

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH
I MAKROMOLEKULARNYCH
POLSKIEJ AKADEMII NAUK



Załącznik 3A

Autoreferat
(w języku polskim)

Łódź, 2026

Autoreferat przedłożony Radzie Doskonałości Naukowej

Bartłomiej Kost

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi

Modyfikacja właściwości fizykochemicznych wybranych polimerów
poprzez wprowadzenie wiązania acetalowego do makrocząsteczek.

Synteza, właściwości i zastosowanie

Łódź, 2026

Spis treści:

1. NAZWISKO I IMIĘ:-----	5
2. POSIADANE STOPNIE NAUKOWE -----	5
3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH -----	5
4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY-----	6
4.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO:-----	6
4.2. SPIS OPUBLIKOWANYCH PRAC STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY HABILITACYJNEJ -----	6
4.3. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PUBLIKACJI I OSIAGNIETYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA	8
WPROWADZENIE-----	9
4.4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW -----	11
4.4.1. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI KOPOLIMERÓW LAKTYDU Z 1,3- DIOKSOLANEM: OTRZYMYWANIE POLIESTRÓW O ZWIĘKSZONEJ DEGRADOWALNOŚCI [H1]-----	11
4.4.2. OTRZYMYWANIE PRZECIWBAKTERYJNYCH MIKROCZĄSTEK ZŁOŻONYCH Z KOPOLIMERÓW LAKTYDU Z 1,3-DIOKSOLANEM METODĄ MIKROPRZEPŁYWÓW [H2] -----	15
4.4.3. SYNTEZA I OTRZYMYWANIE POLIMEROWYCH FOLII Z KOPOLIMERÓW TRIBLOKOWYCH TYPU ABA Z BLOKAMI POLIESTROWYMI A ORAZ ŁATWO DEGRADOWALNYMI BLOKAMI POLIACETALOWYMI B [H3 ORAZ H8] -----	18
4.4.4. SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNYCH POLILAKTYDÓW ZAWIERAJĄCYCH JEDNOSTKI ACETALOWE [H-4 ORAZ H5] -----	25
4.4.5. SYNTEZA POLI(TLENKU ETYLENU) O ZWIĘKSZONEJ PODATNOŚCI NA CHEMICZNY RECYKLING DO ZASTOSOWAŃ JAKO POLIMEROWE ELEKTROLITY [H6]-----	32

4.4.7. PODSUMOWANIE-----	42
4.4.8. PERSPEKTYWY -----	43
4.4.9. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE -----	43
5. INFORMACJA O WYKAZANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ -	47
6. INFORMACJE O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ -----	51
6.1. INFORMACJE O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH-----	51
6.2. INFORMACJE O OSIĄGNIĘCIACH ORGANIZACYJNYCH-----	52
6.3. OSIĄGNIĘCIA POPULARYZUJĄCE NAUKĘ-----	52
7. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ-----	53
7.1. NAGRODY -----	53
7.2. WSPÓŁPRACA Z PRZEMYSŁEM -----	53
7.3. INNE -----	54
LITERATURA-----	54

1. NAZWISKO I IMIĘ: Kost Bartłomiej Stefan

2. POSIADANE STOPNIE NAUKOWE

07. 2015 licencjat chemii kosmetycznej,
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
Tytuł pracy licencjackiej:
„Kwercetyna jako przedstawiciel flawonoidów”
promotor: dr Magdalena Ciechańska
- 06.2017 magister technologii kosmetyków,
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka,
Tytuł pracy magisterskiej:
„Otrzymywanie związków zapachowych z 3-metylotiofenu”
promotor: prof. dr hab. Józef Kula
- 02.2021 doktor nauk chemicznych
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
w Łodzi
Tytuł pracy doktorskiej:
„Supramolekularne polilaktydy jako potencjalne nośniki substancji biologicznie
aktywnych”
promotor: dr hab. Tadeusz Biela,
promotor pomocniczy: dr hab. Marek Brzeziński

**3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH
NAUKOWYCH**

- 01.03.2017- 01.01.2019 Chemik,
Zakład Chemii Polimerów, Centrum Badań Molekularnych
i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Sienkiewicza
112, 90-363 Łódź
- 01.02.2019-31.01.2023 Asystent,
Dział Polimerów, Centrum Badań Molekularnych
i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Sienkiewicza
112, 90-363 Łódź
- 01.02.2023- Adiunkt,
Dział Funkcjonalnych Polimerów i Materiałów Polimerowych,
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej
Akademii Nauk, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY

4.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO:

Modyfikacja właściwości fizykochemicznych wybranych polimerów poprzez wprowadzenie wiązania acetalowego do makrocząsteczek. Synteza, właściwości i zastosowanie

4.2. SPIS OPUBLIKOWANYCH PRAC STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

Prezentowane osiągnięcie naukowe obejmuje cykl ośmiu publikacji o spójnej tematyce, oznaczonych jako H1–H8, opublikowanych w czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej. Szczegółowy opis mojego wkładu w każdą z prac znajduje się w wykazie dorobku naukowego. W sześciu publikacjach (H3–H8) pełnię rolę autora korespondencyjnego, natomiast w dwóch pozostałych (H1 i H2) jestem pierwszym autorem. Cztery z tych prac (H3–H6) powstały w ramach realizowanego przeze mnie grantu NCN Miniatura (nr decyzji 2021/05/X/ST5/00491) w latach 2022–2023. Z kolei publikacje H3, H4 i H8 są również częścią rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Cichoń, której jestem promotorem pomocniczym, a także współautorem koncepcji tych prac. Autoreferat nie zawiera pełnego opis wyników zawartych w prezentowanych pracach, a jedynie stanowi omówienie najważniejszych osiągnięć w nich zawartych. Wszystkie szczegółowe dane opisujące sposób prowadzenia syntezy polimerów, dokładną ich charakterystykę oraz zastosowanie znajdują się w załączonych do autoreferatu publikacjach:

[H1] Bartłomiej Kost, Małgorzata Baśko, *Synthesis and properties of l-lactide/1, 3-dioxolane copolymers: preparation of polyesters with enhanced acid sensitivity*, Polymer Chemistry, 12 (2021), 2551-2562. IF₂₀₂₁=5,36 PM=140

Wkład w powstanie pracy: Synteza kopolimerów blokowych, charakterystyka otrzymanych polimerów, opracowanie metodologii syntezy polimerów, analiza i opracowanie danych do publikacji, korekta manuskryptu.

[H2] Bartłomiej Kost, Alina Kunicka-Styczyńska, Aleksandra Plucińska, Katarzyna Rajkowska, Małgorzata Baśko, Marek Brzeziński, *Microfluidic preparation of antimicrobial microparticles composed of l-lactide/1/3-dioxolane (co) polymers loaded with quercetin*, Food Chemistry, 369 (2022), 133639. IF₂₀₂₂= 9,23 PM= 200

Wkład w powstanie pracy: Synteza kopolimerów bezładnych, badanie uwalniania kwercetyny z otrzymanych mikrocząstek, opracowanie metodologii uwalniania, analiza oraz opracowanie danych do przygotowania manuskryptu, korekta manuskryptu.

[H3] Karolina Cichoń, **Bartłomiej Kost**, Małgorzata Baśko, *Synthesis and properties of ABA-triblock copolymers from polyester A-blocks and easily degradable polyacetal B-blocks*, Polymer Chemistry, 13 (2022), 5243-5255. IF₂₀₂₂=5,36 PM=140

Wkład w powstanie pracy: współautorstwo koncepcji pracy, nadzór nad prowadzonymi badaniami, przeprowadzenie badań wstępnych, opracowanie metodologii, analiza i opracowanie danych, korekta manuskryptu.

[H4] Karolina Cichoń, Irena I. Bak-Sypien, Małgorzata Baśko, **Bartłomiej Kost**, *Synthesis and characterization of functionalized polylactides containing acetal units*, Macromolecules 56 (2023), 6951–6967. IF₂₀₂₃=5,1 PM=140

Wkład w powstanie pracy: koncepcja pracy, opracowanie metodologii, synteza kopolimerów, nadzór na prowadzeniem badań, przygotowanie manuskryptu.

[H5] Marta Socka, Małgorzata Baśko, Marek Brzeziński, **Bartłomiej Kost**, *Synthesis and properties of polylactide-graft-poly(methyl methacrylate) copolymers with degradable main backbone*, Macromolecules 58 (2025), 1103–1116. IF₂₀₂₅=5,2 PM=140

Wkład w powstanie pracy: współautor koncepcji pracy, opracowanie metodologii, synteza makroinicjatorów, nadzór na prowadzeniem badań, przygotowanie manuskryptu.

[H6] **Bartłomiej Kost**, Magdalena Słojewska, Małgorzata Baśko, Sławomir Kaźmierski, Ewa Zygadło-Monikowska, Przemysław Kubisa, *Polyacetals of higher cyclic formals. Synthesis, properties and application as polymer electrolytes*, Polymer Chemistry, 16 (2025), 598-608. IF₂₀₂₅=3,9 PM=140

Wkład w powstanie pracy: koncepcja pracy, synteza polimerów oraz kopolimerów, charakterystyka otrzymanych polimerów, badanie zdolności kompleksowania litu za pomocą techniki NMR, opracowanie metodologii, analiza i opracowanie danych.

[H7] Marta Socka, **Bartłomiej Kost**, *Enhanced Recyclability of Polycaprolactone via Precisely Defined Incorporation of Acetal Bonds*, Polymer Degradation and Stability, 242 (2025), 111635. IF₂₀₂₅=7,4 PM=100

Wkład w powstanie pracy: koncepcja pracy, nadzór nad przeprowadzeniem badań, analiza danych, opracowanie metodologii, przygotowanie całego manuskryptu.

[H8] Karolina Cichoń, **Bartłomiej Kost**, Marta Safandowska, Artur Różański, Małgorzata Baško, *Chemically recyclable films from thermoplastic ABA-triblock copolymers containing polylactide A-blocks and easily degradable polydioxolane B-block - towards the novel type of sustainable plastics*, Polymer, 344 (2026), 129501. IF₂₀₂₅=4,5 PM=100

Wkład w powstanie pracy: współautorstwo koncepcji pracy, nadzór nad przeprowadzaniem badań, pomiar transparentności foli za pomocą metody UV/Vis, analiza wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu.

4.3. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PUBLIKACJI I OSIAGNIETYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

Celem mojej pracy naukowej było opracowanie nowego rodzaju materiałów polimerowych o zmodyfikowanej degradowalności zawierających ugrupowania acetalowe ich charakterystyka i zastosowanie. Osiągnięcie to wnosi istotny wkład w rozwój chemii polimerów, szczególnie w obszarze materiałów o kontrolowanej degradowalności oraz w obszarze materiałów podlegających recyklingowi. Zsyntetyzowano nowe kopolimery laktydu/kaprolaktonu oraz cyklicznych acetalu (pięcioczłonowe, podstawione i nie podstawione acetale) o strukturze bezładnej, szczepionej oraz blokowej, a także polimery tlenku etylenu zdolne do chemicznego recyklingu. Wprowadzenie jednostek acetalowych do łańcucha makrocząsteczek polimerów takich jak: polilaktyd, polikaprolakton oraz poli(tlenek etylenu) przyczyniło się do otrzymania materiałów o kontrolowanej degradowalności lub zdolnych do chemicznego recyklingu w relatywnie łagodnych i przemysłowo akceptowalnych warunkach.

Wyniki przedstawione w rozprawie habilitacyjnej obejmują:

- Syntezę oraz charakterystykę polilaktydów o zmodyfikowanej degradowalności zawierających w strukturze makrocząsteczki wiązanie acetalowe [H1];
- Zastosowanie kopolimerów laktydów z cyklicznym pięcioczłonowym acetalem do konstrukcji pH-czułych kapsuł do kontrolowanego dostarczania kwercetyny jako modelowego leku [H2];
- Syntezę kopolimerów triblokowych typu ABA zawierających zewnętrzne polilaktydowe lub polikaprolaktonowe bloki A oraz wewnętrzny blok poliacetalowy B, zdolnych do chemicznego recyklingu [H3];
- Syntezę, charakterystykę oraz funkcjonalizację kopolimerów laktydu z podstawionymi pięcioczłonowymi cyklicznymi acetalami o kontrolowanej, przyspieszonej degradacji [H4];

- Otrzymywanie kopolimerów szczepionych laktydu i metakrylanu metylu oraz badanie separacji fazowej otrzymanych kopolimerów [H5];
- Syntezę oraz zastosowanie jako element stałych elektrolitów, zmodyfikowanego wiązaniami acetalowymi poli(tlenku etylenu) zdolnego do chemicznego recyklingu w łagodnych warunkach [H6];
- Syntezę polikaprolaktonu modyfikowanego wiązaniem acetalowym, w sposób kontrolowany, mającą na celu zwiększenie efektywności chemicznego recyklingu bez pogarszania właściwości materiału [H7];
- Przygotowanie oraz badanie właściwości folii polimerowych z kopolimerów blokowych typu ABA zdolnych do chemicznego recyklingu w łagodnych warunkach [H8].

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich dekad materiały polimerowe z powodzeniem zastąpiły powszechnie stosowane drewno, szkło i metale w wielu dziedzinach życia codziennego. Wśród zalet tworzyw polimerowych należy wymienić między innymi ich lekkość, niski koszt produkcji, dużą trwałość, a także na ogół dobre właściwości mechaniczne. Jedną z największych zalet polimerów jest ich niezwykle szeroki zakres właściwości, które można dostosować do potrzeb, poprzez modyfikację struktury chemicznej i warunków syntezy. Od 1950 roku ilość wytwarzanych tworzyw sztucznych wzrosła z 2 milionów aż do 367 milionów ton w 2020 roku, z czego ponad 40% produktów plastikowych stanowiły jednorazowe opakowania.^{1,2} Współczesny przemysł tworzyw sztucznych opiera się w dużej mierze na polimerach syntetycznych wytwarzanych z surowców pozyskiwanych z ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Wśród najczęściej stosowanych polimerów znajdują się: polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC), polistyren (PS) oraz poli(tereftalan etylenu) (PET).³ Wymienione polimery stanowią podstawę wielu gałęzi przemysłu, ze względu na odporność chemiczną oraz łatwość formowania i przetwarzania. Polimery te z powodzeniem stosowane są do produkcji folii, rur, materiałów opakowaniowych i izolacyjnych oraz do szerokiego asortymentu materiałów konstrukcyjnych. Niestety, stabilność fizykochemiczna, która stanowi niewątpliwą zaletę użytkową ropopochodnych polimerów, okazała się być również ich wielką wadą w kontekście ekologii. Oznacza to, że raz wprowadzone do środowiska, mogą tam pozostawać przez dziesięciolecia, a nawet stulecia, przyczyniając się do trwałego zanieczyszczenia ekosystemów, w tym zwłaszcza oceanów i gleb.⁴ Początkowo postrzegane zalety materiałów polimerowych takie jak: wytrzymałość i trwałość, zmieniły się

w powszechnie dostrzegany i rosnący problem powiązany z ciągłym zanieczyszczaniem środowiska naturalnego nie biodegradowalnymi odpadami z tworzyw sztucznych.

Wraz ze wzrostem świadomości negatywnych skutków, które towarzyszą masowej produkcji tworzyw sztucznych zaczęto poszukiwać sposobu na zmniejszenie ilości polimerowych odpadów poprzez stosowanie nowych, biodegradowalnych polimerów, pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych. W obliczu narastającego kryzysu związanego polimerowych z akumulacją tworzyw sztucznych, coraz więcej ośrodków badawczych koncentruje swoje działania na opracowywaniu materiałów, które mogą być łatwo poddawane recyklingowi lub biodegradacji.⁵⁻⁸ Szczególnie obiecującą grupą w tym kontekście są polimery podatne na hydrolizę, czyli takie, które zawierają w głównym łańcuchu powtarzające się jednostki estrowe, węglanowe, acetalowe, amidowe lub fosforanowe.⁸⁻¹⁰ Ciekawą alternatywą dla petrochemicznych polimerów są alifatyczne poliestry jak np. polilaktyd czy polikaprolakton ze względu na zbliżone własności mechaniczne, barierowe i termoplastyczne do polistyrenu i poli(tereftalanu etylu) w połączeniu z biozgodnością i kompostowalnością.^{11,12} Jednakże, degradacja polilaktydu lub polikaprolaktonu nie jest szybka i efektywna jak do tej pory sądzono,¹³ ze względu na ograniczone występowania mikroorganizmów zdolnych do ich degradacji. Dodatkowo, potrafią one rozkładać jedynie polimer o masie molowej poniżej 10 kg/mol.^{14,15} Tradycyjne procesy chemiczne, takie jak hydroliza czy alkoholiza, często wymagają użycia dużych ilości rozpuszczalników organicznych i zastosowania katalizatorów, co prowadzi do powstawania ubocznych produktów oligomerycznych, trudnych do oddzielenia.^{16,17}

W przedłożonej rozprawie habilitacyjnej przedstawiono sposób łatwego wpływu na degradowalności poliestrów alifatycznych poprzez wprowadzenie do łańcucha polimerowego wiązania acetalowego oraz wykazano potencjalne możliwości zastosowania tak modyfikowanych polimerów. W pracach opisano poprawę degradowalności poprzez kopolimeryzację laktydu z cyklicznymi acetalami [**H1**, **H4**, **H5**], syntezę kopolimerów blokowych typu ABA zawierających wewnątrz blok poliacetalowy podatny na chemiczny recykling [**H3**], oraz precyzyjne wprowadzenie wiązania acetalowego pomiędzy długie telecheliczne bloki polikaprolaktonu [**H7**]. Wykazano również potencjalne zastosowanie zmodyfikowanych alifatycznych poliestrów jako materiałów do syntezy nośników do kontrolowanego uwalniania substancji biologicznie aktywnych [**H2**], a także jako folii opakowaniowych [**H8**].

