


**Rysunek 14.** Widma  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR dla mikrosfer polisiloksanowych syntezowanych z PHMS-u przy użyciu różnych ilości DVB: a – 14.6%, b – 32.4%, c – 44.4%, d – 49.2%

#### 4.4.3.2. Badania własności nowych mikrosfer polisiloksanowych otrzymanych przy użyciu DVB jako środka sieciującego. (U7)

##### 4.4.3.2.1. Określenie hydrofilowości/hydrofobowości powierzchni

Badania adsorpcji  $\gamma$ -globuliny do powierzchni mikrosfer potwierdziły, że im większa zawartość środka sieciującego i mniejsza ilość grup SiOH tym bardziej staje się hydrofobowa powierzchnia materiału, Rys. 15 (U7).



**Rysunek 15.** Izotermy adsorpcji  $\gamma$ -globuliny na mikrosferach polisiloksanowych otrzymanych z PHMS-u przy użyciu różnych ilości diwinylobenzenu: I-1, 14.6%; I-4, 39.9%; I-6, 49.2% and 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetrametyldisiloxane: II-1, 17.2%; II-2, 46.9%. (A) Zaadsorbowane białko w odniesieniu do wagi mikrosfer. (B) Zaadsorbowane białko w stosunku do powierzchni mikrosfer.

Siły hydrofobowe odgrywają główną rolę w adsorpcji białek na powierzchni mikrosfer. Wydaje się jednak, że pewne odstępstwo od tej ogólnej zasady występuje, gdy absorpcja białka na powierzchni cząstek jest wyrażona w  $\text{mg}/\text{m}^2$  (Rys. 15(B)) zamiast  $\text{mg}/\text{g}$  (Rys. 15(A)). W tym przypadku, mikrosfery bez SiOH (I-6) wykazują niższą adsorpcję niż mikrosfery z niską zawartością tych grup hydrofilowych (I-4 i II-2), Rys. 15(B). Zjawisko to może być związane z dużą różnicą wielkości tych cząstek (Tabela 2). Przy tej samej wadze próbki, w przypadku małych mikrosfer mamy znacznie większą powierzchnię, ponadto małe hydrofobowe mikrosfery (I-6) mogą agregować, gdy są zawieszane w roztworze białka w PBS-ie. Powoduje to, że znaczna część ich powierzchni jest niedostępna dla adsorpcji  $\gamma$ -globuliny.

#### 4.4.4. Mikrosfery SiCO z DVB (U3)

Mikrosfery polisiloksanowe stanowią interesujący materiał preceramiczny. Są odporne na wysoką temperaturę, idealnie zachowują swój kulisty kształt i dopiero powyżej  $400^\circ\text{C}$  tracą grupy organiczne. Mikrosfery, które powstały w reakcji hydrosililowania PHMS-u z różnymi

środkami sieciującymi, jak: 1,2-diwinilo-1,1,2,2-tetrametylodisiloksan (DVTMDS), diwinilobenzen (DVB) i 1,3,5,7-tetrametylo-1,3,5,7-tetrawinylocyklotetrasiloksan ( $V_4$ ) pirolizowano z moim udziałem w temperaturach 400 – 1200°C w atmosferze argonu. Badano także cząstki, które otrzymałam z PHMS-u funkcjonalizowanego alkoholem izopropylowym i styrenem, a następnie sieciowałam za pomocą DVTMDS. Wyniki badań przedstawiono w publikacji [U3](#).

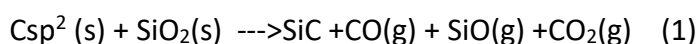
Po ogrzaniu próbki mikrosfer z grupami SiOH i SiH do 400°C obserwujemy depolimeryzację fragmentów zawierających SiH i kondensację SiOH w tej temperaturze oraz większą porowatość materiału (Tabela 3). Pozostałość ceramiczna tej próbki jest wypadkową obu procesów. Powyżej 400°C spadek masy próbki spowodowany jest dodatkowo rozkładem frakcji organicznej. Wydzielanie się produktów tego rozkładu powoduje zwiększenie ilości porów w mikrosferach, wyniki badań porowatości metodą adsorpcji azotu przedstawiono w Tabeli 3. W próbkach zawierających pierścienie aromatyczne czyli gdy PHMS sieciowałam DVB lub podstawiałam SiH styrenem, przy wyższych temperaturach ceramizacji wykryto wysoki udział wolnego węgla. W temperaturze 1200°C obserwujemy formowanie węgla  $sp^2$ , któremu towarzyszą domeny  $SiO_2$ . Próbki są całkowicie amorficzne, co zostało potwierdzone w XRD, krystality powstają dopiero powyżej 1200°C. Mikrosfery otrzymane przez reakcje PHMS-u z DVB mają niemal podobną wydajność ceramizacji co mikrosfery z DVTMDS i około 20% wyższą niż materiał zawierający grupy etylofenylowe. A to przekłada się na większą porowatość otrzymanych mikrosfer SiCO dla tego materiału.

**Tabela 3.** Porowatość polisiloksanów otrzymanych z PHMS-u modyfikowanego przy użyciu różnych metod i pirolizowanego w temp. 600°C, badana metodą adsorpcji azotu.

	Skład	SSA (mikropory) m <sup>2</sup> /g	Volume (mikropory) cm <sup>3</sup> /g	Average Pore Diameter nm	Pozostałość w%
1	PHMS +DVTMDS	461 (315)	0.24 (0.15)	2.07	81.2
2	PHMS- <i>i</i> -OPr +DVTMDS	475 (319)	0.24 (0.15)	2.02	48.53
3	PHMS-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph +DVTMDS	518 (357)	0.35 (0.17)	2.68	65.57
4	PHMS + DVB	417 (285)	0.22 (0.13)	2.08	85.20

#### 4.4.5. Otrzymywanie materiału SiC i jego własności (U8)

W trakcie wstępnych badań dotyczących pirolizy sprawdziliśmy, że mikrosfery polisiloksanowe ogrzewane nawet powyżej 1500°C zachowują swój kształt niezależnie od wydajności ceramizacji. Jednakże siloksany zawierają dużą ilość tlenu w łańcuchu i piroliza prowadzi raczej do materiału SiCO niż SiC. W procesie pirolitycznym polisiloksanów w obecności związków aromatycznych powstaje wysegregowany wolny węgiel aromatyczny  $sp^2$ ,  $C_f$ , który w wyższych temperaturach 1200-1600°C ulega reakcji z krzemionką w tzw. procesie karboredukcji tworząc węgiel krzemu SiC i tlenkowe produkty gazowe (równanie 1). Proces ten może zachodzić bardzo intensywnie w mikrosferach polisiloksanowych.



Jednocześnie może zachodzić proces wysegregowania krzemionki z mieszanych układów krzemotlenowęglkowych, równanie 2.



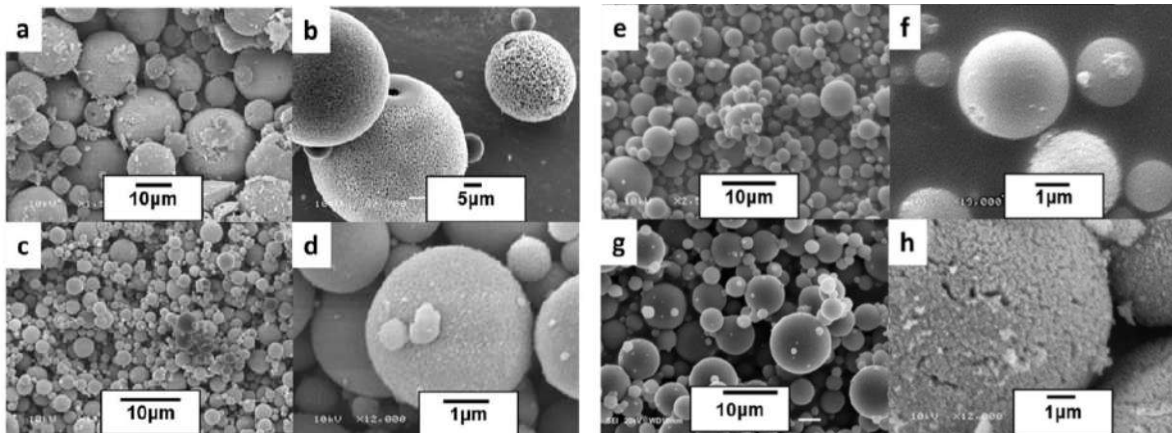
Jeżeli ilość węgla aromatycznego w materiale jest odpowiednio wysoka, procesy te mogą umożliwić przekształcenie się materiału ceramicznego SiOC w porowaty materiał ceramiczny SiC (29) (30). Jest to nowa najprostsza metoda syntezy porowatych mikrosfer z węgliku krzemu, którą zaproponowałam w moim grancie Miniatura - 3. Źródłem węgla aromatycznego był diwinylobenzen (DVB), który zastosowałam jako środek sieciujący w procesie otrzymywania mikrosfer preceramicznych U7. Następnie ceramizowano je w temp. 1600°C, otrzymany materiał badano za pomocą dostępnych technik, a wyniki zamieszczono w publikacji U8.

Węgiel krzemu (SiC) ma doskonałe właściwości mechaniczne i stabilność chemiczną w wysokich temperaturach (31) (32) (33) oraz niezwykle pożądane właściwości elektryczne i optyczne (34) (35). Z tego powodu ceramika SiC znajduje wiele praktycznych zastosowań, zwłaszcza w bardzo trudnych warunkach (wysoka temperatura, agresywne środowisko). Porowate mikrosfery na bazie SiC mogą być użyteczne w wielu dziedzinach, m.in. takich jak: kataliza (36) (37), filtracja gorących gazów (38), czujniki (39), absorbery (40) (41), membrany (42) (43) i inżynieria tkankowa (44). Ostatnio zainteresowanie skupiło się na kompozytach SiC jako potencjalnych materiałach półprzewodnikowych do pochłaniania fal elektromagnetycznych (45), anod akumulatorów litowo-jonowych (46) oraz superkondensatorów (47).

Moim celem było uzyskanie beztlennowego materiału SiC z kontrolowaną zawartością Cf, przy stosunkowo wysokiej wydajności ceramizacji i zachowaniu kulistego kształtu cząstki ceramicznej. Ponadto chciałam zbadać możliwości powstawania porów w materiale SiC poprzez kontrolowanie powstawania produktów gazowych podczas procesu redukcji karbotermicznej.