Innym powszechnie stosowanym polimerem ropopochodnym jest poli(tlenek etylenu) (PEO). Polimer ten cieszy się szerokim zastosowaniem przemysłowym przede wszystkim dzięki swojej dużej hydrofilowości, małej toksyczności i biogodności. Ze względu na zdolności do kompleksowania jonów metali¹⁸ znajduje on także zastosowanie jako składnik polimerowych elektrolitów stałych w bateriach litowo-jonowych. Produkcję PEO w ujęciu ilościowym można oszacować na 30-40 tys. ton rocznie.¹⁹ Mimo licznych zalet, biodegradacja PEO w środowisku naturalnym jest bardzo ograniczona. Polimer ten ulega głównie utlenianiu i hydrolitycznemu rozkładowi oksydacyjnemu, ale nie jest skutecznie degradowany przez typowe mikroorganizmy środowiskowe.²⁰ W porównaniu do innych polimerów, takich jak PE czy PS, PEO nie posiada rozwiniętej infrastruktury recyklingowej, a jego przetwarzanie wymaga specjalistycznych metod, np. odzysku chemicznego lub wykorzystania w specyficznych zastosowaniach poprodukcyjnych.^{21,22} Zasadnym wydaje się więc prowadzenie badań nad poprawą degradowalności bądź poprawą możliwości chemicznego recyklingu poli(tlenku etylenu). W przedłożonym opracowaniu przedstawiono metodę syntezy PEO o dużej masie cząsteczkowej zawierającego wiązanie acetalowe pozwalające na przeprowadzenie chemicznego recyklingu [H6]. W pracy przygotowano serie kopolimerów tlenku etylenu oraz wykazano, że wprowadzenie wiązania acetalowego nie wpłynęło negatywnie na przygotowanie i właściwości stałych elektrolitów.

W przedstawionym cyklu prac proponuję sposób poprawy degradowalności lub chemicznego recyklingu alifatycznych poliestrów i poli(tlenku etylenu) poprzez wprowadzenie wiązań acetalowych do struktury łańcucha polimerowego. Omawiam również zastosowanie tak zmodyfikowanych materiałów do przygotowania nośników leków, stałych elektrolitów oraz folii polimerowych.

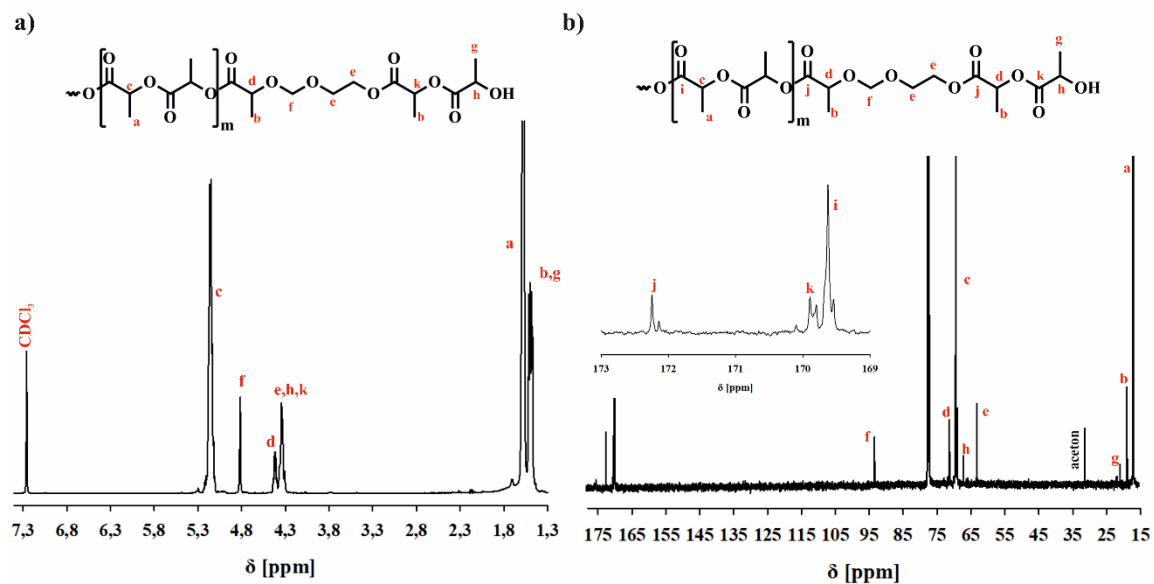
4.4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

4.4.1. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI KOPOLIMERÓW LAKTYDU Z 1,3-DIOKSOLANEM: OTRZYMYWANIE POLIESTRÓW O ZWIĘKSZONEJ DEGRADOWALNOŚCI [H1]

Zasadniczym celem pracy była synteza kopolimerów L-laktydu (LA) i 1,3-dioksolanu (DXL) w kontrolowanych warunkach kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ang. Cationic Ring Opening Polymerization, CROP), a następnie kompleksowa charakterystyka struktury, właściwości termicznych i zdolności do degradacji otrzymanych produktów. Warto podkreślić, że była to pierwsza udokumentowana kopolimeryzacja tych dwóch monomerów, cyklicznego estru - laktydu oraz cyklicznego pięcioczłonowego acetalu -

1,3-dioksolanu. Wybór mechanizmu kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia w opisywanej pracy był podyktowany przede wszystkim specyfiką chemiczną DXL. W przeciwieństwie do LA, który może ulegać zarówno jonowej, jak i koordynacyjnej polimeryzacji z otwarciem pierścienia,²³ DXL jest monomerem aktywnym wyłącznie w mechanizmie kationowym. W kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia mechanizm aktywnego końca łańcucha (ang. Active Chain End, ACE) konkuruje z mechanizmem aktywowanego monomeru (ang. Activated Monomer, AM), w którym każda propagująca makrocząsteczka jest inicjowana przez protonowaną cząsteczkę monomeru.²⁴ Zwiększenie udziału mechanizmu AM, i uzyskanie kontroli nad masą molową kopolimeru osiągnięto prowadząc polimeryzację przy niskim chwilowym stężeniu DXL w mieszaninie reakcyjnej przez powolne dodawanie DXL do roztworu laktydu w chlorku metylenu zawierającego inicjator oraz katalizator. Kopolimery o zawartości jednostek dioksolanu od 7% do 27%mol otrzymano zmieniając w mieszaninie reakcyjnej stosunek molowy cyklicznego estru do cyklicznego acetalu. Analiza chromatografii z wykluczeniem objętości (ang. Size-Exclusion Chromatography (SEC)) surowych produktów potwierdziła otrzymanie dobrze zdefiniowanych polimerów o masie molowej w zakresie od 8500 do 1400g/mol. Mniejsze masy molowe otrzymanych polimerów obserwowane były dla dużych udziałów jednostek dioksolanowych, co wynikało prawdopodobnie z tworzenia się cyklicznych struktur podczas procesu polimeryzacji. W celu potwierdzenia skutecznego włączenia jednostek DXL do łańcucha PLA oraz określenia składu otrzymanych kopolimerów, polimery scharakteryzowano z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) rejestrując widma ¹H, ¹³C, DEPT (wzmocnienie bez zniekształceń przez przeniesienie polaryzacji, ang. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer NMR) oraz HSQC (dwuwymiarowa heterojądrowa spektroskopia korelacyjna, ang. Heteronuclear Single Quantum Coherence). Widma kopolimerów wykazują znacznie bardziej złożony charakter, w porównaniu do widma homopolimerów laktydu, w którym obserwujemy tylko sygnały charakterystyczne dla grup metylowych i metinowych. Złożona struktura widm kopolimerów wynika z obecności dodatkowej heterosekwencji LA-DXL w łańcuchu kopolimeru (Rysunek 1a). Widma ¹³C NMR potwierdziły ponadto, że sygnały przy 92,9 ppm oraz 62,8 ppm przypisane jednostkom acetalowym różnią się wyraźnie od sygnałów typowych dla homopolimeru dioksolanu (95,5 ppm i 66,8 ppm). Dodatkowo, analiza regionu odpowiadającego grupom karbonylowym pozwoliła na identyfikację sygnału odpowiadającego homosekwencjom LA-LA (169,6 ppm) oraz sygnałów o mniejszej intensywności, które przypisano heterosekwencjom LA-DXL (172,3 ppm) (Rysunek 1b). Obecność tych sygnałów stanowi

dowód na skuteczne wbudowanie jednostek dioksolanu do łańcucha kopolimeru oraz na bezładny (losowy) charakter rozmieszczenia jednostek monomerowych w strukturze polimeru.

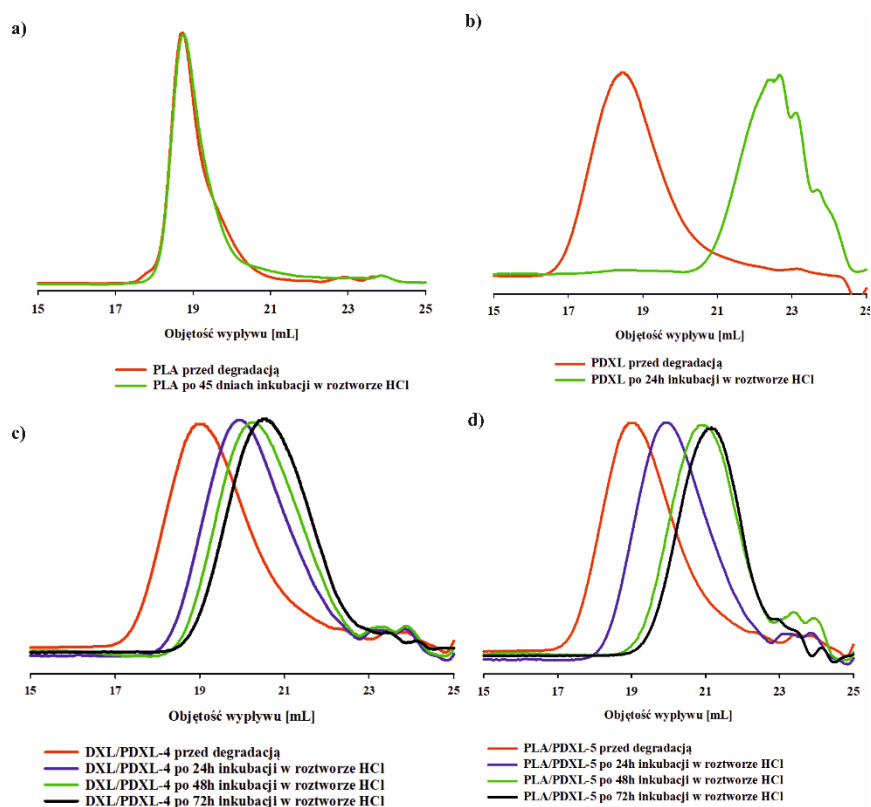


Rysunek 1. Przykładowe widma a) ^1H i b) ^{13}C NMR kopolimerów laktydu z 1,3-dioksolanem.

Jedną z kluczowych konsekwencji strukturalnych wynikających z wprowadzenia jednostek DXL do łańcucha polilaktydu jest skrócenie średniej długości bloków homopolimerów PLA, co bezpośrednio wpływa na zdolność makrocząsteczek do krystalizacji. Porównanie termogramów DSC homopolimeru PLA oraz kopolimerów bezładnych laktydu z dioksolanem (PLA/PDXL) wykazało, że nawet niewielki udział jednostek DXL w łańcuchu polimerowym całkowicie eliminuje zdolność do krystalizacji fazy PLA. Wszystkie otrzymane kopolimery PLA/PDXL były amorficzne, co potwierdza brak pików topnienia w termogramach DSC.

W celu potwierdzenia zdolności do przyspieszonej hydrolizy otrzymanych kopolimerów, do badań wybrano kopolimery zawierające odpowiednio 7%, 22% oraz 27% molowych jednostek DXL w łańcuchu poliestrowym, a także homopolimery PLA i PDXL o porównywalnych masach molowych. W pierwszym etapie postęp degradacji oceniano na podstawie zmian w rozkładzie mas molowych w czasie za pomocą chromatografii SEC. Na rysunku 2 przedstawiono chromatogramy SEC uzyskane w wyniku hydrolizy prowadzonej w roztworze kwasu solnego w dichlorometanie (emulsja). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że homopolimer PLA nie ulegał degradacji w zastosowanych warunkach nawet po 45 dniach inkubacji (rysunek 2a). W przeciwieństwie do PLA, PDXL wykazywał znaczną podatność na rozkład i po 24 godzinach inkubacji w zadanych warunkach ulegał całkowitej degradacji. W przypadku otrzymanych kopolimerów zaobserwowano wyraźną zależność między zawartością grup acetalowych a szybkością degradacji. Dla kopolimeru

zawierającego 22 %mol DXL (PLA/PDXL-4), masa molowa zmniejszyła się z początkowej wartości 7,4 kg/mol do 2,2 kg/mol w ciągu 72 godzin inkubacji w warunkach hydrolizy kwasowej (rysunek 2c). Jeszcze silniejszy efekt degradacji zaobserwowano dla kopolimeru PLA/PDXL-5, zawierającego 27 %mol jednostek DXL, w tym wypadku masa molowa zmniejszyła się z 7,6 kg/mol do 1,4 kg/mol po analogicznym czasie hydrolizy (rysunek 2d).



Rysunek 2. Analiza SEC dla: (a) homopolimeru PLA, (b) homopolimeru PDXL oraz kopolimerów PLA/PDXL zawierających odpowiednio (c) 22% i (d) 27% molowych jednostek DXL (PLA/PDXL-4 i PLA/PDXL-5), przed (linia czerwona) oraz po inkubacji w środowisku kwasowym (28 μ L wodnego roztworu HCl na 2 mL CH_2Cl_2 , 40 °C).

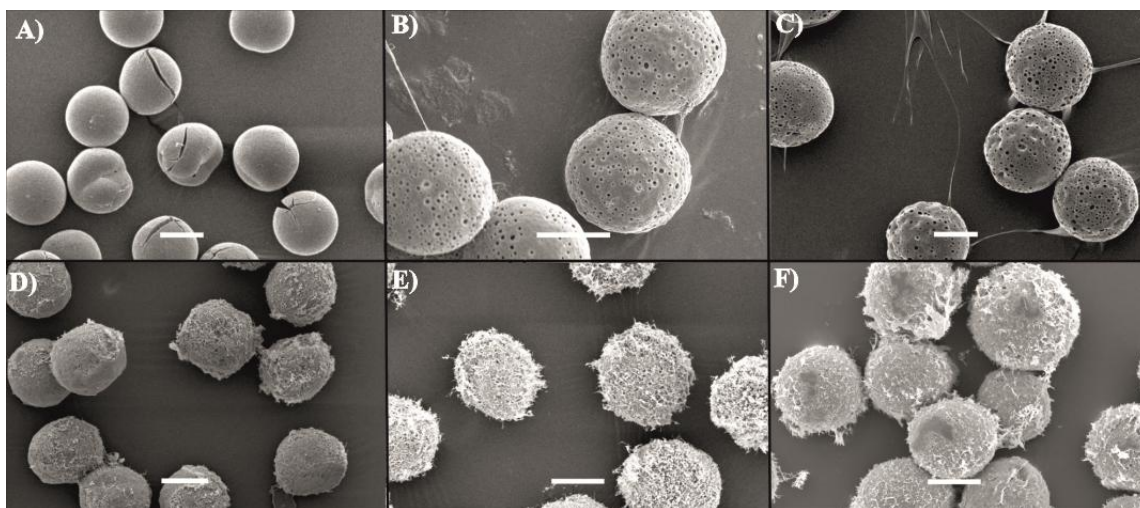
Dodatkowo, kinetykę degradacji zbadano na podstawie względnej zmiany intensywności sygnału DXL-DXL w czasie (stosunek I_t/I_0) rejestrując widma NMR w deuterowanym acetonitrylu, który zapewnił homogenne środowisko reakcji. Analiza otrzymanych danych wykazała, że w zastosowanych warunkach połowiczny ubytek intensywności sygnału odpowiadającego sekwencjom DXL-DXL nastąpił po ok. 140 minutach inkubacji.

W przedstawionej pracy otrzymano nowe kopolimery PLA/PDXL zawierające od 7 do 27 %mol jednostek DXL, które umożliwiają kontrolę szybkości degradacji otrzymanych materiałów.

4.4.2. OTRZYMYWANIE PRZECIWBAKTERYJNYCH MIKROCZĄSTEK ZŁOŻONYCH Z KOPOLIMERÓW LAKTYDU Z 1,3-DIOKSOLANEM METODĄ MIKROPRZEPŁYWÓW [H2]

Celem pracy było opracowanie nowych pH-czułych mikrocząstek jako nośników kwercetyny w celu rozwiązania jej istotnego problemu związanego z ograniczoną biodostępnością i stabilnością. Kwercetyna to naturalny flawonoid o silnych właściwościach antyoksydacyjnych i przeciwbakteryjnych, jednak jej zastosowanie jest znacznie utrudnione ze względu na małą rozpuszczalność w wodzie oraz niestabilność chemiczną.

W pierwszym etapie badań zsyntetyzowano kopolimery L-laktydu i 1,3-dioksolanu (PLA/PDXL) zawierające w swojej strukturze 11%mol (PLA/DXL-1) oraz 18%mol (PLA/DXL-2) wiązań acetalowych, szczególnie podatnych na kwasową hydrolizę. W kolejnym etapie przygotowano mikrosfery z PLA, PDXL oraz dwóch kopolimerów o zmiennej zawartości jednostek acetalowych w strukturze: PLA/DXL-1 i PLA/DXL-2 z wykorzystaniem techniki mikroprzepływów. W przypadku cząstek otrzymanych z semikrystalicznego PLA oraz całkowicie amorficznych (ko)polimerów laktydu i dioksolanu (PLA/PDXL-1 oraz PLA/PDXL-2) nie zaobserwowano agregacji, z tego względu, w dalszych badaniach tylko te materiały zostały użyte do enkapsulacji kwercetyny. Wydajność enkapsulacji oceniono metodą spektroskopii UV-Vis, natomiast morfologia i struktura cząstek zostały zanalizowane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Średnica otrzymanych mikrosfer mieściła się w zakresie od 60 do 80 μm i zależała bezpośrednio od użytego polimeru, przy czym enkapsulacja kwercetyny wewnątrz cząstek nie wpłynęła istotnie na ich rozmiar. Morfologia mikrosfer silnie zależała od stopnia krystaliczności zastosowanego polimeru. Cząstki otrzymane z krystalicznego PLA wykazały gładką, regularną powierzchnię, podczas gdy te przygotowane z amorficznych (ko)polimerów PLA/PDXL charakteryzowały się porowatą strukturą z porami o średnicy 3,2-3,4 μm (Rysunek 3). Różnice te przypisano charakterowi (ko)polimerów (bardziej hydrofilowych niż PLA), który sprzyja formowaniu się kanałów wodnych i agregacji micelarnej, prowadząc do powstawania porów podczas odparowywania wody. Po enkapsulacji kwercetyny różnice w morfologii mikrosfer ulegają zatarciu, wykazując bardziej regularną powierzchnię, a na powierzchni mikrosfer obserwuje się niewielką ilość kryształów kwercetyny, co potwierdza jej częściową migrację na powierzchnię podczas formowania cząstek.



Rysunek 3. Mikrografie mikroskopii skaningowej cząstek otrzymanych z: A) PLA, B) PLA/PDXL-1, C) PLA/PDXL-2, D) PLLA z kwercetyną (Q), E) PLA/PDXL-1 z Q oraz F) PLA/PDXL-2 z Q. Skala wynosi 50 μm .

Otrzymane kopolimery PLA/PDXL wykazują silną wrażliwość na środowisko kwasowe wynikającą z obecności wiązań acetalowo-estrowych podatnych na hydrolizę. Mikrosfer z PLA/PDXL zawieszone w roztworze kwasu solnego ulegały widocznym zmianom morfologicznym już po 1 godzinie kontaktu (pęknięcia, zmniejszenie liczby porów), a po 24 godzinach ulegały całkowitej degradacji, w przeciwieństwie do mikrosfer z czystego PLA które pozostały nienaruszone w tych samych warunkach. Właściwości te czynią PLA/PDXL obiecującym materiałem do zastosowań, w których pożądana jest selektywna degradacja nośnika.

W kolejnym etapie prac, zbadano wpływ struktury polimerów na efektywność enkapsulacji (EE) kwercetyny oraz profil jej uwalniania z przygotowanych mikrosfer. Wykazano, że zwiększenie zawartości jednostek 1,3-dioksolanu w łańcuchu polimerowym prowadzi do wzrostu EE, osiągając wartość 70% dla PLA/PDXL-2, co niemal dwukrotnie przewyższa wartość dla niezmodyfikowanego PLA. Mimo amorficznej struktury kopolimerów, profile uwalniania Q w buforze PBS (pH 7,4) nie wykazują istotnych różnic między poszczególnymi formulacjami, co wskazuje na dominujące uwalnianie substancji czynnej z powierzchni mikrosfer. W środowisku kwasowym (pH 5), wbrew przewidywaniom, obserwuje się wolniejsze uwalnianie kwercetyny, ze względu na jej niską rozpuszczalność w środowisku kwasowym, mimo podatności polimerów na degradację. Aktywność przeciwbakteryjną mikrosfer otrzymanych z homopolimeru PLA oraz kopolimerów PLA/PDXL-1 i PLA/PDXL-2, zawierających jak i nie zawierających kwercetynę, oceniano wobec czterech patogenów: *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* oraz *S. aureus* (Tabela 1).

Wszystkie mikrosfery z dodatkiem kwercetyny wykazały istotne statystycznie właściwości hamujące wzrost bakterii, przy czym najwyższą aktywność zaobserwowano wobec szczepu *E. coli*. Cechą szczególnie istotną z punktu widzenia zastosowań praktycznych była ograniczona wrażliwość systemów PLA/PDXL+Q na zmianę pH. W przeciwieństwie do antybiotyków aminoglikozydowych (np. gentamycyny), których aktywność istotnie spadała w warunkach kwasowych, mikrosfery zawierające kwercetynę zachowywały większość swojej aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Taka właściwość może mieć szczególne znaczenie w kontekście infekcji towarzyszących przewlekłym stanom zapalnym, gdzie lokalne obniżenie pH środowiska ogranicza skuteczność konwencjonalnych antybiotyków.

Tabela 1. Aktywność przeciwbakteryjna mikrosfer otrzymanych z homopolimeru PLA, (ko)polimerów PLA-1,3-dioksolanowych (PLA/PDXL-1, PLA/PDXL-2) oraz mikrosfer zawierających kwercetynę: PLLA + Q, PLA/PDXL-1 + Q, PLA/PDXL-2 + Q, oceniona metodą dyfuzji w agarze.

Nazwa	<i>Escherichia coli</i>		<i>Klebsiella pneumoniae</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>	
	pH 5.0	pH 7.4	pH 5.0	pH 7.4	pH 5.0	pH 7.4	pH 5.0	pH 7.4
	Wzrost strefy zahamowania wzrostu [mm]							
PLA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PLA/DXL-1	6.6±0.3 ^a	6.8±0.1 ^a	8.9±0.2 ^c	9.2±0.2 ^c	9.0±0.4 ^c	9.2±0.2 ^c	9.2±0.3 ^c	9.3±0.2 ^c
PLA/DXL-2	9.0±0.3 ^c	9.2±0.4 ^c	10.1±0.1 ^d	10.4±0.6 ^d	9.3±0.2 ^c	9.4±0.1 ^c	9.4±0.4 ^c	9.8±0.1 ^c
PLLA+Q	8.0±0.2 ^b	8.3±0.3 ^b	8.6±0.3 ^b	8.8±0.2 ^b	10.9±0.2 ^d	11.7±0.4 ^e	10.0±0.2 ^d	10.4±0.1 ^d
PLA/DXL-1+Q	10.0±0.1 ^d	10.9±0.2 ^d	9.5±0.2 ^c	10.0±0.5 ^d	10.8±0.2 ^e	11.3±0.2 ^e	9.0±0.3 ^c	9.4±0.2 ^c
PLA/DXL-2+Q	11.3±0.3 ^e	12.4±0.2 ^f	10.0±0.6 ^d	10.4±0.4 ^d	12.0±0.5 ^f	12.7±0.1 ^f	9.8±0.2 ^c	10.2±0.3 ^d
Q	26.4±0.3 ⁱ	30.5±0.1 ^j	8.2±0.2 ^b	8.6±0.1 ^b	10.2±0.1 ^d	11.5±0.1 ^e	9.5±0.5 ^d	10.4±0.4 ^d
Amoksycylina	23.0±0.4 ⁱ	19.0±0.1 ^h	41.8±0.2 ^l	29.0±0.8 ^j	nd	nd	37.0±0.1 ^k	18.6±0.2 ^h
Gentamycyna	22.0±0.2 ⁱ	40.0±0.2 ^l	14.7±0.3 ^g	18.7±0.2 ^h	20.2±0.3 ^h	30.2±0.2 ^j	18.4±0.2 ^h	25.7±0.1 ⁱ

nd – nie wykryto; różne litery oznaczają statystycznie istotne różnice (p = 0,05).

Praca przedstawia opracowanie i ocenę właściwości przeciwdrobnoustrojowych mikrosfer z kopolimerów PLA/PDXL zawierających kwercetynę, wykazując ich skuteczność wobec gram dodatnich i ujemnych bakterii oraz stabilność działania w warunkach zróżnicowanej kwasowości środowiska.

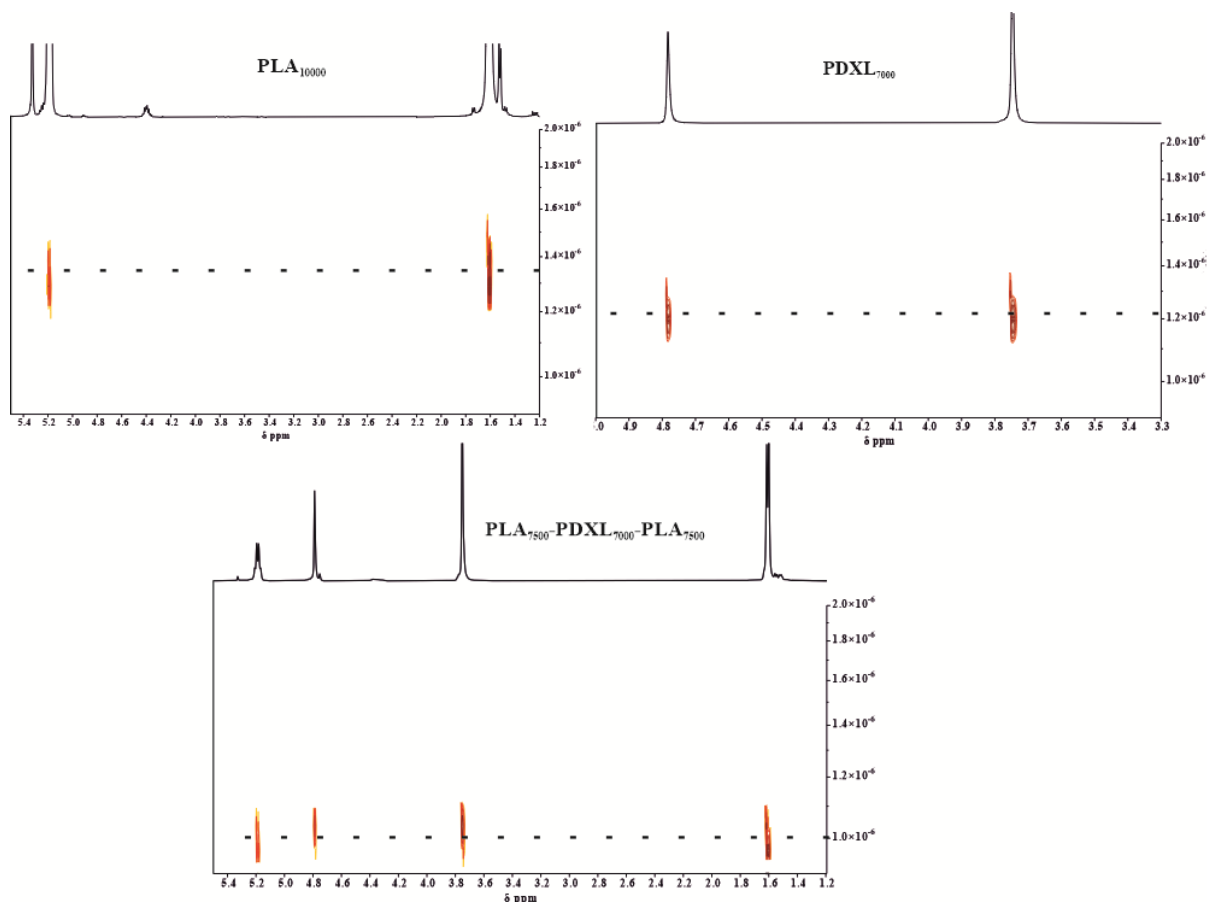
4.4.3. SYNTEZA I OTRZYMYWANIE POLIMEROWYCH FOLII Z KOPOLIMERÓW TRIBLOKOWYCH TYPU ABA Z BLOKAMI POLIESTROWYMI A ORAZ ŁATWO DEGRADOWALNYMI BLOKAMI POLIACETALOWYMI B [H3 ORAZ H8]

W przedstawionej pracy opisano syntezę i charakterystykę nowych triblokowych kopolimerów typu ABA, w których zewnętrzne segmenty A stanowią biodegradowalne poliestry takie jak polilaktyd (PLA) lub polikaprolakton (PCL), a wewnętrzny łatwo recyklingowalny poliacetalowy blok B. Motywacją do podjęcia badań była potrzeba poprawy zdolności do recyklingu chemicznego polilaktydowych materiałów polimerowych. Tradycyjne materiały poliestrowe, takie jak PLA i PCL, choć szeroko stosowane ze względu na biokompatybilność, cechują się ograniczoną szybkością degradacji.

Pierwszy etap pracy obejmował syntezę dobrze zdefiniowanego poliacetalu zakończonego grupami hydroksylowymi (HO-PDXL-OH). W tym celu przeprowadzono kationową polimeryzację DXL w warunkach odpowiednich dla tzw. mechanizmu aktywowanego monomeru. Należy jednak pamiętać, że podczas kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (CROP) dioksolanu nie można uniknąć tworzenia się struktur cyklicznych jako produktów ubocznych, co jest cechą charakterystyczną tego typu procesu. Jako inicjatora i katalizatora polimeryzacji zastosowano odpowiednio glikol etylenowy i kwas trifluorometanosulfonowy otrzymując polimery o masie molowej 2400 g/mol oraz 7000 g/mol. Zastosowanie takiego układu katalityczno-inicjującego umożliwiło otrzymanie polidioksolanu zawierającego grupę końcową HO-CH₂-CH₂- na obu końcach łańcucha. Oczekiwana struktura polidiolu PDXL została potwierdzona na podstawie analizy MALDI-TOF, w której obserwowano jedną, dobrze zdefiniowaną serię makrocząsteczek zakończonych grupami hydroksylowymi.

W kolejnym etapie otrzymano kopolimery triblokowe typu ABA stosując HO-PDXL-OH o różnej masie molowej jako makroinicjator. Syntezę kopolimerów prowadzono w masie w temperaturze 105 °C dla LA oraz 80 °C dla CL w obecności oktanianu cyny (II) jako katalizatora polimeryzacji. Stosując różny stosunek molowy cyklicznych estrów do makroinicjatorów otrzymano szereg kopolimerów o masie molowej w zakresie od 12 000 do 63 000 g/mol. Analiza chromatogramów wykazała stopniowy wzrost mas molowych otrzymanych kopolimerów wraz ze wzrostem molowego stosunku cyklicznego estru do makroinicjatora, co potwierdza efektywne inicjowanie polimeryzacji koordynacyjnej przez końcowe grupy hydroksylowe obecne w strukturze poliacetalu. Strukturę otrzymanych kopolimerów potwierdzono analizując widma spektroskopii rezonansu jądrowego. W widmie

protonowym, oprócz sygnałów charakterystycznych dla jednostek PLA, obserwowano również sygnały pochodzące od makroinicjatora PDXL o przesunięciach chemicznych 4,75 ppm i 3,69 ppm. Sygnał końcowej grupy PLA $-(CH_3)CH-OH$, zazwyczaj obserwowany przy 4,35 ppm częściowo nakłada się z sygnałami pochodzącymi od grup metinowych $(-CH(CH_3)O-)$ LA bezpośrednio połączonej z jednostką dioksolanową oraz z sygnałem od jednostki metylenowej $(-OCH_2CH_2O-)$ połączonej z jednostką estrową. Dodatkowo, w celu potwierdzenia utworzenia kopolimerów blokowych, a nie mieszanin homopolimerów, zastosowano dyfuzyjną spektroskopię DOSY NMR (ang. Diffusion-Ordered Spectroscopy). Widma DOSY dla wyjściowego PDXL, PLA i otrzymanego kopolimeru PLA z odpowiednimi widmami 1H przedstawiono na Rysunku 4. Wyniki DOSY NMR potwierdzają obecność łańcuchów PLA kowalencyjnie związanych z segmentem PDXL oraz wykluczają obecność pojedynczych homopolimerów.