Sterując zawartością divinylbenzenu uzyskałam mikrosfery o różnym składzie. Wraz ze wzrostem udziału środka sieciującego zmniejsza się liczba grup SiOH i wiązań SiOSi, znacznie wzrasta liczba mostków tworzonych przez hydrosililowanie. Kiedy stosunek wagowy (w/w) DVB do PHMS zbliża się do 0.48, zawartość grup SiOH, a tym samym ilość mostków SiOSi łączących łańcuchy PHMS-u znacznie spada. W tych warunkach polimer jest sieciowany głównie przez mostki DVB. Zjawisko to prowadzi do wzrostu zawartości węgla w mikrosferach preceramicznych od około 30% wag. do 53% wag. węgla, gdy stosunek wagowy DVB / PHMS wzrasta od 0.17 do 0.96.

Prekursorowe mikrosfery polisiloksanowe DVB poddano ceramizacji w atmosferze argonu w temperaturze 1600°C przez 5 godzin. Mikrografie reprezentatywnych mikrosfer ceramicznych przedstawiłam na Rysunku 17. Cząstki zachowały kulisty kształt, mimo że ich powierzchnie wskazywały na powstawanie makroporów, co można zaobserwować na Rysunkach 18 b, d, h. Obecność makroporów została potwierdzona przez wyniki z porozymetrii rtęciowej. Wydajność ceramiki dla usieciowanych mikrosfer DVB wahała się od około 30 do 46.3%, podczas gdy dla mikrosfer DVTMDS wydajność była znacznie niższa (poniżej 10%), ze względu na małą zawartość węgla, Tabela 3. Zaobserwowałam gwałtowny wzrost wydajności ceramiki, gdy stosunek wagowy DVB do PHMS wynosił powyżej 0.48. Temu wzrostowi wydajności ceramicznej towarzyszyła zmiana barwy mikrosfer z beżowo-zielonej na czarną, kolor beżowo-zielony jest zgodny z obecnością SiC (35), natomiast kolor czarny wskazuje na obecność wolnego węgla.



**Rysunek 17.** Mikrofotografie SEM dla wybranych mikrosfer SiC and SiC/C<sub>f</sub> przy różnym stosunku DVB/PHMS w/w : (a,b) (A-1) = 0.17, (c,d) (A-3) = 0.48, (e,f) (A-6) = 0.97, (g,h) (B-1) DVTMDS/PHMS = 0.22.

**Tabela 3.** Charakterystyka mikrosfer ceramicznych SiC i SiC/C<sub>f</sub>

	Środek sieciujący	Wydajność ceramiczna w%	Średnica μm	w % C <sub>total</sub>	w % O	w % C <sub>f</sub> obliczony	Kolor
A-1	DVB	30.4	7.1	28.0	1.12	0	beżowozielony
A-2	DVB	29.0	3.5	28.2	1.54	0	beżowozielony
A-3	DVB	30.6	10.4	27.3	2.00	0	beżowozielony
A-4	DVB	40.9	11.1	38.0	1.85	11.4	czarny
A-5	DVB	41.0	9.5	37.9	1.60	11.2	czarny
A-6	DVB	41.4	2.1	42.0	1.45	17.1	czarny
A-7	DVB	46.3	1.2	46.6	1.50	24.9	czarny
B-1	DVTMDS	8.5	4.5	30.2	1.06	0.2	beżowozielony

Mikrosfery miały hierarchiczną strukturę mikro/mezo/makroporową, która była scharakteryzowana za pomocą porozymetrii rtęciowej i izoterm adsorpcji azotu. Adsorpcja azotu informuje o mezo i mikroporach, natomiast intruzja rtęci daje wiedzę na temat makroporów. Tylko dzięki zastosowaniu obu metod możemy mieć pełny obraz porowatości materiału.



Przy DVB/PHMS <0.5, gdzie nie ma wolnego węgla, generowana jest hierarchiczna makro/ mezoporowatość, wiąże się to też z gorszą wydajnością produktu ceramicznego. Przy ilościach DVB/PHMS  $\geq 0.5$  występuje wolny węgiel, a mikrosfery są mikro/mezoporowate. Dane dotyczące porowatości mikrosfer SiC zamieściłam w Tabelach 4 i 5.

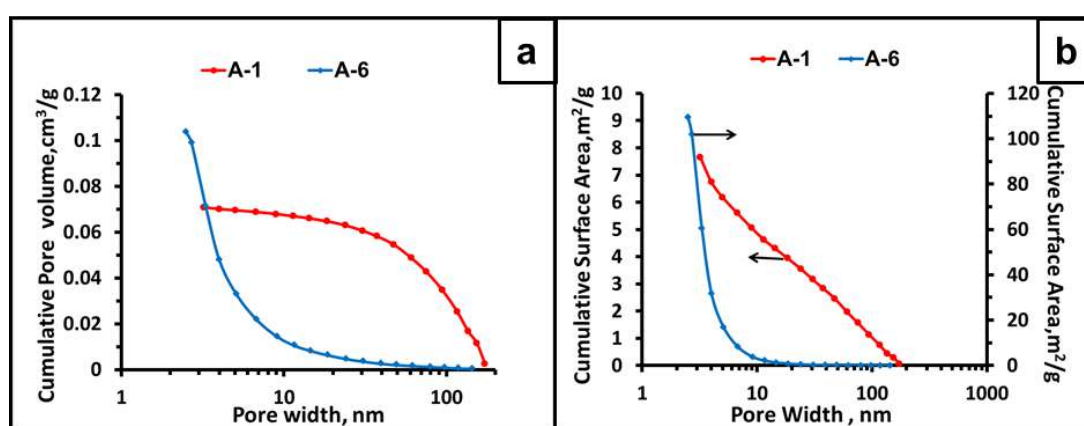
**Tabela 4.** Dane dotyczące porowatości z pomiarów adsorpcji azotu

	Adsorpcja azotu			
	BET Surface Area m <sup>2</sup> /g	BJH Pore Volume cm <sup>3</sup> /g	BET Av. Pore Width nm	BJH Av.Pore Width nm
A-1	10.48	0.072	21.4	28.2
A-2	11.24	0.058	28.2	32.0
A-3	12.60	0.052	14.64	20.8
A-4	164.9	0.175	4.70	5.21
A-5	204.6	0.195	4.16	4.59
A-6	263.5	0.145	2.63	3.1
B-1	53.01	0.281	20.30	21.47

Stosunek wagowy DVB do PHMS stosowany w syntezie cząstek preceramicznych kontroluje końcowy skład mikrosfer ceramicznych. Ceramizacja mikrosfer siloksanowych uzyskanych przy masie DVB/PHMS o stosunku wyższym niż 0.5 prowadzi do materiału SiC zawierającego wolny węgiel sp<sup>2</sup>. Mikrosfery SiC bez C<sub>f</sub> uzyskałam przy stosunku wagowym DVB/PHMS mniejszym niż 0.5, ale kosztem wydajności ceramiki. W tym przypadku pewna ilość tlenu pozostaje po zużyciu całego C<sub>f</sub> w procesie redukcji karbotermicznej. Ten tlen jest usuwany głównie w postaci gazowego SiO utworzonego w reakcji SiO<sub>2</sub> z SiC, co zmniejsza wydajność ceramiki. Proces redukcji termicznej powoduje powstawanie porów w mikrosferach ceramicznych. Ich charakter zależy od zawartości czynnika sieciującego w cząstkach preceramicznych. Mikro/mezoporowaty materiał SiC/C<sub>f</sub> powstaje z cząstek siloksanu otrzymanych przy wyższym stosunku wagowym DVB/PHMS. Z drugiej strony hierarchiczna makro/mezoporowatość jest generowana w mikrosferach SiC otrzymanych z mikrosfer siloksanowych o niższej zawartości DVB. Ceramiczna faza SiC ma głównie strukturę krystaliczną SiC, podczas gdy faza wolnego węgla ma postać nieuporządkowanej struktury grafitowej.

**Tabela 5.** Charakterystyka porowatości mikrosfer za pomocą porozymetrii rtęciowej

	Total Intrusion (Pore Intrusion) $\text{cm}^3/\text{g}$	Surface Area $\text{m}^2/\text{g}$	Av Pore Width nm	Powder Density $\text{g}/\text{cm}^3$	Skeletal Density $\text{g}/\text{cm}^3$	Porosity %
A-1	1.53 (0.50)	24.1	83	0.495	2.03	50.5
A-3	0.829 (0.39)	19.5	78	0.715	1.76	32.0
A-5	0.764 (0.090)	25.6	13,6	0.725	1.63	12.8
B-1	1.33 (0.495)	43.2	46	0,560	2.20	52.4



**Rysunek 18.** Skumulowany wykres dystrybucji wielkości porów w funkcji: A- objętości porów, B- pola powierzchni porów. Próbkę to mikrosfery z PHMS-u sieciowanego DVB: A1- mała ilość środka sieciującego, A-6 – największa ilość DVB.

Różnice w porowatości mikrosfer przejawiają się w porównaniu rozkładów szerokości ich porów. Wykresy skumulowanej objętości porów w funkcji szerokości porów oraz w funkcji pola powierzchni porów dla mikrosfer zawierających niską (A-1) i wysoką (A-6) zawartość  $C_f$  pokazano na Rysunku 18. Wyniki intruzji rtęci nie są porównywalne z wynikami adsorpcji  $N_2$ , ponieważ rtęć nie penetruje mikroporów i znacznej objętości małych mezoporów. Z drugiej strony większe makropory wymykają się pomiarowi adsorpcji  $N_2$ . Zamiast tego penetracja rtęci daje pełną informację o makroporowatości. Otwarte makropory zajmują dużą objętość mikrosfer otrzymanych z niewielką ilością środka sieciującego DVB, a zatem nie zawierających  $C_f$ . Próbka A-1 wykazuje średnią szerokość porów 83 nm ze średnią SSA 24,1  $\text{m}^2/\text{g}$  (Tabela 5). Porowatość próbki, obliczona na podstawie intruzji porów i gęstości szkieletowej, wynosi około 50%, jednak rzeczywista wartość musi być większa, ponieważ znaczna objętość otwartych mikro

i mezoporów jest zamknięta dla rtęci. Gęstość szkieletowa tej próbki wynosi  $2,03 \text{ g/cm}^3$  w porównaniu do  $3,21 \text{ g/cm}^3$  dla czystego SiC, co wskazuje na dużą objętość nienaruszonych porów, z których znaczna część może być otwarta. Próbka A-3 otrzymana przy użyciu umiarkowanej ilości DVB wykazuje dużą liczbę otwartych makroporów w stosunkowo wąskim zakresie szerokości porów 50–120 nm. Natomiast mikrosfery A-5 otrzymane z dużą ilością DVB użytego w syntezie prekursorowych mikrosfer SiC wykazują bardzo małą intruzję rtęci i prawie brak makroporów.