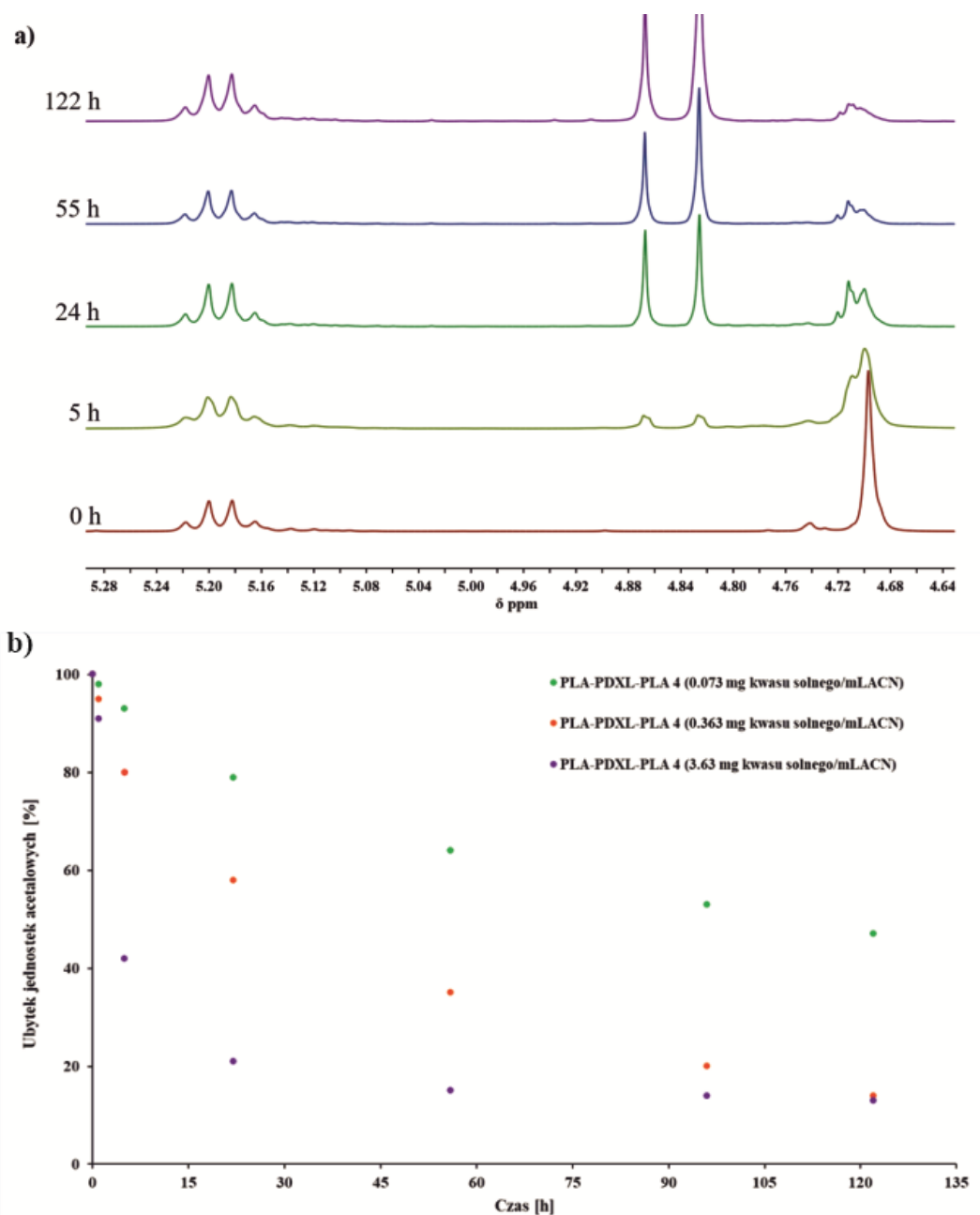
Rysunek 4. Widma 2D DOSY NMR dla PLA, PDXL oraz kopolimeru PLA₇₅₀₀-PDXL₇₀₀₀-PLA₇₅₀₀.

Ponieważ w widmie ^1H NMR występują dobrze rozdzielone sygnały, skład kopolimerów PLA-PDXL-PLA określono na podstawie porównania intensywności pików przy 5,15 ppm i 4,75 ppm pochodzących odpowiednio od protonów $-(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{O}-$ oraz $-\text{OCH}_2\text{O}-$. Składy przygotowanych kopolimerów ABA były zbliżone do wartości docelowych, przewidywanych na podstawie stosunku komonomerów w mieszaninie reakcyjnej. W ten sposób możliwe było modyfikowanie zawartości jednostek estrowych, a co za tym idzie - kontrolowanie długości bloku poliestrowego w kopolimerze.

Hydroliza poliestrów zależy od wielu czynników, takich jak masa molowa, struktura, stopień krystaliczności, pH środowiska oraz temperatura procesu degradacji. Dlatego też wielkocząsteczkowy PLA degraduje stosunkowo wolno, co wynika z jego hydrofobowego charakteru oraz częściowo krystalicznej struktury, która ogranicza penetrację wody. Jak wcześniej udowodniono dla kopolimerów laktydu z dioksolanem zawierających przypadkowo rozmieszczone jednostki acetalowe w łańcuchu poliestrowym, szybkość hydrolizy można regulować poprzez ilość jednostek wrażliwych na kwas. W przedstawionej pracy w kopolimerach blokowych typu ABA obecność bloku poliacetalowego sprawia, że w łańcuchu kopolimeru można wyróżnić trzy potencjalnie reaktywne miejsca: wiązania estrowe w segmentach zewnętrznych PLA (blok A), wiązania estrowo-acetalowe łączące PLA z PDXL oraz wiązania acetalowe w centralnym bloku PDXL (blok B).

Degradację łańcucha kopolimeru wywołano działaniem roztworu kwasu solnego o różnym stężeniu. Zgodnie z wynikami SEC, w zastosowanych warunkach rozkład kopolimeru przebiegał stosunkowo szybko. Analiza SEC wykazała znaczący spadek masy molowej kopolimeru z 22000 g/mol do 7000 g/mol po 60 minutach inkubacji. Dodatkowo, na podstawie chromatogramów SEC zaobserwowano powstawanie małych cząsteczkowych produktów degradacji. W warunkach kwasowych, degradacja łańcucha kopolimeru powinna zachodzić głównie w środkowym poliacetalowym segmencie. W celu weryfikacji tej hipotezy zaprojektowano eksperymenty kinetyczne z wykorzystaniem spektroskopii NMR, aby określić, jakie grupy chemiczne zanikają w trakcie degradacji kopolimeru. W zarejestrowanych widmach dla układu PLA-PDXL₇₀₀₀-PLA zaobserwowano stopniowy spadek intensywności sygnałów pochodzących z bloku PDXL (4,69 ppm w CD_3CN) wraz z upływem czasu, co wskazuje na degradację segmentu poliacetalu. Jednocześnie, sygnały od PLA pozostały niezmiennione w trakcie eksperymentu, co wyraźnie świadczy o tym, że hydroliza wiązań acetalowych w triblokowym kopolimerze zachodzi w sposób preferencyjny, jak to pokazano na Rysunku 5a. Dodatkowo wykazano, że szybkość degradacji kopolimeru zależy od ilości

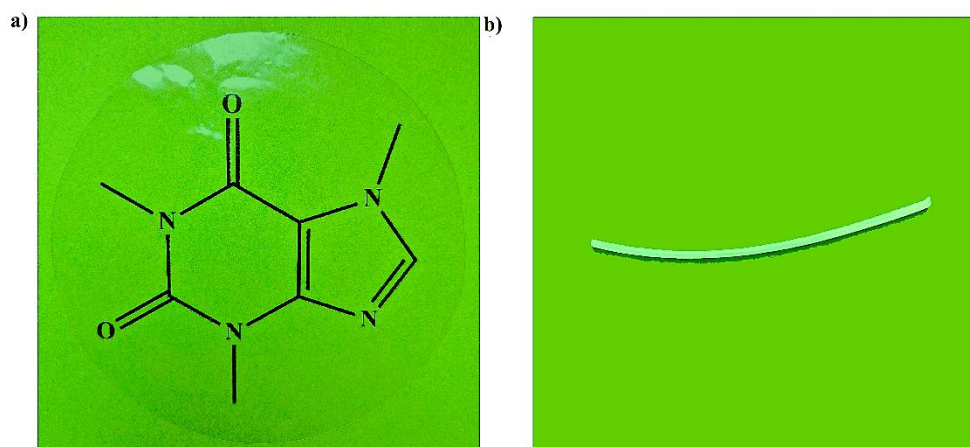
doданego kwasu powodując, że proces hydrolizy może być regulowany ilością kwasu wprowadzanego do układu (Rysunek 5b).



Rysunek 5. a) Degradacja kopolimeru PLA-PDXL₇₀₀₀-PLA indukowana przez kwas solny oraz b) porównanie szybkości degradacji PLA-PDXL₇₀₀₀-PLA pod wpływem kwasu solnego o różnym stężeniu.

W pracy wykazano również, że kopolimery PLA-PDXL-PLA mogą być efektywnie poddawane recyklingowi. Początkowo oceniono ich podatność na degradację w obecności zewnętrznego katalizatora kwasowego, przeprowadzając analizę TGA z użyciem difenylofosforanu (DPP). Stabilność termiczna kopolimerów została określona na podstawie temperatury degradacji odpowiadającej utracie 5% masy próbki ($T_{d,5\%}$).

Badany kopolimer PLA-PDXL-PLA charakteryzował się wartością $T_{d,5\%}$ na poziomie około 220 °C, natomiast w obecności DPP obserwowano efektywne katalizowanie degradacji, temperatura $T_{d,5\%}$ spadła do 160 °C. Z jednej strony analiza TGA wskazała wystarczającą stabilność termiczną kopolimerów PLA-PDXL-PLA (poniżej 220 °C, co umożliwia ich przetwórstwo (temperatura = 180 °C). Z drugiej strony, potwierdziła, że wprowadzenie kwasowego katalizatora do układu prowadzi do przyspieszonej degradacji kopolimeru w wyniku reakcji depolimeryzacji. Przeprowadzono również izotermiczną analizę TGA dla oczyszczonych kopolimerów PLA-PDXL-PLA w temperaturze 180 °C. Podczas 5-minutowego eksperymentu nie zaobserwowano istotnej utraty masy analizowanych próbek, co stanowiło podstawę do zastosowania metody prasowania w tej temperaturze w celu otrzymania folii. W tym celu kopolimery w postaci proszków zostały sprasowane w stanie stopionym lub wytłoczone, uzyskując bezbarwne, przezroczyste folie lub wytłoki jak pokazano na Rysunku 6a i b.



Rysunek 6. Fotografie: a) bezbarwnej, przezroczystej folii oraz b) wytłoczyny otrzymanej z kopolimerów PLA-PDXL-PLA.

Dla folii otrzymanych z trzech wybranych kopolimerów PLA-PDXL-PLA, różniących się długością zewnętrznych bloków PLA (Tabela 2), a także dla folii wykonanej z czystego PLA, przeprowadzono jednoosiowe próby rozciągania w celu określenia właściwości mechanicznych materiałów.

Tabela 2. Charakterystyka kopolimerów użytych do otrzymania folii polimerowych

Kod	Kopolimery	Zawartość molowa estru	ε_b [%]	σ_m [MPa]
F1	PLA ₃₄₀₀ -PDXL ₇₀₀₀ -PLA ₃₄₀₀	0.49	191.7±18.3	2.8±0.3
F2	PLA ₆₉₀₀ -PDXL ₇₀₀₀ -PLA ₆₉₀₀	0.65	131.4±12.2	7.7±0.5
F3	PLA ₁₈₅₀₀ -PDXL ₇₀₀₀ -PLA ₁₈₅₀₀	0.76	2.7±0.3	19.6±1.1
PLA	PLA 4032D	1	27.8±2.1	53.8±0.4

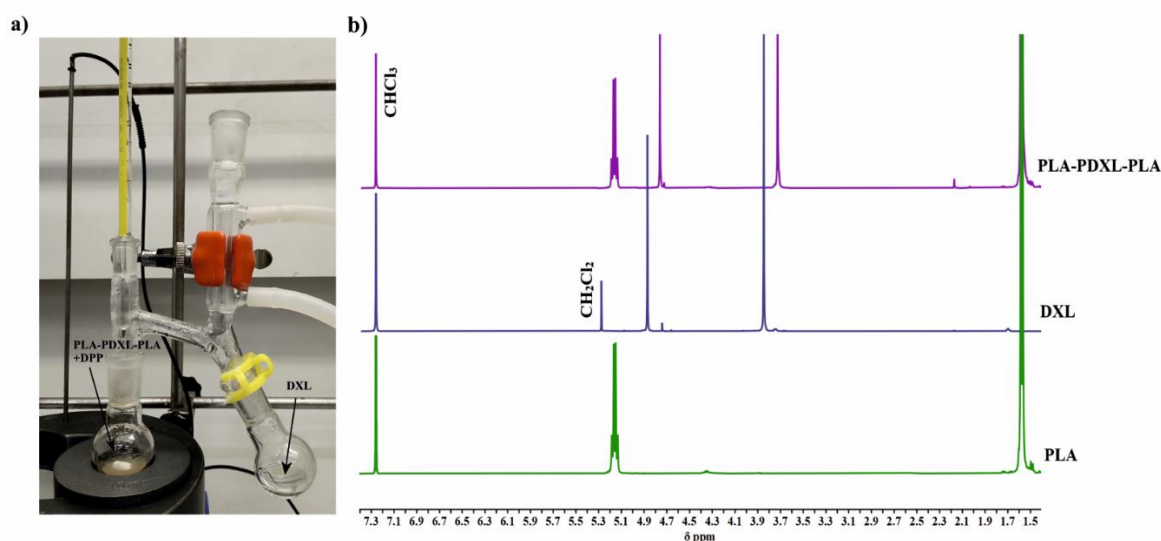
Właściwości takie jak wytrzymałość na rozciąganie (σ_m) i wydłużenie przy zerwaniu (ε_b) zostały zestawione w Tabeli 2 dla wszystkich badanych folii. Zazwyczaj, parametry σ_m służą do oceny odporności na rozciąganie oraz sztywności, natomiast ε_b odzwierciedla udarność, istotną w przypadku materiałów opakowaniowych. Analiza krzywych rozciągania i danych z Tabeli 2 ujawnia istotne różnice między kopolimerami triblokowymi o różnej długości twardych segmentów PLA. Próbka F1 wykazuje największe odkształcenie i znaczną rozciągliwość przed zerwaniem, przy relatywnie niskich wartościach modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie. Wydłużenie przy zerwaniu przekraczające 191% sugeruje wysoką udarność porównywalną do powszechnie stosowanych elastomerów i poliolefin opakowaniowych. Zwiększenie molowej zawartości jednostek laktydowych w kopolimerze prowadzi do wzrostu wartości σ_m , ale równocześnie zmniejsza ε_b . Jak pokazują dane w tabeli 2, wzrost zawartości estru z 49% do 76% powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie z ok. 3 MPa do 19 MPa. Wydłużenie przy zerwaniu spada gwałtownie z 191% do 2,7%. Według literatury,^{25–27} wzrost wytrzymałości mechanicznej niektórych polimerów jest ściśle związany z większą grubością kryształitów lub wyższym stopniem krystaliczności. Krystaliczność kopolimeru PLA₁₈₅₅₀-PDXL₇₀₀₀-PLA₁₈₅₅₀ jest dwukrotnie wyższa niż w przypadku PLA₃₄₀₀-PDXL₇₀₀₀-PLA₃₄₀₀, co przekłada się na większą kruchość folii.

PLA jako szkliste tworzywo charakteryzuje się niskim ε_b (31%), dlatego wprowadzenie segmentu PDXL₇₀₀₀ do struktury PLA znacząco poprawia jego elastyczność. W kolejnym etapie przeprowadzono proces mieszania kopolimeru PLA₁₈₅₀₀-PDXL₇₀₀₀-PLA₁₈₅₀₀ przy użyciu wylączarki. Zastosowane warunki, te same, co w metodzie prasowania ($T = 180^\circ\text{C}$, czas = 3 min, prędkość śruby = 100 obr./min), pozwoliły na uzyskanie wylóków jak przedstawiono na Rysunku 6b. Uzyskane wyniki wskazują, że kopolimery mogą być stosowane na szerszą skalę w przemyśle opakowaniowym z wykorzystaniem różnych metod przetwórczych, takich jak wylączanie czy prasowanie na gorąco.

Przezroczystość folii polimerowych jest jedną z kluczowych właściwości, która pozwala konsumentom ocenić wygląd i świeżość żywności przed zakupem. Najczęściej stosowanym

parametrem służącym do charakterystyki przezroczystości folii polimerowych jest transmitancja w zakresie światła widzialnego (400-800 nm). Wszystkie przygotowane folie z kopolimerów PLA-DXL-PLA wykazały transmitancję powyżej 90% w zakresie światła widzialnego, co klasyfikuje je jako folie wysoce przezroczyste, porównywalne do materiałów przypominających szkło. Uzyskane wartości są zbliżone do tych obserwowanych dla poli(metakrylanu metylu), polistyrenu oraz poliwęglanu, dla których transmitancja przekracza 92%.

W pracy przeprowadzono badania nad możliwością chemicznego recyklingu otrzymanych folii. Zaobserwowano, że w podwyższonej temperaturze (ok. 60 °C) materiał polimerowy uległ łatwej degradacji, prowadząc do efektywnego odzysku 1,3-dioksolanu (prawie ilościowo, o czystości 95%) (Rysunek 7, linia niebieska) oraz PLA (Rysunek 7, linia fioletowa) w pozostałości po destylacji. W prostym procesie depolimeryzacji z udziałem DPP efektywnie zdegradowano środkowy blok PDXL. Selektywna degradacja bloku acetalowego w kopolimerach PLA-PDXL-PLA zachodzi stosunkowo szybko w warunkach kwasowych, a szybkość tego procesu można kontrolować poprzez ilość dodanego kwasu, co wcześniej zaobserwowano w obecności kwasu solnego.



Rysunek 7. a) Chemiczny recykling folii polimerowych przygotowanych z kopolimeru blokowego ABA, oraz b) identyfikacja produktów powstałych po chemicznym recyklingu folii za pomocą spektroskopii ^1H NMR: początkowa folia polimerowa F1 (fioletowa linia), destylat (niebieska linia) oraz pozostałość po destylacji (zielona linia).

Przedstawione wyniki dowodzą, że kopolimery typu ABA wykazują charakter termoplastycznych elastomerów o selektywnej degradacji w warunkach kwasowych. Opracowanie folii z degradowanych kopolimerów oferuje istotne korzyści w kontekście

zrównoważonego recyklingu i ograniczenia wpływu generowania odpadów na środowisko. Ze względu na dużą wartość aplikacyjną otrzymanego materiału zostało przygotowane i wysłane zgłoszenie patentowe (zgłoszenie nr. P.452791)

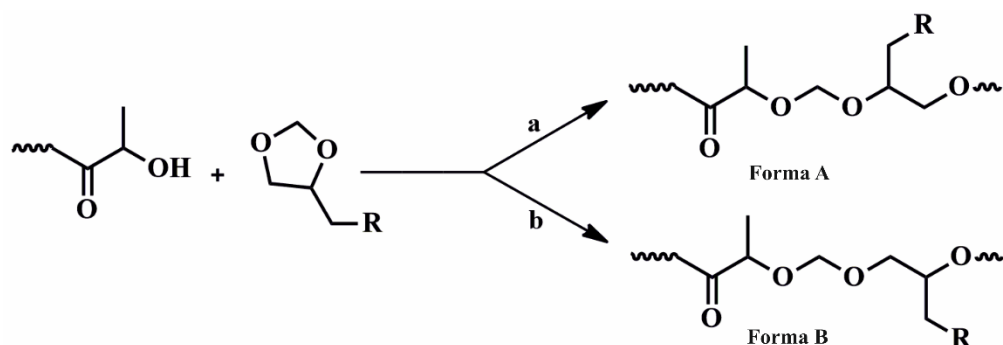
4.4.4. SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNYCH POLILAKTYDÓW ZAWIERAJĄCYCH JEDNOSTKI ACETALOWE [H-4 ORAZ H5]

Problemem badawczym zaprezentowanym w przedstawionej pracy był brak efektywnych i kontrolowanych metod syntezy polilaktydów zawierających boczne grupy funkcyjne, które pozwalałyby na modyfikację ich właściwości fizykochemicznych. Jednym z szeroko stosowanych podejść do modyfikacji właściwości chemicznych PLA jest kopolimeryzacja laktydu z innymi monomerami, takimi jak: ϵ -kaprolakton,²⁸ glikolid,²⁹ walerolakton,³⁰ węglan trimetylenu,³¹ czy tlenek etylenu.³² Zastosowanie takich komonomerów umożliwia modyfikację krystaliczności, hydrofobowości oraz właściwości mechanicznych materiału. Jednakże, zmiany te nie wpływają istotnie na szybkość degradacji oraz wyżej wymienione monomery nie umożliwiają funkcjonalizacji łańcucha poliestrowego. Uzyskanie poliestrów zawierających reaktywne grupy w łańcuchach bocznych możliwe jest w wyniku kopolimeryzacji LA z innymi funkcjonalnymi monomerami tj. epichlorohydryną, eterem glicydyloво-allilowym czy eterem glicydyloво-propargylowym, itp. Dzięki temu możliwe jest otrzymanie polilaktydu zawierającego różne grupy funkcyjne, takie jak: hydroksylowe,³³ winylowe, allilowe,³⁴ propargylowe, czy chlorometylowe.³⁵ Jednakże, kopolimeryzacja z monomerami zawierającymi odpowiednie grupy funkcyjne często wymaga zastosowania drogich i skomplikowanych metod syntezy lub wiąże się z wprowadzeniem niedegradowanych fragmentów do łańcucha polimeru.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowatorskiej metody syntezy funkcjonalizowanych kopolimerów polilaktydu w wyniku której otrzymane zostały kopolimery laktydu zawierające różnorodne reaktywne grupy boczne rozmieszczone wzdłuż łańcucha głównego. W tym celu przeprowadzono kopolimeryzację cyklicznych acetalu zawierających grupy allilowe, chlorometylowe oraz bromoemtylowe z laktydem. W pracy zastosowano cztery cykliczne pięcioczłonowe podstawione acetale, tj. 4-[(allyloksymetylo)]-1,3-dioksolanu (Allyl-DXL), 4-chlorometylo-1,3-dioksolanu (4-Cl-DXL), które zostały zsyntetyzowane, oraz komercyjnie dostępne 2-bromoetylo-1,3-dioksolan (Br-DXL) oraz 2-chlorometylo-1,3-dioksolanu (Cl-DXL).

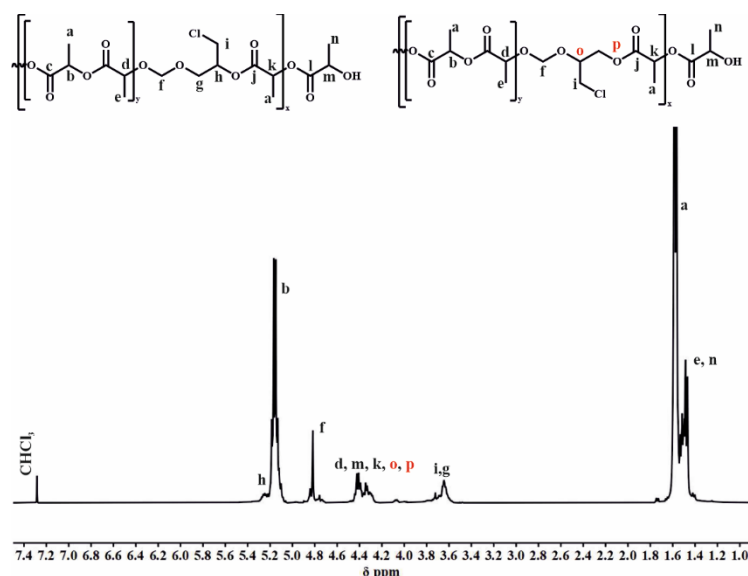
Przed przystąpieniem do badań nad kopolimeryzacją zbadano zdolność cyklicznych acetalu do tworzenia homopolimerów. Cykliczne monomery ulegają efektywnej reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia gdy energia swobodna polimeryzacji (ΔG) w danych warunkach jest ujemna. Obecność podstawników najczęściej zmniejsza wartość ΔG , a w przypadku pięcio-, sześć- i siedmioczłonowych pierścieni może nawet prowadzić do zmiany jej znaku na dodatni.³⁶ Polimeryzacja cyklicznych acetalu zachodzi efektywnie w niskich temperaturach,³⁷ dlatego też obniżenie temperatury, a tym samym zmniejszenie składowej entropowej ($-T\Delta S$), może sprzyjać przesunięciu równowagi reakcji w kierunku tworzenia polimeru. Jednakże, zarówno obniżenie temperatury do -15°C , jak i wydłużenie czasu reakcji do 192 godzin nie doprowadziło do powstania homopolimerów żadnego z analizowanych monomerów. Brak zdolności Cl-DXL i Allyl-DXL do tworzenia homopolimerów nie oznacza, że monomery te nie mogą być wykorzystane w procesie kopolimeryzacji z innymi odpowiednimi komonomerami. W związku z tym przeprowadzono badania mające na celu ocenę zdolności zastosowanych cyklicznych acetalu do kopolimeryzacji z laktydem w celu otrzymania polimerów zawierających funkcyjne jednostki acetalowe. W celu zbadania wpływu temperatury na skład kopolimerów oraz liczbę jednostek acetalowych włączonych do łańcucha, przeprowadzono reakcje w zakresie temperatur od -15°C do 30°C . Kopolimeryzacja prowadzona w temperaturze 30°C przez 24 godziny przebiegała z wysoką konwersją laktydu; jednakże konwersja obu cyklicznych acetalu osiągnęła jedynie 20%. Obniżenie temperatury reakcji do 2°C spowolniło proces polimeryzacji, a 90% konwersję laktydu uzyskano dopiero po 48 godzinach. Jednocześnie odnotowano jedynie nieznaczny wzrost konwersji acetalu do 28% dla 4-Cl-DXL oraz 32% dla Allyl-DXL. Przy dalszym obniżeniu temperatury do -15°C , konwersja acetalu wzrosła do około 40%, jednak w tych warunkach reakcja polimeryzacji laktydu uległa znacznemu spowolnieniu i po 72 godzinach osiągnięto jedynie 50% konwersji tego monomeru. W związku z powyższym, dalsze eksperymenty kopolimeryzacji z udziałem acetalowych monomerów nie były prowadzone poniżej -15°C ze względu na zbyt niską efektywność konwersji cyklicznego estru. W przypadku cyklicznych acetalu podstawionych w pozycji 2 (Cl-DXL oraz Br-DXL), osiągnięto konwersję jedynie 9% niezależnie od zastosowanej temperatury i czasu prowadzenia reakcji, co jest zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi miejsca podstawienia cyklicznych acetalu.³⁸ Wszystkie otrzymane polimery charakteryzowały się współczynnikiem dyspersji w granicach 1,4-2,1 oraz masami molowymi w zakresie 10 000 - 14 000 g/mol. Skład chemiczny otrzymanych kopolimerów zawierających jednostki pochodzące z cyklicznych acetalu został określony na podstawie analizy widm ^1H NMR.

Obecności podstawników w pozycji 4 cyklicznego acetalu, umożliwia dwa różne sposoby otwarcia pierścienia, co prowadziło do otrzymania nieregularnej struktury, jak pokazano na Schemacie 1.



Schemat 1. Możliwe sposoby otwarcia pierścienia acetalu podczas kopolimeryzacji (R – Cl lub $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

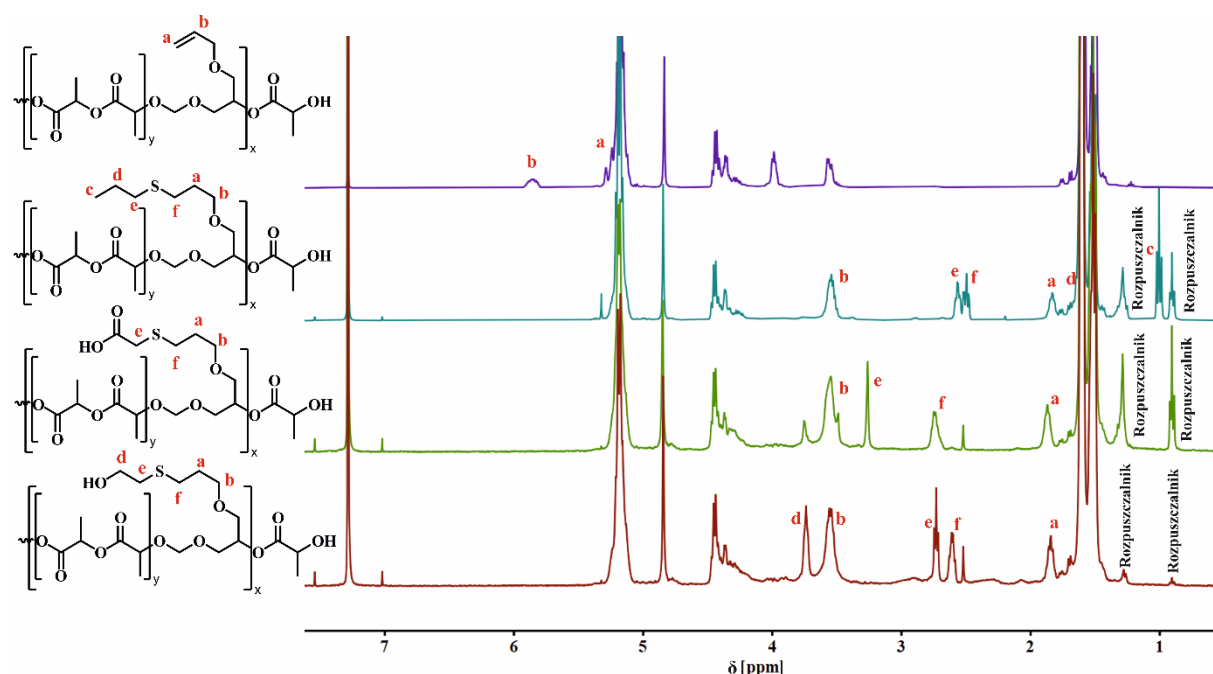
W widmie ^1H NMR kopolimeru PLA/PCl-DXL (Rysunek 8) obserwuje się dominujące sygnały pochodzące z głównego łańcucha poliestru oraz charakterystyczne piki związane z wbudowanymi jednostkami acetalowymi przy przesunięciu chemicznym 4,80 ppm. Sygnały z zakresu 3,70–3,50 ppm (oznaczone jako g, i) oraz sygnał przy 5,20 ppm (oznaczony jako h) przypisano obecności jednostek acetalowych, jednak tylko w przypadku, gdy otwarcie pierścienia acetalu przebiegło zgodnie ze ścieżką przedstawioną na Schemacie 1 (Forma B). Alternatywny sposób otwarcia pierścienia powoduje przesunięcie sygnału „g” co skutkuje ich nałożeniem w zakresie 4,47–4,42 ppm (sygnał o, Forma A, Schemat 1).



Rysunek 8. Przykładowe widmo ^1H NMR kopolimeru PLA/PCl-DXL z 12 %mol 4-Cl-DXL.

W przypadku kopolimerów laktydu z Allyl-DXL (PLA/PAllyl-DXL) oprócz sygnałów pochodzących od jednostek laktydowych i oksymetylenowych obserwuje się dodatkowo sygnały protonów wiązania podwójnego przy 5,90 oraz 5,30 ppm. Oznacza to, że w warunkach reakcji zastosowanych w badaniach nienasycona grupa boczna pozostała niezmienniona, co jest kluczowe dla dalszej funkcjonalizacji kopolimeru. Dodatkowo, w widmie ^{13}C NMR w obu przypadkach sygnały $-\text{CH}_2-$ odpowiadające grupom acetalowym występowały podwójnie, z niewielką różnicą w przesunięciu chemicznym, co można przypisać dwóm formom otwarcia pierścienia. Analiza 2D DOSY wykazała takie same współczynniki dyfuzji dla jednostek pochodzących od jednostek LA oraz cyklicznych acetalu, co jednoznacznie wskazuje, że grupy te są kowalencyjnie związane w jednej makrocząsteczce.

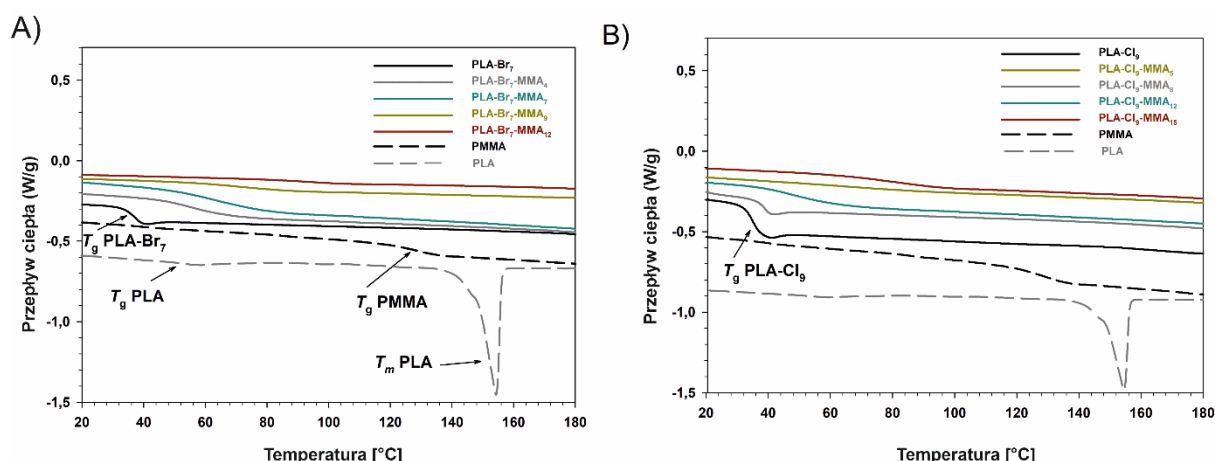
Obecne w łańcuchu poliestru reaktywne grupy boczne stwarzają możliwość modyfikacji polimeru poprzez reakcje substytucji nukleofilowej, reakcje typu click „thiol-ene” lub kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). Grupy boczne z podwójnymi wiązaniami w łańcuchu polilaktydu umożliwiły dalsze modyfikacje poprzez chemię typu „click thiol-ene” z użyciem związków zawierających grupę $-\text{SH}$. Widma ^1H NMR potwierdziły całkowitą konwersję wiązań podwójnych, z zanikiem sygnałów przy 5,80 i 5,30 ppm oraz pojawieniem się nowych sygnałów charakterystycznych dla produktów reakcji, jak pokazano na Rysunku 9.