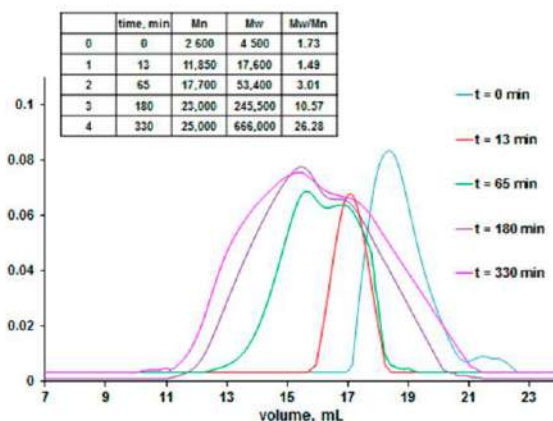
#### **4.4.5. Otrzymywanie materiału powłokowego 2D**

##### **4.4.5.1 Opracowanie nowej metody sieciowania polihydrometylosiloksanu opartej na odkrytej z moim zasadniczym udziałem reakcji jego restrukturyzacji (U9)**

Rozgałęzianie i sieciowanie polimerów siloksanowych to ważne procesy w technologii silikonów. Opierają się one głównie na reakcjach kondensacji lub hydrosililowania. Wymagają jednak użycia poza środkiem sieciującym także katalizatora, którym jest najczęściej kompleks metalu np. platyny, cyny, rodu, pozostający potem w materiale.

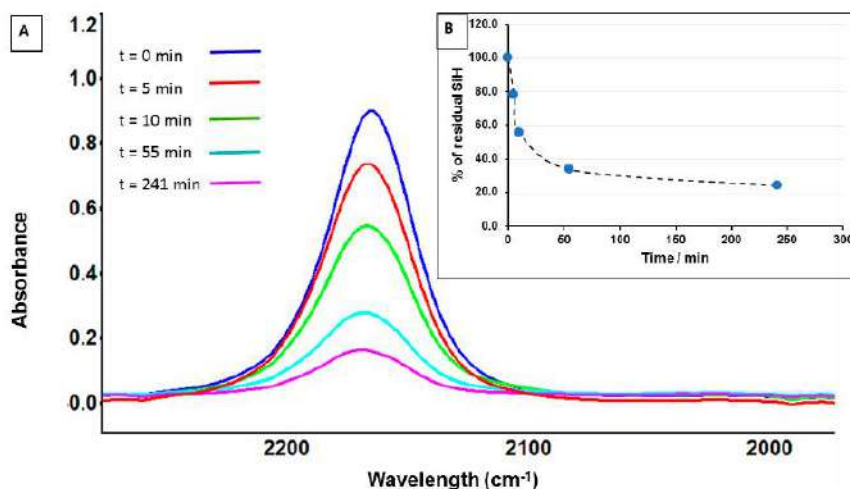
Od kilku lat zajmuję się procesami katalizowanymi przez  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (TPFPB) (48) (49) (50). Podczas prowadzonych badań okazało się, że nie można mieszać boranu z PHMSem przed wprowadzeniem do układu reakcyjnego, ponieważ polimer ulega sieciowaniu. Bliższe spojrzenie na zachodzące procesy pokazało, że w roztworze toluenowym przy odpowiednim rozcieńczeniu powstaje polimer rozgałęziony o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym. Wskazuje to na reakcje pomiędzy łańcuchami polimeru i prowadzi do przemiany liniowego PHMS w silnie rozgałęziony polimer siloksanowy lub ostatecznie sieć siloksanową. Podobny proces między dwoma łańcuchami polisiloksanu zachodzi jako uboczna reakcja w odkrytej w naszej pracowni polimeryzacji 1,3,5,7-tetrahydro-1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksanu (51). Zachodzi on poprzez przeniesienie jonu wodorkowego pomiędzy atomami krzemu, katalizowane tris(pentafluorofenylo)boranem (TPFPB). Reakcja ta jako nowy proces sieciowania polisiloksanu wymagała bliższego zbadania. Jej przewaga nad istniejącymi reakcjami rozgałęziania i sieciowania polega na tym, że przebiega w temperaturze pokojowej bez niskocząsteczkowego środka sieciującego, pod nieobecność wody, grup silanolowych lub innych związków protonowych i nie wykorzystuje katalizatorów metalicznych. Powstające mostki Si-O-Si nie

różnią się od liniowych fragmentów polimeru. Ta restrukturyzacja przeprowadzona w rozpuszczalniku węglowodorowym, takim jak toluen, pozwala na przekształcenie liniowego PHMS o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej, poniżej 3000 Da w rozpuszczalny, wysoce rozgałęziony polisiloksan o wagowo średniej masie cząsteczkowej w zakresie  $10^5$ - $10^6$  Da, co potwierdziłam wynikami umieszczonymi w publikacji **U9** (Rysunek 19).



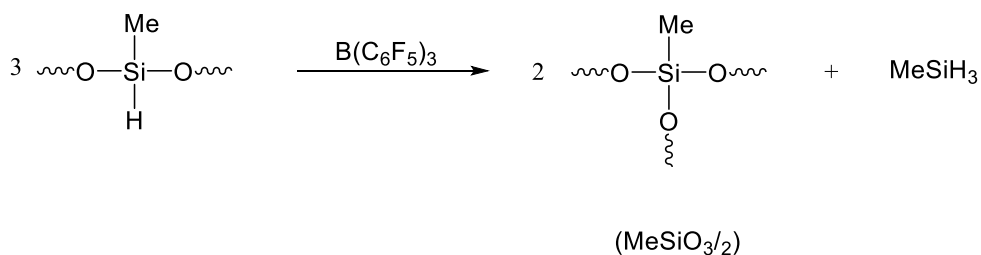
**Rysunek 19.** Zmiany rozkładu mas molowych PHMS w trakcie restrukturyzacji w 20% roztworze toluenu w 30°C w obecności  $1 \times 10^{-2}$  mol/L  $B(C_6F_5)_3$ .

Wstępne badania kinetyczne tej reakcji oparłam o śledzenie jej postępu za pomocą spektroskopii w podczerwieni (Rysunek 20). Badałam także zmiany rozkładu masy cząsteczkowej polimeru w czasie reakcji (Rysunek 19). Dodatkowe badania metodą spektroskopii  $^1H$  i  $^{29}Si$  NMR (Rys. 21 i 22) potwierdziły, że otrzymany polimer jest silnie rozgałęziony, zawiera pierścienie i klatki wbudowane w strukturę polimeru. W podwyższonej temperaturze ulega sieciowaniu.



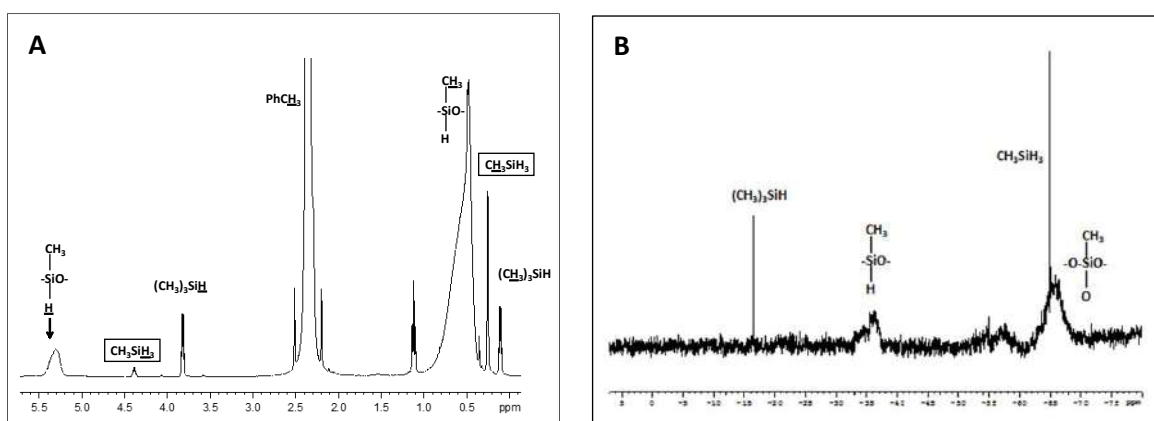
**Rysunek 20.** (A)—Widma IR zebrane podczas reakcji w 20 wt% roztworze toluenowym PHMS przy 30 °C w obecności  $1 \times 10^{-2}$  mol/L of  $B(C_6F_5)_3$ ; (B)—zależność konwersji SiH od czasu dla tej samej reakcji

Badania spektroskopowe i kinetyczne, które prowadziłem z kolegami, a także badania teoretyczne prowadzone przez prof. Marka Cypryka, jak również badania lotnych produktów reakcji, doprowadziły do zrozumienia mechanizmu tego procesu. Proces restrukturyzacji PHMS przebiega według mechanizmu zbliżonego do mechanizmu polimeryzacji 1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksanu. Obejmuje trzy różne reakcje, które można podsumować za pomocą Schematu 2.