Rysunek 9. Widma ^1H NMR kopolimeru PLA/PAllyl-DXL przed i po modyfikacji merkaptioetanolem, kwasem tioglikolowym oraz propanotiolem.

Należy zauważyć, że zastosowane warunki modyfikacji nie spowodowały degradacji łańcucha kopolimeru zawierającego wiązania acetalowo-estrowego, co potwierdzono analizą ^1H NMR. Polilaktyd jest termodynamicznie niemieszalny z większością komercyjnie stosowanych polimerów, co utrudnia jego zastosowanie do przygotowania blend polimerowych. Jedną z metod pozwalającą na poprawę mieszalności polilaktydu z innymi polimerami jest możliwość tworzenia kopolimerów blokowych lub bezładnych o różnych topologiach, takich jak liniowe, gwiazdziste, rozgałęzione czy dendrytyczne. Wśród nich szczególnie interesujące są kopolimery rozgałęzione (ang. graft polymers), które wykazują najlepszą mieszalność z innymi polimerami.

Otrzymane reaktywne kopolimery laktydu z cyklicznymi pięcioczłonowymi acetalami, podstawionymi w pozycji 2 grupami bromometylową lub chlorometylową (PLA-Br₇ oraz PLA-Cl₉), posłużyły jako makroinicjatory do syntezy kopolimerów szczepionych metakrylanu metylu (MMA) w celu poprawy mieszalności tych dwóch termodynamicznie niemieszalnych kopolimerów. Polimeryzację prowadzono w obecności silnie aktywnego układu katalitycznego CuBr/N,N,N',N'',N'''-pentametyldietylenotriamina (PMDETA) oraz CuCl/PMDETA. Polimeryzację prowadzono przy rosnącej zawartości MMA i przerwano po osiągnięciu około 80% konwersji monomeru winylowego, aby uniknąć żelowania układu podczas procesu. Analiza SEC (z detekcją RI i MALLS) wykazała stopniowy wzrost masy molowej syntezowanych kopolimerów wraz ze wzrostem stosunku molowego MMA do makroinicjatora w mieszaninie reakcyjnej. Otrzymane kopolimery (PLA-*g*-MMA) charakteryzowały się masami molowymi w zakresie od 12 000 do 23 000 g/mol. Dodatkowo, zbadano wpływ rosnącej zawartości MMA na mieszalność oraz właściwości termiczne kopolimerów stosując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Termogramy DSC, zarejestrowane podczas drugiego skanu dla makroinicjatorów, kopolimerów o różnej zawartości MMA oraz czystych homopolimerów PMMA i PLA, przedstawiono na Rysunku 10A i 10B.



Rysunek 10. Termogramy DSC dla PMMA, PLA, makroinicjatorów oraz kopolimerów szczepionych PLA-*g*-MMA.

Wprowadzenie jednostek acetalowych do łańcucha polilaktydu spowodowało utratę krystaliczności bloków PLA zarówno w makroinicjatorach, jak i w otrzymanych kopolimerach szczepionych. Temperatura przejścia szklistego czystego PMMA, zsyntezowanego metodą ATRP, wyniosła około 120 °C, co jest charakterystyczne dla syndiotaktycznych homopolimerów MMA otrzymanych w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej. Analiza DSC wszystkich przygotowanych kopolimerów PLA-*g*-MMA wykazała obecność tylko jednej temperatury T_g , której wartość różniła się w zależności od zawartości MMA (Tabela 3). Występowanie tylko jednej wartości T_g jest pierwszym kryterium pozwalającym na potwierdzenie mieszalności składników tworzących kopolimer. Ponadto, wykorzystano również obliczenia teoretyczne do weryfikacji mieszalności PMMA i PLA w otrzymanych kopolimerach, szacując mieszalności mieszanin polimerowych i kopolimerów na podstawie wartości T_g oraz udziałów wagowych składników w stanie czystym. Analiza Tabeli 3 pokazuje, że wartości T_g określone na podstawie pomiarów DSC są zgodne z wartościami obliczonymi z równania Fox'a, wskazując na dobrą mieszalność obu polimerów w fazie amorficznej.

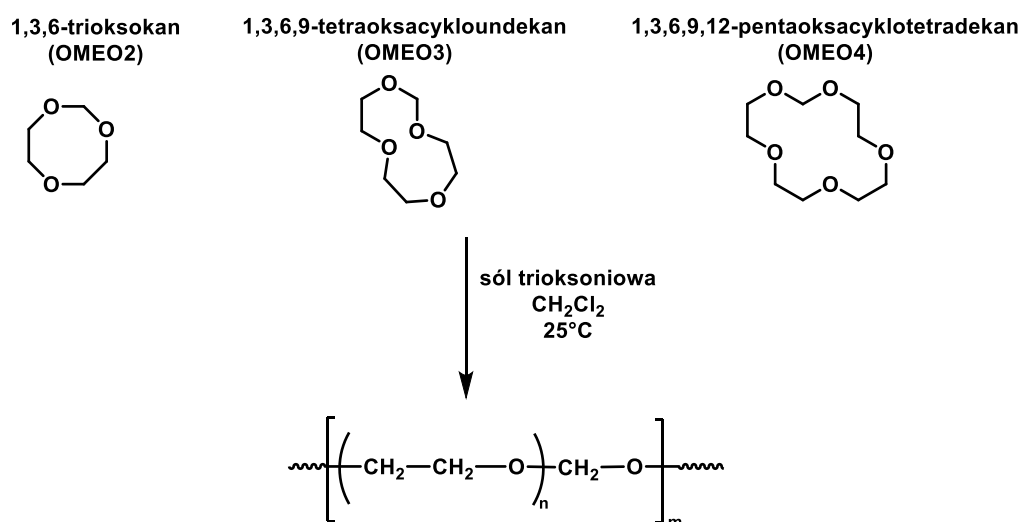
Tabela 3. Właściwości termiczne homopolimerów MMA i LA, makroinicjatorów oraz kopolimerów PLA-*g*-MMA.

PLA-Br ₇ -MMA			PLA-Cl ₉ -MMA		
Symbol próbki	T _g (°C) Równanie Fox'a	T _g (°C) DSC	Symbol próbki	T _g (°C) Równanie Fox'a	T _g (°C) DSC
PMMA ^a	nd	120.0	PMMA ^a	nd	120.0
PLA ^b	nd	65.0	PLA ^b	nd	65.0
PLA-Br ₇	nd	37.1	PLA-Cl ₉	nd	35.9
PLA-Br ₇ -MMA ₄	57.6	55.9	PLA-Cl ₉ -MMA ₅	58.5	56.6
PLA-Br ₇ -MMA ₇	63.4	64.4	PLA-Cl ₉ -MMA ₈	63.4	61.3
PLA-Br ₇ -MMA ₉	74.2	76.3	PLA-Cl ₉ -MMA ₁₂	74.0	73.4
PLA-Br ₇ -MMA ₁₂	82.6	84.7	PLA-Cl ₉ -MMA ₁₅	81.4	81.3

We wcześniejszych moich pracach wykazałem, że bezładne kopolimery laktydu z cyklicznym pięcioczłonowym acetalem charakteryzują się zwiększoną podatnością na degradację w porównaniu z czystym PLA. Rozpad wiązań acetalowych śledzono zastosowaniem techniki ¹H NMR. Postępujący spadek intensywności sygnału przypisanego protonom -OCH(R)O- w strukturze wszystkich badanych kopolimerów zawierających zarówno cykliczne acetale podstawione w pozycji 4 jak i 2 wskazywał na selektywne rozerwanie łańcucha kopolimeru. Jednocześnie niezmienna intensywność sygnałów w zakresie 5,20-5,10 ppm pozwoliła stwierdzić, że nie następuje degradacja wiązań estrowych w homosekwencjach laktydowych. Chromatogramy SEC wykazały redukcję mas molowych kopolimerów wskutek rozpadu labilnych wiązań acetalowo-estrowych w głównym łańcuchu wszystkich kopolimerów.

4.4.5. SYNTEZA POLI(TLENKU ETYLENU) O ZWIĘKSZONEJ PODATNOŚCI NA CHEMICZNY RECYKLING DO ZASTOSOWAŃ JAKO POLIMEROWE ELEKTROLITY [H6]

Celem kolejnej pracy było otrzymanie stałych elektrolitów z zastosowaniem poliacetali otrzymywanych w wyniku polimeryzacji cyklicznych acetali glikoli di-, tri- lub tetraetylenowych jak przedstawiono na Schemacie 2.

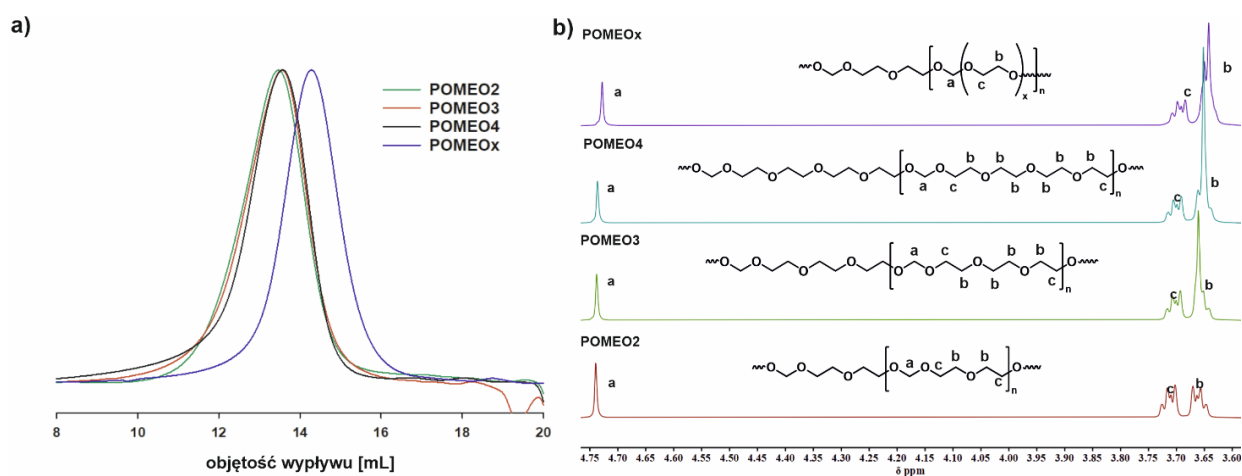


Schemat 2. Synteza poliacetali z wyższych cyklicznych formali (m = różne w zależności od użytej soli oksoniowej).

Jedną z głównych wad PEO, stosowanego powszechnie w roli elektrolitu polimerowego, jest jego wysoki stopień krystaliczności. PEO charakteryzuje się bardzo dobrą zdolnością solwatacji kationów litu, co sprzyja ich efektywnemu transportowi. Jednak jego semikrystaliczna struktura w temperaturze pokojowej ogranicza możliwość segmentalnej reorganizacji łańcuchów w obszarach krystalicznych.³⁹ Ponadto, PEO charakteryzuje się ograniczoną stabilnością elektrochemiczną, która nie przekracza 3,6 V, co czyni go materiałem niewystarczającym dla wielu systemów wysokonapięciowych. W omawianej pracy uwagę skierowano na grupę polimerów cyklicznych acetali glikoli etylenowych (Schemat 2). Ich przewaga nad komercyjnie stosowanym PEO wynika z niskich temperatur topnienia oraz niższej krystaliczności, co stanowi korzystny czynnik z punktu widzenia transportu jonów litu i stabilności elektrochemicznej w zastosowaniach jako stałe elektrolity. W pierwszym etapie prac zsyntetyzowano acetale glikoli etylenowych w wyniku reakcji glikolu di-, tri- lub tetraetylenowego z paraformaldehydem, a następnie depolimeryzacji powstałych liniowych struktur w warunkach wysokiej próżni. W celach porównawczych, otrzymano również mieszaninę cyklicznych acetali glikoli etylenowych wykorzystując tani, komercyjnie dostępny poli(tlenek etylenu) o średniej masie molowej 400 g/mol (PEO₄₀₀). Użycie PEO₄₀₀ jako

substratu w syntezie makrocyklicznych acetalu pozwoliło uzyskać mieszaninę związków OME02, OME03, OME04 i OME05 w stosunku molowym 1 : 10 : 8 : 3 (OME0x).

W kolejnym etapie, tak otrzymane monomery wykorzystano do otrzymania polimerów na drodze kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia przy użyciu soli oksoniowych (tetrafluoroboran, heksachloroantymonian lub heksafluorofosforan trietylooksoniowy) jako katalizatora. Chromatogramy SEC zsyntetyzowanych polimerów wykazały monomodalny rozkład mas molowych w zakresie 15 000 - 37 000 g/mol z niewielkimi „ramionami” w obszarach wyższych objętości elucji.

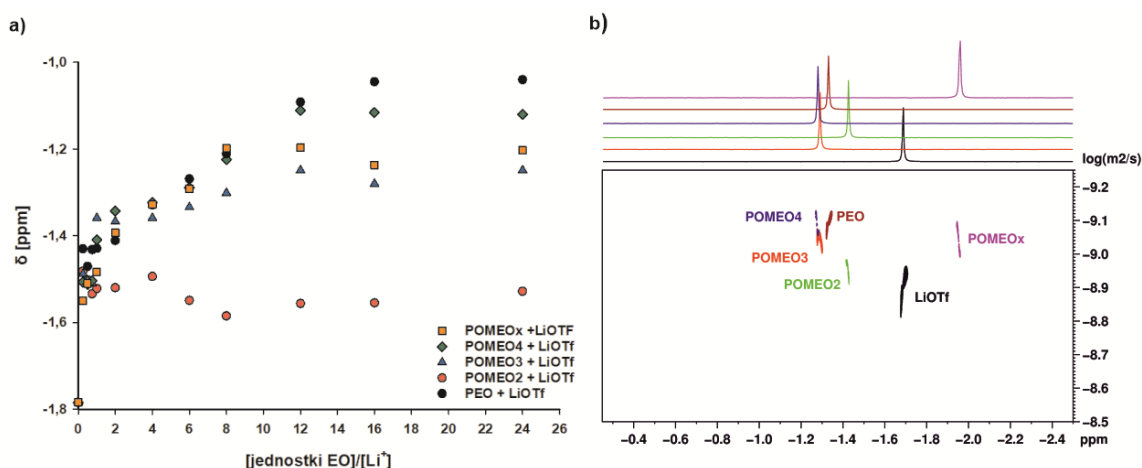


Rysunek 11. a) Chromatogramy SEC oraz b) struktura otrzymywanych polimerów z zastosowaniem heksafluorofosforanu trietylooksoniowego.

Stabilność soli trietylooksoniowych w roztworze zależy silnie od charakteru anionu i wzrasta w następującej kolejności: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- \ll \text{SbF}_6^-$. Mniejsze masy cząsteczkowe uzyskane podczas polimeryzacji prowadzonej w obecności anionów heksachloroantymonianowego lub tetrafluoroboranowego wskazują, że proces propagacji może być zakłócany przez reakcje przeniesienia, prawdopodobnie związane z rozkładem anionu. Zastosowanie heksafluorofosforanu trietylooksoniowego jako inicjatora pozwoliło po raz pierwszy na otrzymanie polimerów z dobrą kontrolą masy molowej w porównaniu do wcześniej zaprezentowanych prac.^{40,41}

Kluczowym czynnikiem determinującym zastosowania polimerów w stałych elektrolitach jest ich zdolność do kompleksowania kationów metali, takich jak np. kationów litu. We wszystkich analizowanych przypadkach, w widmach ⁷Li NMR obserwowano tylko jeden sygnał pochodzący od jonu Li^+ , co świadczy o szybkim ustalaniu się równowagi między fragmentami kompleksującymi a solwatowanymi kationami. Łańcuchy PEO podczas kompleksowania jonów Li^+ przyjmują helikalną konformację zbudowaną z trzech

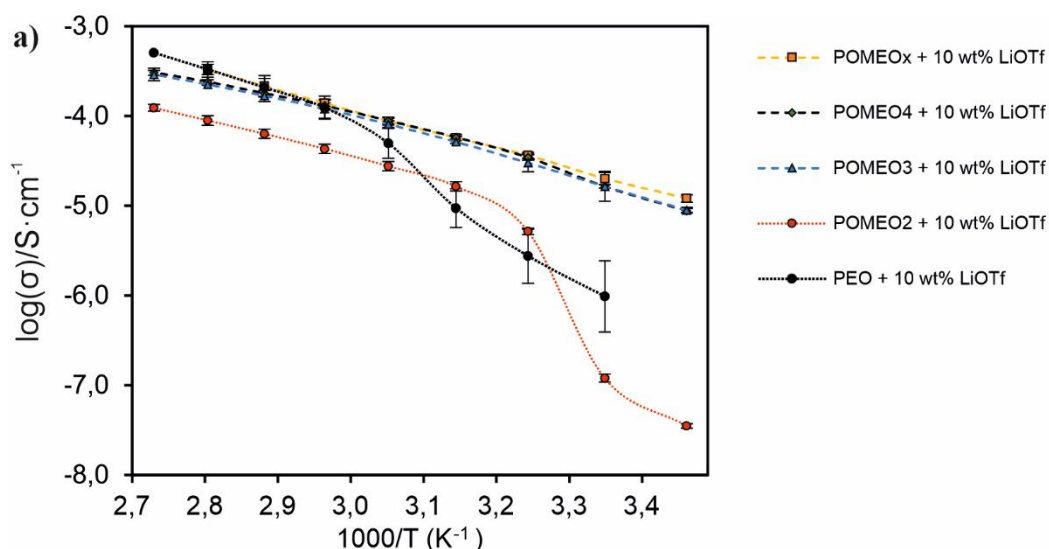
powtarzających się jednostek monomerycznych. Wyniki spektroskopii ^7Li NMR wskazały, że zdolność POME02 do kompleksowania jonów litu jest mniejsza niż w przypadku PEO. Efekt ten można przypisać zbyt krótkiej sekwencji jednostek tlenku etylenu (EO) (dwie jednostki). Wraz ze wzrostem długości segmentu EO wartości przesunięć chemicznych ^7Li zbliżają się do tych obserwowanych dla kompleksów PEO z Li^+ jak pokazano na Rysunku 12a.



Rysunek 12. a) Zależność przesunięcia chemicznego litu od stosunku jednostek tlenku etylenu, b) widma ^7Li 2D DOSY.

Zależność zdolności do kompleksowania jonów litu od długości segmentu EO została potwierdzona również eksperymentem 2D DOSY (Rysunek 12b). Największą ruchliwość wykazały wolne jony Li^+ w roztworze. Ich mobilność malała w obecności POME02 i osiągała mniejsze wartości dla POME03, POME04 oraz POME0x. W przypadku POME04 oraz POME0x wartość współczynnika dyfuzji osiąga wartość zbliżoną do komercyjnie stosowanego w stałych elektrolitach PEO, co świadczy o ich dobrej zdolności do kompleksowania jonów litu.

Pomiar przewodnictwa jonowego elektrolitów przygotowanych z poliacetali zawierających, różnią liczbą jednostek tlenku etylenu przeprowadzono stosując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) w zakresie temperatur 20 - 100 °C. Przewodnictwo każdego elektrolitu mierzono przy stężeniu soli $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ wynoszącym 10% wag. (Rysunek 13).



Rysunek 13. Przewodnictwo jonowe elektrolitów przygotowanych z poliacetali i PEO zawierających 10% wag. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$.

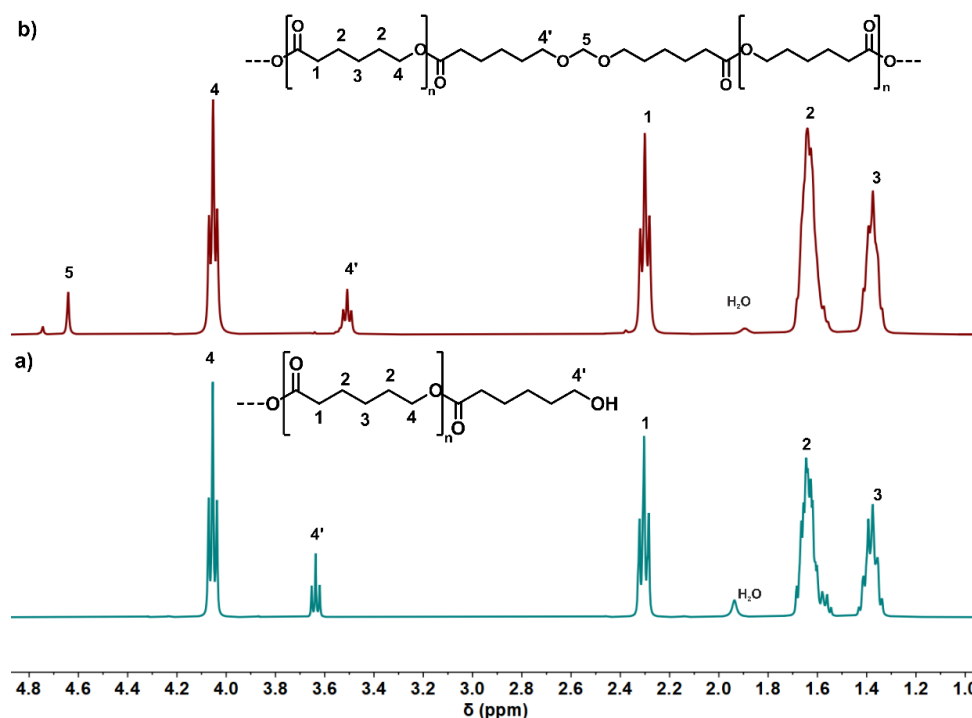
Jak można zauważyć, POME02 wykazuje najmniejszą przewodność jonową spośród badanych polimerów, co można powiązać z występowaniem temperatury topnienia w zakresie 32–40°C. W przypadku elektrolitów otrzymanych z POME02 oraz PEO gwałtowny wzrost przewodności obserwuje się powyżej temperatury ich topnienia, co związane jest ze zwiększeniem ruchliwości jonów w stopionej matrycy. Pozostałe elektrolity otrzymane z POME03, POME04 i POME0x charakteryzują się wyższą przewodnością niż PEO w temperaturze pokojowej, osiągając wartości zbliżone lub nawet lepsze od PEO, szczególnie w wyższych temperaturach. Wynika to z większej segmentalnej ruchliwości łańcuchów polimerowych i bardziej efektywnego transportu jonów w tych matrycach, co przyczyniło się do wzrostu przewodnictwa w przypadku POME04 i POME0x. Te dwa systemy można uznać za najbardziej obiecujące jako zamienniki PEO dla stałych elektrolitów polimerowych ze względu na ich niską temperaturę zeszklenia, amorficzny charakter i dobrą mobilność jonową. Podsumowując, wyniki badań wskazują, że właściwości transportowe i kompleksujące elektrolitów zbudowanych z poliacetali zależą istotnie od długości segmentów tlenku etylenu w makrocząsteczkach. Możliwość manipulowania długością segmentów umożliwia precyzyjne optymalizowanie zarówno właściwości termicznych, jak i elektrochemicznych materiału, co czyni te związki atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w nowoczesnych systemach magazynowania energii.

4.4.6. POPRAWA MOŻLIWOŚCI CHEMICZNEGO RECYKLINGU POLIKAPROLAKTONU POPRZEC PRECYZYJNE WPROWADZENIE WIAZANIA ACETALOWEGO DO MAKROZĄSTECZKI [H7]

Obecnie coraz częściej dąży się do zastępowania powszechnie stosowanych, nieulegających degradacji tworzyw sztucznych, takich jak polietylen czy polistyren, innymi polimerami, w celu ograniczenia problemu ich składowania na wysypiskach. Obiecującą alternatywą dla konwencjonalnych plastików są alifatyczne poliestry jak np. polikaprolakton (PCL).⁴² PCL ma jednak istotne ograniczenia dotyczące szybkości utylizacji przez degradację. Nieliczne mikroorganizmy naturalnie występujące w środowisku są zdolne do rozkładu alifatycznych poliestrów jedynie o masie molowej poniżej 10 000 g/mol. Dlatego przed biodegradacją wymagają one wcześniejszej degradacji hydrolitycznej, która zmniejszy ich masę molową.^{43 44}

Proponowane dotychczas metody poprawy degradowalności często prowadzą do otrzymania amorficznych kopolimerów, co prowadzi do pogorszenia właściwości termicznych, a często też mechanicznych, w porównaniu z homopolimerami. Celem przedstawionej pracy była poprawa zdolności do chemicznego recyklingu polikaprolaktonu w taki sposób, aby zastosowana modyfikacja makrocząsteczki nie wpłynęła negatywnie na właściwości polimeru.

W pierwszym etapie syntezowano szereg telechelicznych homopolimerów poli(ϵ -kaprolaktonu) o masach molowych w zakresie od 1000 do 10000 g/mol (Tabela 4). Homopolimery PCL o dobrze zdefiniowanej strukturze uzyskano w procesie kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu, z zastosowaniem heksano-1,6-diolu oraz kwasu trifluorometanosulfonowego jako katalizatora tego procesu. Warto zaznaczyć, że docelowa masa molowa PCL została ograniczona do 10000 g/mol, co miało na celu uzyskanie reaktywnych bloków polimerowych, które łatwo ulegałyby kondensacji do wielkocząsteczkowego polimeru. Dodatkowo, zaplanowana wielkość bloku budulcowego umożliwiała późniejszą bezpośrednią biodegradację, bez konieczności wcześniejszej hydrolizy makrocząsteczek. W widmach ^1H NMR oczyszczonych telechelicznych polimerów PCL przedstawionych na Rysunku 14a, zaobserwowano charakterystyczne sygnały należące do powtarzanych jednostek oraz grup końcowych przy 3,68 ppm tego polimeru.



Rysunek 14. Widma ^1H NMR a) homopolimeru PCL o masie 1000 g/mol oraz b) PCL zmodyfikowanego wiązaniem acetalowym.

Po oczyszczeniu i scharakteryzowaniu reaktywne bloki PCL, zawierające grupy hydroksylowe na obu końcach łańcucha poddano reakcji kondensacji z aldehydem. Aby wykazać możliwość wprowadzenia wiązania acetalowego do makrocząsteczek PCL, do badań wybrano paraformaldehyd, ze względu na jego wysoką reaktywność. Polikondensację prowadzono przy zmiennych stosunkach molowych paraformaldehydu do końcowych grup hydroksylowych telechelicznego PCL w zakresie od 0,5:1 do 3:1. Chromatogramy SEC otrzymanych produktów wskazały wzrost masy molowej polimeru w stosunku do wyjściowego prekursora. Największe masy molowe uzyskano w warunkach zastosowania trzykrotnego molowego nadmiaru formaldehydu, obserwując stopniowy spadek masy molowej wraz ze zmniejszaniem zawartości formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej (Tabela 4). Najmniejsze wartości mas molowych odnotowano w reakcjach polikondensacji prowadzonych w warunkach niedoboru formaldehydu.

Tabela 4. Charakterystyka otrzymanych PCL modyfikowanych wiązaniami acetalowymi.

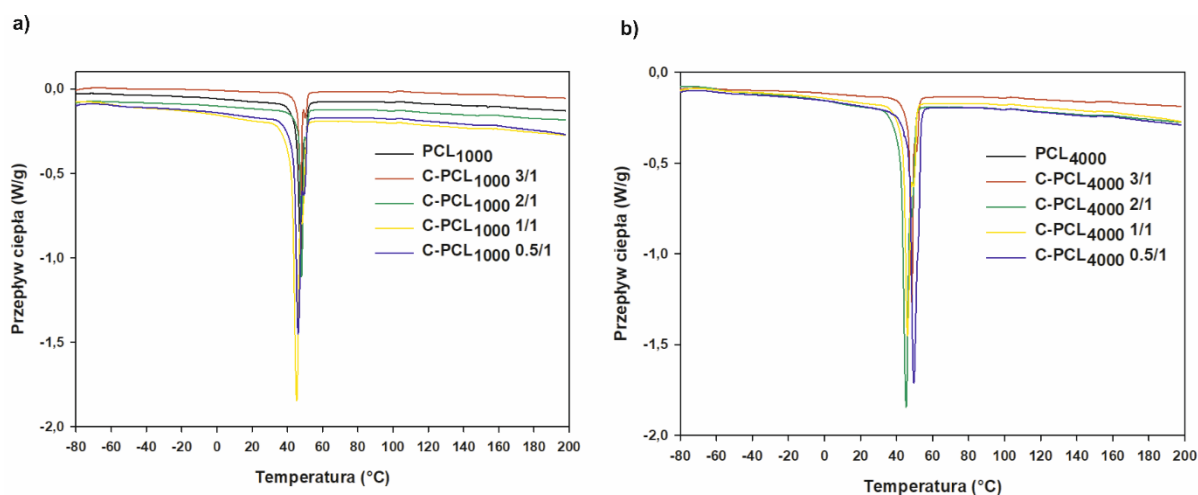
Symbol próbki	[paraformaldehyd]/ [grupy końcowe PCL]	Mn, SEC ^c (g mol ⁻¹)		Đ ^d	Średnia ilość jednostek CL w łańcuchu
		RI	MALLS		
PCL ₁₀₀₀	-	2 600	1 300	1.26	10
C-PCL ₁₀₀₀ 3/1	3/1	52 600	34 800	1.45	
C-PCL ₁₀₀₀ 2/1	2/1	38 300	24 300	1.51	
C-PCL ₁₀₀₀ 1/1	1/1	29 800	19 100	1.55	
C-PCL ₁₀₀₀ 0.5/1	0.5/1	15 800	7 700	1.64	
PCL ₄₀₀₀	-	10 800	4 600	1.38	36
C-PCL ₄₀₀₀ 3/1	3/1	36 900	22 500	1.55	
C-PCL ₄₀₀₀ 2/1	2/1	26 800	15 500	1.53	
C-PCL ₄₀₀₀ 1/1	1/1	22 600	12 400	1.61	
C-PCL ₄₀₀₀ 0.5/1	0.5/1	14 000	7 200	1.69	
C-PCL ₁₀₀₀₀ 3/1	3/1	53 000	33 000	1.55	87
C2-PCL ₄₀₀₀ 1/1	1/1	21 500	13 100	1.47	34

W zależności od stosunku molowego formaldehydu do grup końcowych PCL w mieszaninie reakcyjnej, reakcja może przebiegać według klasycznego mechanizmu stopniowej kondensacji lub poprzez mechanizm metatezy acetalowej (AMP, ang. Acetal Metathesis Polymerization). W celu potwierdzenia mechanizmu kondensacji oraz obecności wiązania acetalowego w produkcie, oczyszczoną próbkę poddano analizie ¹H NMR. W widmie protonowym, oprócz charakterystycznych sygnałów odpowiadających sekwencjom kaprolakton-kaprolakton (CL-CL), zaobserwowano sygnał przypisany wiązaniami acetalowym przy przesunięciu chemicznym 4,66 ppm. Jednocześnie sygnał odpowiadający końcowym

grupom hydroksylowym w PCL niemal całkowicie zanikł, a w jego miejscu pojawił się nowy sygnał przy przesunięciu chemicznym 3,50 ppm, należący do jednostek kaprolaktonu ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$) połączonych bezpośrednio z ugrupowaniem acetalowym. Zastosowanie trzykrotnego nadmiaru molowego paraformaldehydu pozwoliło na uzyskanie najwyższego stopnia konwersji grup hydroksylowych, podczas gdy zmniejszenie nadmiaru aldehydu skutkowało obecnością sygnałów odpowiadających nieprzereagowanym grupom $-\text{OH}$. Najwyższa konwersja grup hydroksylowych umożliwiła uzyskanie polimerów o największej masie molowej (C-PCL₁₀₀₀ 3/1 oraz C-PCL₄₀₀₀ 3/1), co wskazuje, że kondensacja zachodzi wówczas zgodnie z mechanizmem AMP. Zmniejszenie ilości paraformaldehydu w mieszaninie reakcyjnej przesuwa mechanizm reakcji w stronę klasycznej reakcji polikondensacyjnej, w której stosunek grup kondensujących powinien być jak najbliższy 1:1, by uzyskać wielkocząsteczkowy polimer. Redukcja ilości paraformaldehydu w mieszaninie reakcyjnej zaburza stechiometrię reakcji, co skutkuje powstawaniem polimerów o mniejszych masach molowych. Dodatkowo, przeprowadzono reakcję polikondensacji z użyciem polikaprolaktonu o masie molowej 10000 g/mol obserwując jedynie nieznaczny wzrost masy molowej do 33000 g/mol. Niewielki przyrost masy molowej wynikał z wysokiej lepkości układu, nawet w podwyższonej temperaturze (120°C), co utrudniało efektywne mieszanie i ograniczyło konwersję grup końcowych do około 70%.

Następnie zbadano krystaliczność oraz maksymalną temperaturę rozkładu zsyntetyzowanych kopolimerów stosując metodę DSC i analizę termogravimetryczną (TGA). Analiza danych przedstawionych na termogramach DSC (Rysunek 15a i b) wykazała, że dla homopolimerów PCL oraz polimerów PCL zmodyfikowanych wiązaniem acetalowym, wartość T_g znajduje się w zakresie od -65°C do -63°C.