Schemat 2

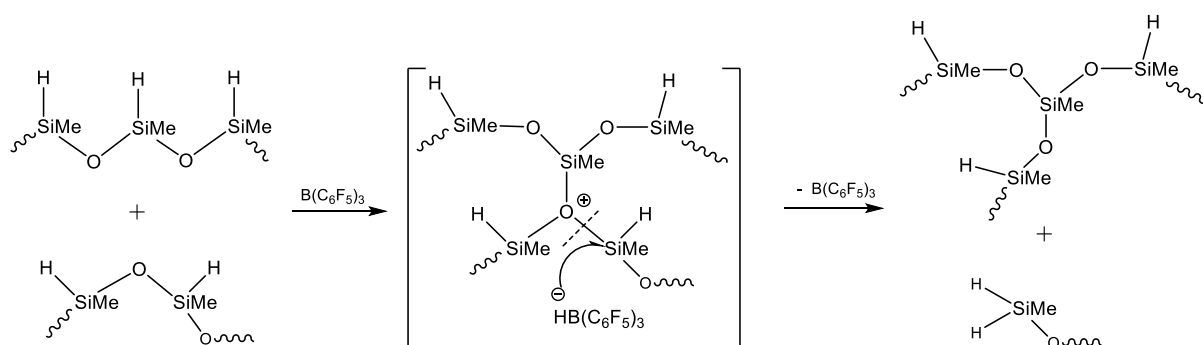
W procesie tym wydziela się jako gazowy produkt metylosilan MeSiH<sub>3</sub>, a w wyniku reakcji grup końcowych trimetylosililowych (-SiMe<sub>3</sub>) w PHMS-ie powstaje także gazowy trimetylosilan Me<sub>3</sub>SiH o temperaturach wrzenia odpowiednio -57,5°C i 6,7°C. Oba produkty zostały zarejestrowane na widmach <sup>1</sup>H i <sup>29</sup>Si NMR dla próbki pobranej po 30 min reakcji z 20 % roztworu toluenowego PHMS-u w obecności 1x10<sup>-2</sup> mol/L boranu. (Rysunek 21A i B)



**Rysunek 21.** A- Widmo <sup>1</sup>H NMR próbki pochodzącej z reakcji w 20% roztworze toluenowym PHMS-u przy 30 °C w obecności 1 × 10<sup>-2</sup> mol/L of B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; B - Widmo <sup>29</sup>Si NMR tej samej próbki.

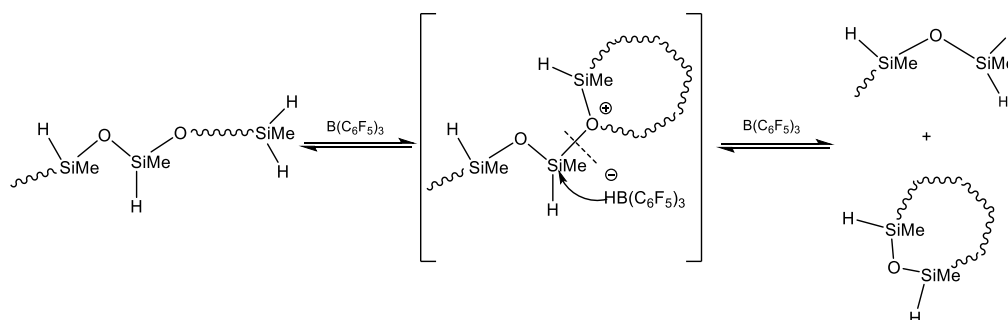
Pierwsza reakcja (początkowe rozgałęzienie łańcucha) to reakcja między dwoma fragmentami łańcuchów polimerowych, pokazana na Schemacie 3. Oderwany jon wodorkowy krzemu z jednego fragmentu łańcucha jest przenoszony przez TPFPB na atom krzemu innej

części łańcucha z jego rozerwaniem i utworzeniem grupy  $O_{1/2}(Me)SiH_2$  na uformowanym końcu łańcucha polimeru. Drugi uformowany koniec jest połączony nowym wiązaniem siloksanowym z krzemem, z którego pobrano jon wodorkowy, tworząc w ten sposób jednostkę rozgałęziającą łańcuch.

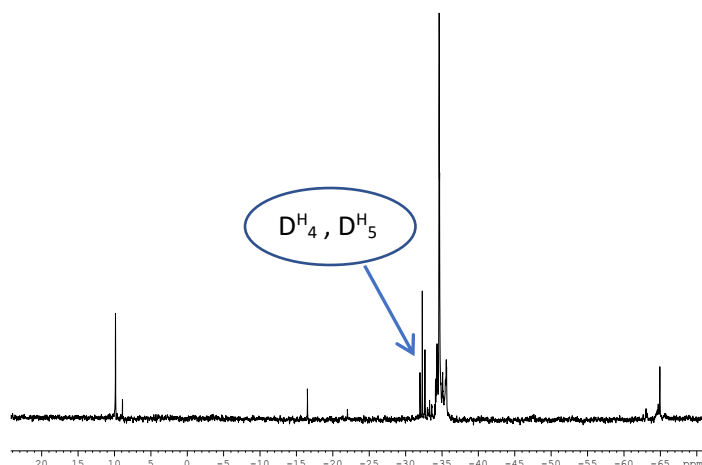


Schemat 3.

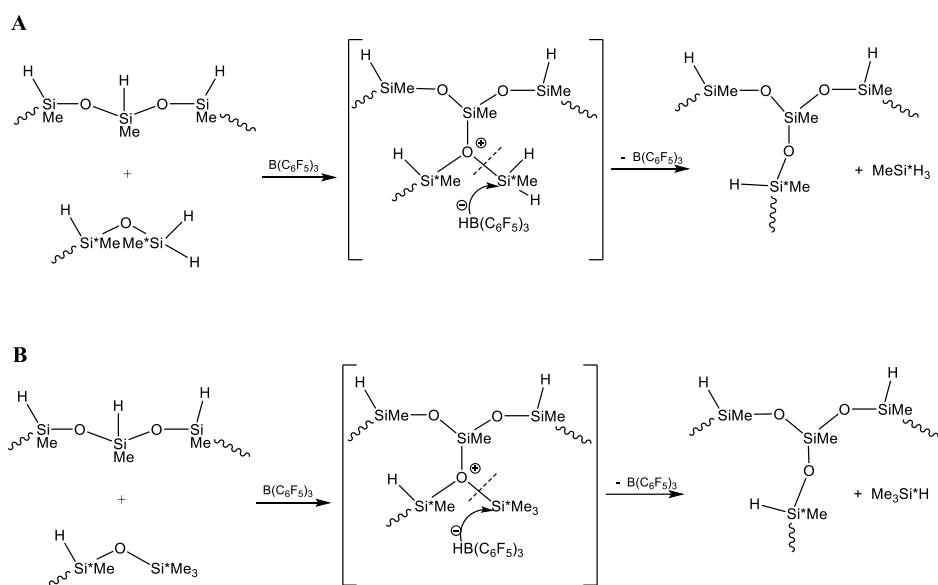
Konkurencyjny proces wewnątrzcząsteczkowy, reakcja „back-biting”, wytwarza cykliczne metylohydroksiloksanowe oligomery,  $(OSiMe(H))_x$ , głównie tetramer  $D^H_4$  i pentamer  $D^H_5$  wg. Schematu 4. Znaczna ich część powstaje na początku procesu restrukturyzacji, gdy długie segmenty jednostek  $D^H$  są jeszcze dostępne. Obecność cyklosiloksanów została potwierdzona za pomocą GCMS i analizy  $^{29}Si$  NMR. (Rysunek 22) Ulegają one polimeryzacji z przeniesieniem wodorkowym z otwarciem pierścienia (51), która zachodzi z większą szybkością niż restrukturyzacja i szybko znikają z układu reakcyjnego, co śledzimy za pomocą chromatografii gazowej GC. W miarę postępu konwersji jednostek  $D^H$ , reakcje wewnątrzcząsteczkowe tworzą inne struktury makrocykliczne wbudowane w makrocząsteczkę polimeru.



Schemat 4.



**Rysunek 22.** Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR próbki pochodzącej z reakcji w 20% roztworze toluenowym PHMS-u przy  $30^\circ\text{C}$  w obecności  $1 \times 10^{-2}$  mol/L of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  po 5 min reakcji.

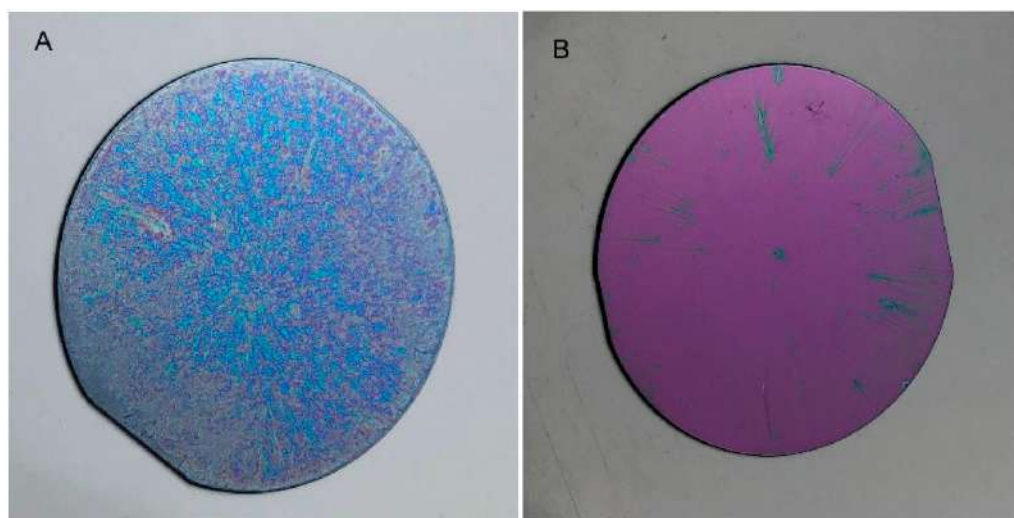


**Schemat 5.**

Polimer po osiągnięciu odpowiedniego stopnia rozgałęzienia żeluje i to stanowiło przesłankę do empirycznego sprawdzenia, czy nadaje się on na materiał tworzący powłoki. Wyniki wykonanych prób pozwoliły mi udowodnić, że polimer po samorestrukturyzacji może być dobrym środkiem powłokotwórczym. W stosunkowo rozcieńczonym roztworze hiperrozgałęziony polimer nie ulega sieciowaniu w obecności TFPB, ale następuje ono po usunięciu rozpuszczalnika. Stwarza to dogodną sytuację do formowania błon z polimeru, które można jeszcze dosieciować i utwalić termicznie. W procesie tym katalizator ulega rozkładowi, co wykazały nasze

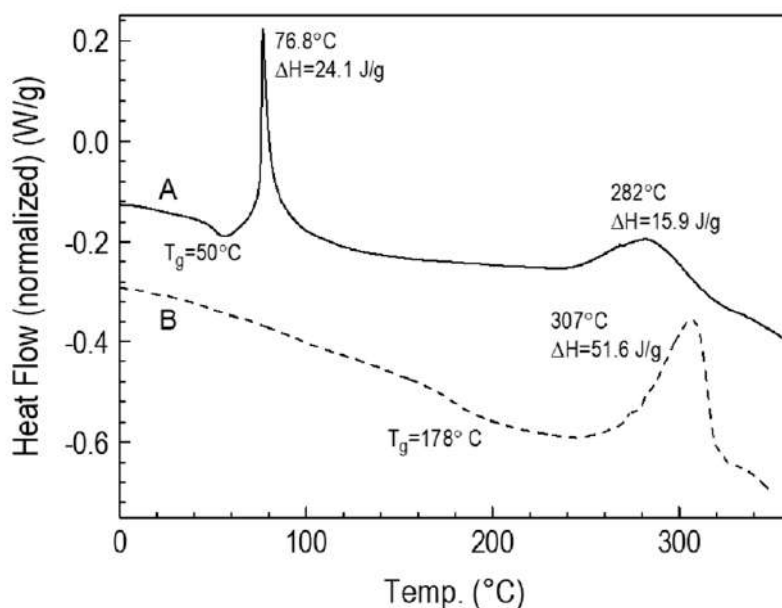
badania [50]. Badania generowania cienkich filmów z PHMS poddanego restrukturyzacji wykonałam we współpracy z wyspecjalizowanym w tej dziedzinie zespołem prof. Pawła Uznańskiego.

Po różnych czasach reakcji nakładano filmy metodą spin-coating, Rysunek 23. Otrzymano dobrej jakości cienkie filmy o grubości od 500 nm do 1  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzono ich analizę na podstawie DSC, Rysunek 24. Wytworzona folia ma temperaturę zeszklenia 50°C, co dodatkowo potwierdza, że ruchliwość molekularna polimeru restrukturyzującego jest zamrożona ze względu na jego szklisty stan w temperaturze pokojowej. Wykryto dwa piki egzotermiczne z temperaturami początkowymi 75°C i 252°C. Pik egzotermiczny 75°C wynikał z dalszego katalizowania reakcji sieciowania przez TFPFB, tj. restrukturyzacji  $\text{O}_{2/2}(\text{Me})\text{SiH}$  i kondensacji  $\text{SiH} + \text{SiOH}$ , której prędkość wzrosła w wyniku rozluźnienia struktury polimeru i większej ruchliwości segmentów makrocząsteczkowych powyżej temperatury zeszklenia. Ta zależność między szybkością sieciowania, temperaturą zeszklenia matrycy polimerowej i temperaturą utwardzania jest dobrze znana w dziedzinie technologii żywic termoutwardzalnych (52) (53). Na podstawie wyników DSC stwierdziłam, że uzyskałam dodatkowy wzrost konwersji grup SiH i odpowiedni wzrost temperatury zeszklenia do 178 °C przez późniejsze wygrzewanie cienkiej warstwy w 150 °C przez 90 min w powietrzu (krzywa B, Rysunek 24).



**Rysunek 23.** **A** – zdjęcie filmu słabej jakości, uzyskanego po 20 min w reakcji w 10 wt% roztworze toluenowym PHMS przy 30 °C w obecności  $1 \times 10^{-2}$  mol/L of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ; **B** – zdjęcie filmu dobrej jakości, uzyskanego z reakcji w 20 wt% roztworze toluenowym PHMS przy 30 °C w obecności  $1 \times 10^{-2}$  mol/L of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  po 3h.





**Rysunek 24.** **A**—Krzywa DSC cienkiego filmu z polimeru otrzymanego w reakcji w 20 wt% roztworze toluenowym PHMS przy 30°C w obecności  $1 \times 10^{-2}$  mol/L of  $B(C_6F_5)_3$ , po 24 h w RT; **B**—krzywa DSC tego filmu po wygrzaniu go w temp. 150°C na powietrzu przez 90 min.

Prace te wymagają dalszych systematycznych badań, które aktualnie prowadzę. Jestem pewna, że może to być nowa metoda sieciowania silikonów, prowadząca do otrzymania czysto siloksanowego produktu wolnego od metali ciężkich.

#### 4.5. Podsumowanie i wnioski

Za moje największe osiągnięcie uważam:

1. Opracowanie syntezy nowych mikrosfer sieciowanych diwinylobenzenem (DVB) jako prekursorów materiałów ceramicznych (**U7**).
2. Otrzymanie po raz pierwszy mikrosfer z węgla krzemu (SiC) przez ceramizację mikrosfer polisiloksanowych sieciowanych diwinylobenzenem DVB (**U8**).
3. Otrzymanie nowej grupy rozgałęzionych polimerów siloksanowych metodą samorestrykturyzacji w wyniku reakcji przeniesienia wodorkowego między atomami krzemu (**U9**).

Za osiągnięcie swoje uważam również:

4. Funkcjonalizację poliwdorosiloksanu w celu uzyskania mikrosfer o odpowiednich właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych poprzez wprowadzenie do polimeru

grup alkoksylowych (U1) oraz fenyletylowych (U3) a także poprzez sililowanie powierzchni (U2).

5. Opracowanie metod badania własności hydrofilowo - hydrofobowych mikrosfer za pomocą adsorpcji białka (U1, U2, U7).
6. Opracowanie metod funkcjonalizacji mikrosfer związkami wprowadzającymi grupy: IV-rzędowe aminowe, 3-propyloimidazolowe i 3-propyloimidazoliowe oraz 3-merkaptopropylosililowe (U2, U5).
7. Generowanie mikrosfer o własnościach biobójczych (U5).
8. Wykazanie wpływu czynnika sieciującego na strukturę chemiczną i fizyczną mikrosfer (U3, U4, U6, U9) poprzez wprowadzenie do sieci polimerowej różnych związków organicznych i krzemoorganicznych z grupą winylową.
9. Opracowanie nowych czysto siloksanowych materiałów powłokowych bez metali ciężkich i dodatku środków sieciujących (U9).

#### 4.6. Cytowana literatura

1. Tang, Q., Yu, J. R., Chen, L., Zhu, J., Hu, Z. M.; Poly (dimethyl siloxane)/poly (2-hydroxyethyl methacrylate) interpenetrating polymer network beads as potential capsules for biomedical use. *Current Applied Physics*, (2011), 11(3), 945-950.
2. Gant, R. M., Abraham, A. A., Hou, Y., Cummins, B. M., Grunlan, M. A., Coté, G. L.; Design of a self-cleaning thermoresponsive nanocomposite hydrogel membrane for implantable biosensors. *Acta Biomaterialia*, (2010); 6(8), 2903-2910.
3. Faria, A. M., Collins, K. E., Collins, C. H.; Preparation and characterization of poly (methyltetradecylsiloxane) stationary phases immobilized by gamma radiation onto zirconized silica. *Journal of Chromatography A*, (2007), 1156(1-2), 51-59.
4. Buthe, A., Kapitain, A., Hartmeier, W., Ansorge-Schumacher, M. B.; Generation of lipase-containing static emulsions in silicone spheres for synthesis in organic media. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, (2005), 35(4-6), 93-99.
5. Cao, S., Liu, B.; The preparation and enzyme immobilization of hydrophobic polysiloxane supports. *Macromolecular Bioscience*, (2009), 9(4), 361-368.
6. Liu, B., Cao, S., Deng, X., Li, S., Luo, R.; Adsorption behavior of protein onto siloxane microspheres. *Applied Surface Science*, (2006), 252(22), 7830-7836.

7. Fizet, J., Rivière, C., Bridot, J. L., Charvet, N., Louis, C., Billotey, C., et al.; Multi-luminescent hybrid gadolinium oxide nanoparticles as potential cell labeling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2009), 9(10), 5717-5725.
8. Hou, Y., Matthews, A. R., Smitherman, A. M., Bulick, A. S., Hahn, M. S., Hou, H., Grunlan, M. A.; Thermoresponsive nanocomposite hydrogels with cell-releasing behavior. *Biomaterials*, (2008), 29(22), 3175-3184.
9. Bromberg, L., Chang, E. P., Hatton, T. A., Concheiro, A., Magarinos, B., Alvarez-Lorenzo, C.; Bactericidal core-shell paramagnetic nanoparticles functionalized with poly (hexamethylene biguanide). *Langmuir*, (2011), 27(1), 420-429.
10. Heurtefeu, B., Bouilhac, C., Cloutet, E., Taton, D., Deffieux, A., Cramail, H.; Polymer support of "single-site" catalysts for heterogeneous olefin polymerization. *Progress in Polymer Science*, (2011), 36(1), 89-126.
11. Liu, J., Huang, S., Li, D.; Vinyl functional polysiloxane microemulsion: preparation and characterization. *Iranian Polym J.* (2011), 20, 825-834.
12. Motoyama, Y., Kamo, K., Yuasa, A., Nagashima, H.. Catalytic atom-transfer radical cyclization by copper/bipyridine species encapsulated in polysiloxane gel. *Chemical Communications*, (2010), 46(13), 2256-2258.
13. Motoyama, Y., Kamo, K., Nagashima, H.; Catalysis in polysiloxane gels: platinum-catalyzed hydrosilylation of polymethylhydrosiloxane leading to reusable catalysts for reduction of nitroarenes. *Organic Letters*, (2009) 11(6), 1345-1348.
14. Motoyama, Y., Mitsui, K., Ishida, T., Nagashima, H.; Self-encapsulation of homogeneous catalyst species into polymer gel leading to a facile and efficient separation system of amine products in the Ru-catalyzed reduction of carboxamides with polymethylhydrosiloxane (PMHS). *Journal of the American Chemical Society*, (2005), 127(38), 13150-13151.
15. Ma, S., Liu, W., Yu, D., Wang, Z.; Modification of epoxy resin with polyether-grafted-polysiloxane and epoxy-miscible polysiloxane particles. *Macromolecular Research*, (2010) 18, 22-28.
16. Ho, T. H., Wang, C. S.; Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application. *European Polymer Journal*, (2001), 37(2), 267-274.
17. Degen, P., Chen, Z., Rehage, H.; Stimulated deformation of polysiloxane capsules in external electric fields. *Macromolecular Chemistry and Physics*, (2010), 211(4), 434-442.
18. Leising F. Chauvel B., Torres G. *US Patent 1991:5 034 145*

19. Fortuniak, W., Chojnowski, J., Słomkowski, S., Pospiech, P., Kurjata, J.; Route to hydrophilic, hydrophobic and functionalized cross-linked polysiloxane microspheres. *Polymer*, (2013), 54(13), 3156-3165.
20. Fortuniak W., Chojnowski J., Słomkowski S., Pospiech P., Mizerska U., Kurjata J.; *Sposób wytwarzania usieciowanych mikrosfer polisiloksanowych. PL230304* 2018.
21. Francis, L., Meng, D., Knowles, J., Keshavarz, T., Boccaccini, A. R., Roy, I.; Controlled delivery of gentamicin using poly (3-hydroxybutyrate) microspheres. *International Journal of Molecular Sciences*, (2011), 12(7), 4294-4314.
22. Buijs, J., James, W. T., Norde, W., Lyklema, J.; Adsorption of monoclonal IgGs and their F (ab')<sub>2</sub> fragments onto polymeric surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*(1995), 5(1-2), 11-23.
23. Gosecka, M., Słomkowski, S., Basinska, T.; Interactions of serum proteins and alkaline phosphatase with poly (styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres with various surface concentrations of polyglycidol. *Polymers for Advanced Technologies*, (2014), 25(11), 1264-1272.
24. Basinska, T., Słomkowski, S., Kazmierski, S., Dworak, A., Chehimi, M. M.; Studies of the surface layer structure and properties of poly (styrene/ $\alpha$ -t-butoxy- $\omega$ -polyglycidol) microspheres by carbon nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and the adsorption of human serum albumin and  $\gamma$ -globulins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, (2004), 42(3), 615-623.
25. Wirwis, A., Mizerska, U., Cypryk, M., Trzeciak, A. M.; The Heck synthesis of  $\beta$ -arylated ketones catalyzed by palladium immobilized on functional polysiloxane microspheres. *Applied Organometallic Chemistry*, (2020), 34(12), e5969.
26. Pospiech, P., Chojnowski, J., Mizerska, U., Cempura, G.; Platinum catalyst on polysiloxane microspheres with N-chelating groups. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2016), 424, 402-411.
27. Pospiech, P., Chojnowski, J., Mizerska, U., Makowski, T., Strzelec, K., Sienkiewicz, N.; Polysiloxane microspheres functionalized with imidazole groups as a palladium catalyst support. *Applied Organometallic Chemistry*, (2016), 30(6), 399-407.
28. Naglieri, V., Colombo, P.; Ceramic microspheres with controlled porosity by emulsion-ice templating. *Journal of the European Ceramic Society*, (2017), 37(7), 2559-2568.
29. Mazo, M. A., Tamayo, A., Rubio, F., Soriano, D., Rubio, J.; Effect of processing on the structural characteristics of sintered silicon oxycarbide materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2014), 391, 23-31.
30. Burns, G. T., Taylor, R. B., Xu, Y., Zangvil, A., Zank, G. A.; High-temperature chemistry of the conversion of siloxanes to silicon carbide. *Chemistry of Materials*, (1992), 4(6), 1313-1323.

31. Naslain, R. R. (2016). SiC–Matrix Composites: Tough Ceramics for Thermostructural Application in Different Fields. *Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects*, 142-159.
32. Kimoto, T., Cooper, J. A.; *Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications*. (2014) John Wiley & Sons.
33. Alhosseini, S. H. N., Mousavi, S. R.; The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, (2019), 39(7), 2215-2231.
34. Murayama, N., Hirao, K., Sando, M., Tsuchiya, T., Yamaguchi, H.; High-temperature electro-ceramics and their application to SiC power modules. *Ceramics International*, (2018), 44(4), 3523-3530.
35. Abderrazak, H., & Hmida, E. S. B. H.. Silicon carbide: synthesis and properties. *Properties and applications of Silicon Carbide*, (2011) 361-388.
36. Feng, Y., Yu, Z., Schuch, J., Tao, S., Wiehl, L., Fasel, C., Riedel, R.; Nowotny phase  $\text{Mo}_3\text{+}2\text{xSi}_3\text{CO}_6$  dispersed in a porous SiC/C matrix: A novel catalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, (2020), 103(1), 508-519.
37. Keller, N., Pham-Huu, C., Roy, S., Ledoux, M. J., Estournes, C., Guille, J.; Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support. *Journal of Materials Science*, (1999), 34, 3189-3202.
38. Krasnyi, B. L., Ikonnikov, K. I., Vartanyan, M. A., Rodimov, O. I.; Preparation of porous permeable ceramic based on silicon carbide for hot flue gas filtration. *Refractories and Industrial Ceramics*, (2019), 60(4), 355-361..
39. Ghavami, R., Salimi, A., Navaee, A.; SiC nanoparticles-modified glassy carbon electrodes for simultaneous determination of purine and pyrimidine DNA bases. *Biosensors and Bioelectronics*, (2011), 26(9), 3864-3869.
40. Cuiyan, L., Zhao, X., Haibo, O., Liyuan, C., Jianfeng, H., Yijun, L.; Preparation, Adsorption Properties and Microwave-Assisted Regeneration of Porous C/SiC Ceramics with a Hierarchical Structure. *Applied Composite Materials*, (2020), 27, 131-148.
41. Shcherban, N. D., Filonenko, S. M., Yaremov, P. S., Sergiienko, S. A., Ilyin, V. G., Murzin, D. Y.; Carbothermal synthesis of porous silicon carbide using mesoporous silicas. *Journal of Materials Science*, (2017), 52, 3917-3926.
42. Fukushima, M., Zhou, Y., Yoshizawa, Y. I.; Fabrication and microstructural characterization of porous SiC membrane supports with  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  additives. *Journal of Membrane Science*, (2009), 339(1-2), 78-84.

43. Wang, Y., Xiao, P., Zhou, W., Luo, H., Li, Z., Chen, W., Li, Y.; Microstructures, dielectric response and microwave absorption properties of polycarbosilane derived SiC powders. *Ceramics International*,(2018), 44(4), 3606-3613.
44. M. Mahmoodi L. Ghazanfari. Fundamentals of biomedical. R.Gerhart. *Silicon Carbide Synthesis and Properties*. Rijeka : InTECH, 2011, 297-343.
45. Zhang, Q., Gou, Y., Wang, J., Wang, H., Jian, K., Wang, Y.; Preparation and characterization of polymer-derived Zr/Si/C multiphase ceramics and microspheres with electromagnetic wave absorbing capabilities. *Journal of the European Ceramic Society*, (2017), 37(5), 1909-1916.
46. X. Liu X. Zhu, D. Pan. Solutions for the problems of silicon–carbon anode materials for lithium-ion batteries. *Royal Society Open Science*. 2018, 5(6), UNSP 172370.
47. Kim, M., & Kim, J.; Redox deposition of birnessite-type manganese oxide on silicon carbide microspheres for use as supercapacitor electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*,(2014), 6(12), 9036-9045.
48. Rubinsztajn, S., Chojnowski, J., Mizerska, U., Basko, M., Uznanski, P., Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Cypryk, M.; Reactions of Zirconium (IV) n-Propoxide with SiH-Functional Polysiloxanes as a Route to Siloxane–Zirconium Hybrid Materials with Enhanced Refractive Index. *Macromolecular Rapid Communications*,(2021), 42(5), 2000601.
49. Rubinsztajn, S., Mizerska, U., Zakrzewska, J., Uznanski, P., Cypryk, M., Fortuniak, W.; Effect of temperature on B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalysed reduction of germanium alkoxides by hydrosilanes—a new route to germanium nanoparticles. *Dalton Transactions*, (2020), 49(22), 7319-7323.
50. Rubinsztajn, S., Chojnowski, J., Cypryk, M., Mizerska, U., Fortuniak, W., Bak-Sypien, I. I.; Kinetic and mechanistic studies of the transformation of the catalyst, tris (pentafluorophenyl) borane, in the presence of silyl and germyl hydrides. *Journal of Catalysis*, (2019), 379, 90-99.
51. Chojnowski, J., Kurjata, J., Fortuniak, W., Rubinsztajn, S., Trzebicka, B.; Hydride transfer ring-opening polymerization of a cyclic oligomethylhydrosiloxane. Route to a polymer of closed multicyclic structure. *Macromolecules*, (2012), 45(6), 2654-2661.
52. Yousefi, A., Lafleur, P. G., Gauvin, R.; Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review. *Polymer Composites*, (1997), 18(2), 157-168.
53. Zhang, Y., Adams, R. D., da Silva, L. F.; Effects of curing cycle and thermal history on the glass transition temperature of adhesives. *The Journal of Adhesion*, (2014), 90(4), 327-345.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych i wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia) opublikowanych prac naukowych

### 5.1. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Po obronie doktoratu w 2010 r. kontynuowałam badania z polimerowymi materiałami krzemoorganicznymi, które zmieniają własności powierzchni materiałów wyjściowych. Modyfikacje prowadziłam w kierunku uzyskania własności biobójczych i antyadhezyjnych na powierzchniach PCV i polietylenu, z których produkowane są m.in. instalacje wodno-kanalizacyjne. Badania mikrobiologiczne prowadzono w Katedrze Technologii Fermentacji Politechniki Łódzkiej stosując wyizolowaną z łódzkiej sieci wodociągowej bakterię *Aeromonas hydrophila*. (poz. 24 z pkt. 5.2). Powierzchnię polietylenu czy PCV aktywowano za pomocą plazmy generowanej częstotliwością radiową [300Pa, 40W, 2min] w aparacie do CVD. Grant Opus, którego kierownikiem był dr Witold Fortuniak był zbudowany z dwóch części, równocześnie pracowaliśmy nad zwiększeniem adhezji powierzchni stałych dla drożdży fermentacyjnych. Za pomocą różnych syntezowanych przeze mnie związków krzemoorganicznych modyfikowaliśmy powierzchnie formowanych z gliny i wypalanych tabletek w celu uzyskania porowatych podłoży do osadzania drożdży. Zastosowana tu była inna strategia niż w przypadku modyfikacji biobójczych, gdyż osadzone drożdże powinny z założenia chętnie kolonizować zmodyfikowane powierzchnie i rozwijać się na nich prowadząc fermentację.

Umiejętności i doświadczenia w syntezie polisiloksanów z grupami azotowymi, szczególnie z imidazolowymi, wykorzystałam również do otrzymania materiałów służących jako podłoża do katalizatorów palladowych (poz. 6, 21, 26 z pkt. 5.2) i platynowych (poz. 20 z pkt. 5.2). Prace dotyczyły otrzymywania zarówno liniowych polimerów zawierających jednostki z grupami imidazolowymi, jak i mikrosfer polisiloksanowych. Modyfikowałam mikrosfery wprowadzając na powierzchnię m.in. (3-aminopropyl)metylodimetoksysilan lub inne silany z grupami imidazolową lub pirydynową. Następnie sprawdzana była ich aktywność katalityczna. W tym celu nawiązaliśmy m.in. współpracę z zespołem prof. Anny Trzeciak z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Prowadziłam również badania w granie „*Wielofunkcyjna modyfikacja tkanin z naniesionymi nanocząstkami grafenu*”, wykorzystując reakcje hydrolizy i kondensacji alkoksy- i wodorosilanów w celu wytworzenia reaktywnego zolu. Próby pracy z grafenem pokazały nam,

że jest on bardzo trudny w obróbce, jego hydrofobowość uniemożliwia uzyskanie dobrej dyspersji w roztworze wodnym i równomierne nakładanie na tkaninę bawełnianą. Z kolei tlenek grafenu tworzy dobre zawiesiny, ale nie przewodzi prądu. Głównym celem grantu było otrzymanie tkaniny przewodzącej. Moje prace skupiły się więc na tym, aby otrzymać zol, który będzie ułatwiał redukcję tlenku grafenu do postaci przewodzącej prąd. Była to żywica krzemoorganiczna, która po pierwsze przymocowywała płatki tlenku grafenu do bawełny, a równocześnie, dzięki zawartości grup SiH, była czynnikiem redukującym go do rGO (zredukowanego tlenku grafenu). Prace te zakończyły się powodzeniem i zaowocowały 7 publikacjami w renomowanych czasopismach (poz. 1, 2, 10, 12-14 i 17 z pkt. 5.2), z czego praca w PAT (poz. 2) z 2021 była "top downloaded article" w 2022 roku, zgodnie z informacją uzyskaną z wydawnictwa Wiley. Jako, że taki zol został opracowany po raz pierwszy, dzięki moim pracom uzyskaliśmy polski patent pt. „Powłoka organo-krzemowa do modyfikacji tkaniny, zwłaszcza bawełnianej, sposób jej wytwarzania oraz sposób modyfikacji tkaniny i tkanina zmodyfikowana tym sposobem”, PL 238931.

W ramach prac prowadzonych pod kierunkiem dr hab. Sławomira Rubinsztajna dla firmy Wacker podjęliśmy wstrzymane wcześniej prace związane z wykorzystaniem tris(pentafluorofenylo)boranu jako katalizatora w reakcjach polihydrometylosiloksanów (poz. 4, 7, 9, 11, 15 z pkt. 5.2). Reakcje te prowadzą do wytworzenia wiązania siloksanowego. Próby otrzymania analogicznego połączenia SiOGe doprowadziły do zaskakującego odkrycia – z dostępnych handlowo odczynników otrzymaliśmy gazowy produkt – tetrawodorogerman  $\text{GeH}_4$  (poz. 15 z pkt 5.2). Ponadto prowadziliśmy badania nad materiałami zawierającymi wiązania Si-Ti oraz Si-Zr, które stanowiłyby dobry materiał powłokowy o wysokim współczynniku załamania światła. Badania te doprowadziły nas do aktualnie rozwijanego tematu otrzymywania rozgałęzionych, multicyklicznych polimerów siloksanowych m.in. poprzez samorestrukturyzację poliwdorosiloksanu oraz cyklicznych siloksanów. Jeśli wychodzimy ze struktur cyklicznych - otrzymany polimer nie ma grup końcowych, co ma wpływ na jego unikalne właściwości. Aktualnie prowadzę prace nad tworzeniem cienkich warstw z takich polimerów i nad badaniem ich właściwości.



## 5.2. Lista monografii opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

1. Antibacterial Electroconductive Composite Coating of Cotton Fabric; Makowski, T; Svyntkivska, M; Piorkowska, E ; Mizerska, U ; Fortuniak, W; Kowalczyk, D ; Brzezinski, S; Kregiel, D; **Materials**, **2022**, 15, Article Number 1072, DOI10.3390/ma15031072

**IF = 3.748(2021) , pkt.MNiSW= 140 , Liczba cytowań: 2**

2. Antibacterial electroconductive rGO modified cotton fabric; Mizerska, U ; Fortuniak, W; Makowski, T; Svyntkivska, M ; Piorkowska, E ; Kowalczyk, D ; Brzezinski, S ; Kregiel, D; **Polymers for Advanced Technologies**; **2021**, 32,3975-3981, DOI10.1002/pat.5430

**IF = 3.665(2021) , pkt.MNiSW = 70, Liczba cytowań: 2**

3. Influence of polysiloxane microspheres on hydrophobicity, structure and mechanical properties of paper materials; Pospiech, P ; Olejnik, K; Mizerska, U ; Zakrzewska, J ; **Cellulose**, **2021**; 28, 1687-1702, DOI10.1007/s10570-020-03613-9

**IF = 6.123(2021) , pkt.MNiSW =100 , Liczba cytowań: 1**

4. Reactions of Zirconium (IV) n-Propoxide with SiH-Functional Polysiloxanes as a Route to Siloxane-Zirconium Hybrid Materials with Enhanced Refractive Index; Rubinsztajn, S; Chojnowski, J; Mizerska, U; Basko, M; Uznanski, P; Walkiewicz-Pietrzykowska, A; Cypryk, M; **Macromolecular Rapid Communication**; **2021**, 42, Article Number2000601, DOI10.1002/marc.202000601

**IF = 5.734 (2021) , pkt.MNiSW = 100 , Liczba cytowań: 0**

5. Hydrophilic Polysiloxane Microspheres and Ceramic SiOC Microspheres Derived from Them; Chojnowski, J; Slomkowski, S; Fortuniak, W ; Mizerska, U ; Pospiech, P ; **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, **2020**, 30, 56-68; DOI10.1007/s10904-019-01281-2

**IF = 3.518 (2021) , , pkt.MNiSW = 70, Liczba cytowań: 11**

6. The Heck synthesis of beta-arylated ketones catalyzed by palladium immobilized on functional polysiloxane microspheres; Wyrwis, A; Mizerska, U; Cypryk, M ; Trzeciak, AM ; **Applied Organometallic Chemistry**; **2020**, 34, Article Number5969; DOI10.1002/aoc.5969

**IF = 4.072 (2021) , pkt.MNiSW 100 , Liczba cytowań: 0**

7. Effect of temperature on B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalysed reduction of germanium alkoxides by hydrosilanes - a new route to germanium nanoparticles; Rubinsztajn, S ; Mizerska, U; Zakrzewska, J; Uznanski, P; Cypryk, M; Fortuniak, W; *Dalton Transactions*; **2020**; 49, 7319-7323; DOI10.1039/d0dt01555e
- IF = 4.39 (2021) , pkt.MNiSW= 140, Liczba cytowań: 0**
8. Polysiloxane Derived Macroporous Silicon Oxycarbide Microspheroidal Particles and Their Decoration with 1D Structures; Fortuniak, W; Chojnowski, J; Mizerska, U; Pospiech, P; Zakrzewska, J; Slomkowski, S; *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2020**, 30, 3574-3585; DOI10.1007/s10904-020-01513-w
- IF = 3.518 (2021), pkt.MNiSW= 70 , Liczba cytowań: 0**
9. Reactions of titanium alkoxide with SiH containing polymers as a route to titanium/siloxane hybrid materials with enhanced refractive index; Rubinsztajn, S ; Chojnowski, J ; Cypryk, M; Mizerska, U; Uznanski, P ; Walkiewicz-Pietrzykowska, A; *Applied Organometallic Chemistry*; **2020**, 34, Article Number 5571; DOI10.1002/aoc.5571
- IF = 4.072 (2021) , pkt.MNiSW =100 , Liczba cytowań: 3**
10. Electrically conductive and hydrophobic rGO-containing organosilicon coating of cotton fabric; Mizerska, U ; Fortuniak, W; Makowski, T ; Svyntkivska, M; Piorkowska, E ; Kowalczyk, D; Brzezinski, S ; *Progress in Organic Coatings*, **2019**, 137; Article Number 105312; DOI10.1016/j.porgcoat.2019.105312
- IF = 5.161 (2021) , pkt.MNiSW= 100, Liczba cytowań: 8**
11. Kinetic and mechanistic studies of the transformation of the catalyst, tris(pentafluorophenyl) borane, in the presence of silyl and germyl hydrides; Rubinsztajn, S ; Chojnowski, J; Cypryk, M; Mizerska, U ; Fortuniak, W ; Bak-Sypien, II ; *Journal of Catalysis*, **2019**, 379,90-99; DOI10.1016/j.jcat.2019.09.023
- IF = 7.92 (2021) , pkt.MNiSW= 140, Liczba cytowań: 6**
12. Electrically conductive composite textiles modified with graphene using sol-gel method; Kowalczyk, D ; Brzezinski, S ; Kaminska, I; Wrobel, S; Mizerska, U; Fortuniak, W; Piorkowska, E; Svyntkivska, M; Makowski, T ; *Journal of Alloys and Compounds*; **2019**, 784; 22-28; DOI10.1016/j.jallcom.2018.12.368
- IF = 5.316 (2021) , pkt.MNiSW= 100, Liczba cytowań: 9**
13. Conductive cotton fabric through thermal reduction of graphene oxide enhanced by commercial antioxidants used in the plastics industry; Jedrzejczyk, M; Makowski, T ; Svyntkivska, M;

Piorkowska, E; Mizerska, U; Fortuniak, W; Brzezinski, S; Kowalczyk, D ; **Cellulose**; **2019**; 26;2191-2199; DOI10.1007/s10570-018-02233-8

**IF = 6.123(2021), pkt.MNiSW= 100 , Liczba cytowań: 10**

14. Conductive and superhydrophobic cotton fabric through pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) assisted thermal reduction of graphene oxide and modification with methyltrichlorosilane; Makowski, T; Syntkivska, M ; Piorkowska, E; Mizerska, U; Fortuniak, W; Kowalczyk, D; Brzezinski, S ; **Cellulose**, **2018**, 25, 5377-5388; DOI10.1007/s10570-018-1926-9

**IF = 6.123(2021) , pkt.MNiSW= 100, Liczba cytowań: 9**

15. Reaction of Silyl Hydrides with Tetrabutoxygermanium in the Presence of B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: Difference between Silicon and Germanium Chemistries and Easy Route to GeH<sub>4</sub>; Rubinsztajn, S; Cypryk, M; Chojnowski, J; Fortuniak, W ; Mizerska, U ; Pospiech, P ; **Organometallics**; **2018**; 37, 1585-1590; DOI10.1021/acs.organomet.8b00156

**IF = 3.876 (2021) , pkt.MNiSW= 100 , Liczba cytowań: 6**

16. Quillaja saponaria Saponins with Potential to Enhance the Effectiveness of Disinfection Processes in the Beverage Industry; Antolak, H ; Mizerska, U; Berlowska, J; Otlewska, A; Kregiel, D ; **Applied Sciences- Basel**, **2018**; 8,Article Number 368; DOI10.3390/app8030368

**IF = 2.838 (2021) , pkt.MNiSW =70, Liczba cytowań: 7**

17. Modification of cotton fabric with graphene and reduced graphene oxide using sol-gel method; Kowalczyk, D ; Fortuniak, W ; Mizerska, U; Kaminska, I; Makowski, T ; Brzezinski, S ; Piorkowska, E ; **Cellulose**, **2017**; 24, 4057-4068; DOI10.1007/s10570-017-1389-4

**IF = 6.123(2021), pkt.MNiSW = 100,Liczba cytowań: 29**

18. Macroporous microspheres and microspheroidal particles from polyhydromethylsiloxane; Pospiech, P; Chojnowski, J; Mizerska, U; Fortuniak, W; Slomkowski, S; Stolarski, J ; **Colloid and Polymer Science**, **2017** ; 295, 939-944; DOI10.1007/s00396-017-4075-z

**IF = 1.931 (2021) , pkt.MNiSW = 70, Liczba cytowań: 7**

19. Polysiloxane microcapsules, microspheres and their derivatives; Slomkowski, S; Fortuniak, W; Chojnowski, J; Pospiech, P; Mizerska, U ; **Polimery**, **2017**; 62, 499-508; DOI10.14314/polimery.2017.499

**IF =1.528 (2021) , pkt.MNiSW = 40, Liczba cytowań: 4**

20. Platinum catalyst on polysiloxane microspheres with N-chelating groups; Pospiech, P; Chojnowski, J; Mizerska, U; Cempura, G ; **Journal of Molecular Catalysis A- Chemical**, **2016**; 424, 402-411; DOI10.1016/j.molcata.2016.09.016

**IF = 5.089 (2021 DlaMolecularCatalysis od 2017) , pkt.MNiSW = 70 , Liczba cytowań: 8**

21. Polysiloxane microspheres functionalized with imidazole groups as a palladium catalyst support; Pospiech, P ; Chojnowski, J ; Mizerska, U; Makowski, T; Strzelec, K; Sienkiewicz, N ; ***Applied Organometallic Chemistry*, 2016**; 30; 399-407; DOI10.1002/aoc.3446  
**IF = 4.072 (2021) , pkt.MNiSW = 100 , Liczba cytowań: 11**
22. Bacterial membranes are the target for antimicrobial polysiloxane-methacrylate copolymer; Jonca, J; Tukaj, C; Werel, W; Mizerska, U; Fortuniak, W; Chojnowski, J ; ***Journal of Materials Science- Materials in Medicine*; 2016**, 27, Article Number 55; DOI10.1007/s10856-016-5669-6  
**IF = 3.896 (2021) , pkt.MNiSW= 70 , Liczba cytowań: 9**
23. Solid ceramic SiCO microspheres and porous rigid siloxane microspheres from swellable polysiloxane particles; Fortuniak, W; Chojnowski, J ; Slomkowski, S ; Nyczyk-Malinowska, A ; Pospiech, P; Mizerska, U ; ***Materials Chemistry and Physics*, 2015**; 155, 83-91; DOI10.1016/j.matchemphys.2015.02.002  
**IF = 4.094 (2021) , pkt.MNiSW= 70 , Liczba cytowań: 12**
24. Chemical modification of polyvinyl chloride and silicone elastomer in inhibiting adhesion of *Aeromonas hydrophila*; Kregiel, D ; Berlowska, J ; Mizerska, U; Fortuniak, W ; Chojnowski, J; Ambroziak, W; ***World Journal of Microbiology and Biotechnology*; 2013**, 29, 1197-1206, DOI10.1007/s11274-013-1282-8  
**IF = 4.253 (2021) , pkt.MNiSW= 70 , Liczba cytowań: 17**
25. Synthesis of a paraffin phase change material microencapsulated in a siloxane polymer; Fortuniak, W ; Slomkowski, S ; Chojnowski, J ; Kurjata, J; Tracz, A; Mizerska, U ; ***Colloid and Polymer Science*, 2013**, 291, 725-733; DOI10.1007/s00396-012-2782-z  
**IF = 1.931 (2021) , pkt.MNiSW= 70 , Liczba cytowań: 39**
26. Reusable functionalized polysiloxane-supported palladium catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling; Borkowski, T ; Zawartka, W; Pospiech, P; Mizerska, U; Trzeciak, AM ; Cypriak, M; Tylus, W ; ***Journal of Catalysis*, 2011** ; 282, 270-277; DOI10.1016/j.jcat.2011.06.023  
**IF = 7.92 (2021), pkt.MNiSW= 140 , Liczba cytowań: 33**
27. Polysiloxanes With Quaternary Ammonium Salt Biocidal Functions and Their Behavior When Incorporated Into a Silicone Elastomer Network; Fortuniak, W; Mizerska, U ; Chojnowski, J ; Basinska, T; Slomkowski, S ; Chehimi, MM ; Konopacka, A ; Turecka, K; Werel, W ; ***Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*; 2011**, 21, 576-589, DOI10.1007/s10904-011-9485-7  
**IF = 3.518 (2021), pkt.MNiSW= 70 , Liczba cytowań: 27**

## Patents:

1. Patent Polski Nr **238931** z dn. 18.10.2021; T. Makowski, U. Mizerska, W. Fortuniak, E. Piórkowska-Gałęska, M. Svintkivska, D. Kowalczyk, S. Brzeziński; „Powłoka organo-krzemowa do modyfikacji tkaniny, zwłaszcza bawełnianej, sposób jej wytwarzania oraz sposób modyfikacji tkaniny i tkanina zmodyfikowana tym sposobem”.
2. Patent Polski Nr **230304** z dn. 25.10.2018; Witold Fortuniak, Julian Chojnowski, Stanisław Słomkowski, Piotr Pospiech, Urszula Mizerska, Jan Kurjata; „Sposób wytwarzania usieciowanych mikrosfer polisiloksanowych”.
3. Patent Polski Nr **219655** z dn. 17-11-2015 ; W. Fortuniak, U.Mizerska, J. Chojnowski, T.Basińska, S.Słomkowski, A. Konopacka, K.Turecka, W.Werel; " Elastomer silikonowy do ochrony przed patogennymi mikroustrojami oraz przedmieszka tego elastomeru".
4. Aplikacja patentowa WO2020160752-A1, RUBINSZTAJN S, FORTUNIAK W, MIZERSKA U, ZAKRZEWSKA J; „Preparation of blue luminescent germanium nanoparticles for semiconductor quantum dots, involves reacting mixture comprising germanium(IV) alkoxide and organosilane and/or organosiloxane in solvent in presence of Lewis acid, and stabilizing”.

## 5.3.Lista monografii opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora

1. Antimicrobial Siloxane Statistical and Graft Copolymers Substituted with t-Butylamine and t-Butylammonium Biocidal Functions; Mizerska, U ; Fortuniak, W ; Chojnowski, J ; Turecka, K ; Konopacka, A ; Werel, W ; *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2010**, 20, 554-563; DOI10.1007/s10904-010-9379-0  
**IF = 3.518 (2021), pkt.MNiSW= 70, Liczba cytowań: 9**
2. Polysiloxane cationic biocides with imidazolium salt (ImS) groups, synthesis and antibacterial properties; Mizerska, U ; Fortuniak, W ; Chojnowski, J ; Halasa, R ; Konopacka, A; Werel, W ; *European Polymer Journal*; **2009**, 45, 779-787; DOI10.1016/j.eurpolymj.2008.11.045  
**IF =5.546(2021) , pkt.MNiSW =100, Liczba cytowań: 58**
3. 3-chloropropyl functionalized dendrigraft polysiloxanes and dendritic polyelectrolytes; Chojnowski, J; Fortuniak, W ; Scibiorek, M ; Rozga-Wijas, K ; Grzelka, A ; Mizerska, U; *Macromolecules*, **2007**, 40, 9339-9347; DOI10.1021/ma701958g  
**IF = 5.985(2021) , pkt.MNiSW =140, Liczba cytowań: 9**

4. Quaternary ammonium salts (QAS) modified polysiloxane biocide supported on silica materials; Rozga-Wijas, K; Mizerska, U ; Fortuniak, W; Chojnowski, J; Halasa, R; Werel, W ; ***Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2007, 17, 605-613;DOI10.1007/s10904-007-9153-0**  
**IF = 3.518 (2021) , pkt.MNiSW =70, Liczba cytowań: 24**
5. The effectiveness of rhodium(I), (II) and (III) complexes as catalysts in hydrosilylation of model olefin and polyether with triethoxysilane and poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane); Ganicz, T; Mizerska, U ; Moszner, M; O'Brien, M; Perry, R; Stanczyk, WA ; ***Applied Catalysis A- General*; 2004; 259, 49-55; DOI10.1016/j.apcata.2003.09.009**  
**IF = 5.706 (2021) , pkt.MNiSW =100, Liczba cytowań: 15**

## 6. Wskaźniki bibliometryczne

1. Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik naukometryczny).  
Sumaryczny: **180.081**, średnio **4.392**/publikację
2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań.  
Liczba cytowań: **484**, bez autocytowań: **385**(**54** w 2022r., **13** w 2023r.)
3. Indeks Hirscha. **12**  
*Wszystkie dane w pkt.6 pochodzą z Web of science (Citation report).*
4. Punkty Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego  
Sumarycznie: **3840**, średnio **93.7**/publikację  
*Punkty Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego podane na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 9 lutego 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.*