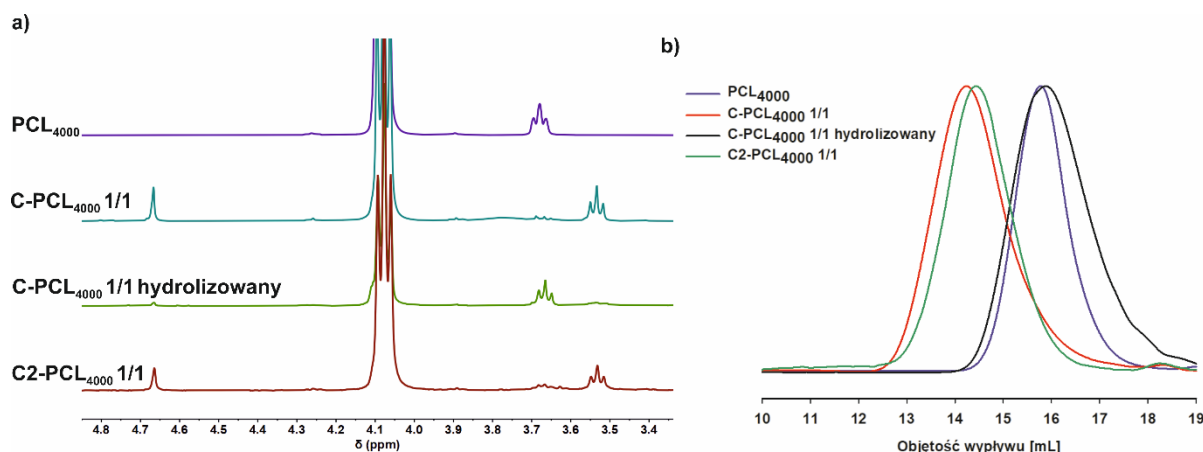
Wszystkie otrzymane polimery wykazywały temperatury topnienia w zakresie 45–50°C, przy czym największe wartości zaobserwowano dla polimerów otrzymanych z reaktywnego bloku PCL o masie molowej 4000 g/mol (seria PCL₄₀₀₀).



Rysunek 15. Termogramy DSC natywnych PCL oraz PCL zmodyfikowanego wiązaniem acetalowym. a) Seria PCL₁₀₀₀, b) Seria PCL₄₀₀₀.

Należy również podkreślić, że krystaliczność otrzymanych polimerów nie uległa pogorszeniu po procesie kondensacji, co wskazuje, że wprowadzenie nowego wiązania o odmiennej naturze chemicznej nie wpływa istotnie na właściwości otrzymanego polimeru. Po szczegółowej analizie właściwości termicznych syntetyzowanych polimerów, oceniono ich potencjał do chemicznego recyklingu oraz możliwość ponownego wykorzystania otrzymanych produktów. W tym celu oczyszczone polimery poddano działaniu roztworu kwasu solnego i monitorowano zanik sygnału wiązania acetalowego przy przesunięciu chemicznym 4,66 ppm za pomocą spektroskopii ^1H NMR. W miarę upływu czasu zaobserwowano stopniowe zmniejszanie się intensywności sygnału pochodzącego od wiązania acetalowego. Równocześnie sygnały odpowiadające jednostkom PCL bezpośrednio związanym z wiązaniem acetalowym uległy przesunięciu w stronę wyższej częstotliwości, osiągając wartość 3,68 ppm, charakterystyczną dla grup końcowych zastosowanych telechelicznych PCL. Na podstawie analizy ^1H NMR oszacowano 50% zanik wiązania acetalowego po 180 minutach. Dodatkowo, nie zaobserwowano zmian w strukturze sygnałów odpowiadającym homopolimerowi PCL, co sugeruje, że hydrolizie ulegało wyłącznie wiązanie acetalowe. Przeprowadzono także badania hydrolizy w obecności kwasu octowego oraz kwasu difenylofosforowego. Kwas octowy nie spowodował hydrolizy wiązania acetalowego nawet w temperaturze 90°C, a zastąpienie go kwasem difenylofosforowym doprowadziło do 30% rozpadu wiązania acetalowego. Na podstawie wyników uzyskanych w eksperymencie hydrolizy przeprowadzono recykling chemiczny PCL modyfikowanego wiązaniem acetalowym. Zastosowanie roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,04 mol/l umożliwiło łatwą degradację materiału i efektywny odzysk początkowego bloku budulcowego PCL w ciągu 5 godzin.

Widmo ^1H NMR dla próbki PCL₄₀₀₀ 1/1 po ekstrakcji wykazało obecność jedynie charakterystycznych sygnałów przypisanych jednostką PCL (Rysunek 16a). Analiza SEC wykazała spadek masy molowej polimeru z 20 000 do 3 000 g/mol, co odpowiada masie molowej początkowego bloku polimerowego.



Rysunek 16. Porównanie materiałów wyjściowych z polimerem po recyklingu. A) Widmo ^1H NMR oraz B) analiza SEC polimerów przed (C-PCL₄₀₀₀/1) i po (C2-PCL₄₀₀₀/1) recyklingu.

Odzyskany telecheliczny blok polikaprolaktonu poddano ponownej polikondensacji stosując te same warunki, jak dla materiałów nierecyklingowanych (C2-PCL₄₀₀₀/1/1). Widmo ^1H NMR wykazało niemal całkowity zanik sygnałów odpowiadających grupom końcowym PCL, oraz pojawienie się nowego sygnału przypisanego wiązaniom acetalowym przy 4,66 ppm (Rysunek 16a). Analiza SEC wykazała, że odzyskany polimer zmodyfikowany wiązaniami acetalowymi miał jedynie nieznacznie mniejszą masę molową (21 000 g/mol) i większą dyspersyjność niż materiał nierecyklingowany (Rysunek 16b). Ponadto, po procesie recyklingu zarówno temperatura topnienia, jak i maksymalna temperatura rozkładu polimerów nie uległy zmianie.

Kontrolowane i wydajne wprowadzenie wiązań acetalowych poprawiło zdolność do chemicznego recyklingu PCL, nie wpływając negatywnie na temperaturę topnienia, temperaturę rozkładu i stopień krystaliczności, które pozostały na poziomie charakterystycznym dla niezmodyfikowanego PCL.

4.4.7. PODSUMOWANIE

Cykl prac zaprezentowanych w rozprawie habilitacyjnej zawiera szczegółowy opis modyfikacji degradowalności i chemicznego recyklingu polimerów poprzez wprowadzenie do makrocząsteczek labilnego wiązania acetalowego.

Poniższe punkty przedstawiają najważniejsze osiągnięcia opisane w pracach H1-H8:

1. Opracowałem po raz pierwszy skuteczną metodę poprawy degradowalności polilaktydu poprzez kopolimeryzację laktydu z różnymi cyklicznymi acetalami.
2. Wykazałem zależność między ilością wprowadzonych komonomerów do łańcucha polilaktydu a szybkością degradacji.
3. Zastosowałem otrzymane bezładne kopolimery do przygotowania nośników substancji biologicznie aktywnych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Potwierdziłem skuteczność otrzymanych nośników względem bakterii gram dodatnich i gram ujemnych, a także dezintegrację mikrocząstek pod wpływem zmiany pH środowiska.
4. Wykazałem, że obecność homopolimerycznego poliacetalu w kopolimerach blokowych typu ABA pozwala na przeprowadzenie chemicznego recyklingu materiałów w relatywnie łagodnych warunkach.
5. Przygotowałem folię polimerowe z kopolimerów triblokowych typu ABA o lepszych właściwościach mechanicznych niż folie z niemodyfikowanego PLA. Wykazałem również ich zdolność do efektywnego recyklingu.
6. Wykazałem, że zastosowanie polilaktydu modyfikowanego podstawionymi cyklicznymi acetalami prowadzi do otrzymania materiałów o kontrolowanej, przyspieszonej degradacji, które w prosty sposób można zmodyfikować poprzez reakcję np. click thiol-ene. Dodatkowo, wykazałem, że modyfikowane polilaktydy grupami chlorometylowymi lub bromometylowymi można zastosować jako inicjatory do otrzymania szczepionych kopolimerów metakrylanu metylu.
7. Opracowałem skuteczną metodę syntezy poliacetali glikolu di-, tri-, oraz tetraetylenowego oraz wykazałem, że mogą z powodzeniem zastąpić powszechnie stosowany poli(tlenek etylenu) w produkcji stałych elektrolitów.
8. Otrzymałem po raz pierwszy polikaprolakton o zwiększonej zdolności do degradacji bez utraty właściwości termicznych. Wykazałem możliwość ponownego wykorzystania PCL po recyklingu do otrzymania materiałów o właściwościach nie gorszych niż materiały nierecyklingowane.

4.4.8. PERSPEKTYWY

Na kanwie przedstawionych badań dotyczących modyfikacji degradowalności i chemicznego recyklingu polilaktydu, polikaprolaktanu oraz poli(tlenku etylenu) z wykorzystaniem wiązań acetalowych, interesującym i obiecującym kierunkiem dalszych prac wydaje się rozszerzenie tej koncepcji na inne klasy polimerów, w szczególności te o istotnym znaczeniu przemysłowym. Obecnie, wśród najważniejszych problemów w kontekście zrównoważonego rozwoju i gospodarki cyrkularnej pozostaje recykling poli(tereftalanu etylenu) (PET), który jest jednym z najczęściej stosowanych tworzyw sztucznych na świecie. Mimo, że PET charakteryzuje się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi, jego recykling wciąż wiąże się z poważnymi ograniczeniami. Ze względu na obecność w materiale barwników, antyoksydantów i plastyfikatorów, stopniowo przyczyniających się do degradacji właściwości pierwotnego materiału, recykling mechaniczny PETu można przeprowadzać zaledwie trzy do pięciu razy. Z drugiej strony, recykling chemiczny PET, choć umożliwia odzysk monomerów, wymaga wysokich temperatur, ciśnień oraz specjalistycznych reagentów i aparatury, co czyni ten proces kosztownym i trudnym do wdrożenia na szeroką skalę. W związku z tym zasadne wydaje się poszukiwanie alternatywnych metod modyfikacji PET, które mogłyby usprawnić jego degradację i recykling w bardziej przyjaznych warunkach. Interesującym wydaje się wprowadzenie do łańcucha PET wiązań acetalowych, które mogą okazać się rozwiązaniem pozwalającym na łatwiejsze przeprowadzenie recyklingu chemicznego. Przedstawiona idea jest przedmiotem wniosku grantowego Sonata 21 we współpracy z grupą Profesora Filipa Du Prez z Ghent University. Podobne wyzwania obserwuje się w przypadku polimerów liniowych zawierających atomy siarki (poli(tioeter)) oraz materiałów usieciowanych, wytwarzanych w procesie odwróconej wulkanizacji. Wbudowanie wiązań acetalowych w strukturę takich polimerów mogłoby stworzyć możliwość kontrolowanej degradacji.

4.4.9. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora moje zainteresowania związane były dodatkowo z trzema obszarami nauki:

- 1) Modyfikacja właściwości polilaktydu poprzez kopolimeryzację z monomerami winylowymi oraz otrzymanie odwracalnych sieci zbudowanych z PLA.
- 2) Otrzymywanie sieci polimerowych zbudowanych z poli(2-izopropenylo-2-oxazolin)(PiPOx)
- 3) Otrzymywanie systemów do kontrolowanego dostarczania leków

Dwa pierwsze projekty realizowane były w ramach Grantów OPUS, w których pełniłem rolę głównego wykonawcy oraz sprawowałem funkcję promotora pomocniczego zatrudnionych w projektach doktorantów.

W ramach pierwszego z obszarów badań zajmowałem się opracowaniem nowej metody modyfikacji polilaktydu poprzez wprowadzenie do jego struktury ugrupowań zawierających kowalencyjne wiązania podatne na odwracalną, termiczną dysocjację z wytworzeniem wolnych rodników, tzn. ugrupowań tetrafenyloetanu (TPE). W pierwszym etapie opracowano skuteczne metody wprowadzania ugrupowań TPE do łańcucha PLA. Wykazano, że komercyjny tetrafenyloetanodiol (TPED) wykazuje zbyt niską reaktywność, dlatego zsyntezowano pochodne benzofenonu z grupami hydroksylowymi, które w reakcjach następnych zostały przekształcane do ugrupowania TPE. Otrzymano dwa typy struktur: liniowy PLA z pojedynczym ugrupowaniem TPE oraz poli(estro-uretan) zawierający wiele ugrupowań TPE. Umożliwiło to wykorzystanie PLA jako makroinifertera do inicjowania polimeryzacji monomerów winylowych. Drugim kierunkiem badań związanym z modyfikacją polilaktydu była synteza dynamicznych sieci PLA zawierających ugrupowania TPE w węzłach sieci. Sieci kowalencyjne otrzymano poprzez kopolimeryzację laktydu z pochodną benzofenonu zawierającą pierścień epoksydowy a następnie fotochemiczne usieciowanie powstałego kopolimeru na skutek sprzęgania grup benzofenonu do grup TPE, co doprowadziło do otrzymania materiałów usieciowanych. Alternatywnie sieci przygotowano przez sprzęganie gwieżdzistego PLA zawierającego TPE w rdzeniu za pomocą diizocyjanianu. Obie sieci wykazały właściwości dynamiczne i zdolność do samonaprawy. Dodatkowo, wprowadzenie bloków PAN (dzięki obecności grup TPE) poprawiło odporność termiczną i właściwości mechaniczne sieci. Modyfikacja PLA z użyciem ugrupowań TPE pozwala na projektowanie nowych materiałów od kopolimerów blokowych po dynamiczne sieci polimerowe, co stanowi istotny krok w kierunku bardziej zaawansowanych materiałów [P1-4].

W ramach prac związanych z otrzymywaniem sieci polimerowych zbudowanych z poli(2-izopropenylo-2-oxazolinyl)(PiPOx) opracowano i scharakteryzowano nowe klasy wielofunkcyjnych, segmentowych sieci polimerowych, zbudowanych z hydrofilowych bloków PiPOx oraz segmentów sieciujących, takich jak: poli(tlenek etylenu) (PEO), polilaktyd (PLA) i polikaprolakton (PCL). Praca miała również na celu ocenę potencjału aplikacyjnego tych materiałów m.in. w systemach kontrolowanego uwalniania substancji biologicznie czynnych, w inżynierii tkankowej, jako sorbentów do oczyszczania wody oraz jako podłoża dla uprawy roślin. Syntezę sieci przeprowadzono w wyniku reakcji addycji między grupami karboksylowymi reaktywnych polimerowych bloków (PEO, PLA, PCL) a bocznymi

pierścieniami oksazoliny występującymi w łańcuchu PiPOx. Opracowano również metodę otrzymywania materiałów porowatych stosując jako porogen różnej wielkości kryształy soli kuchennej. Możliwość kontrolowania morfologii oraz właściwości otrzymanych sieci, pozwoliła na uzyskanie materiałów mogących pełnić wiele funkcji w różnych zastosowaniach, od systemów dostarczania leków, przez rusztowania komórkowe, po materiały do oczyszczania wody i podłoża do hodowli roślin [P5-9].

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem badania w obszarze systemów dostarczania leków z wykorzystaniem polilaktydu (PLA) jako biogodnego nośnika. W ramach prowadzonych prac badawczych zajmowałem się syntezą kopolimerów blokowych zawierających segmenty PLA oraz segmenty charakteryzujące się wrażliwością na zmiany pH. Tego typu materiały opracowano w celu dostarczaniu leków przeciwnowotworowych. Otrzymane systemy umożliwiały kontrolowane uwalnianie substancji czynnych w środowisku typowym dla wnętrza komórek nowotworowych.

W badaniach skupiono się również na analizie wpływu obecności histaminy jako potencjalnego promotora poprawiającego działanie leków nowotworowych. Opracowane układy testowano pod kątem skuteczności uwalniania leków przeciwnowotworowych, takich jak doksorubicyna, przy jednoczesnym zastosowaniu histaminy jako czynnika wspomagającego.

Dodatkowo, uwagę poświęcono również opracowaniu stereokompleksowych mikrosfer polilaktydowych. Tego rodzaju struktury wykorzystano jako nośniki ekstraktów z szalwii lekarskiej (*Salvia officinalis*), których aktywność biologiczna ukierunkowana była na leczenie infekcji wywołanych przez *Helicobacter pylori*. Badania wykazały, że zastosowanie mikrosfer stereokompleksowych pozwalało na wydłużone, kontrolowane uwalnianie substancji aktywnych w warunkach zbliżonych do środowiska organizmu ludzkiego. Równolegle prowadzone były także prace nad wykorzystaniem tych samych struktur jako nanocząstek do systemów dostarczania leków przeciwwirusowych. Badania koncentrowały się na opracowaniu stereokompleksowych nośników, umożliwiających efektywny transport i kontrolowane oddziaływanie terapeutyczne. Wyniki tych prac wykazały, że odpowiednio zaprojektowane polimery oraz kopolimery PLA, mogą stanowić skuteczne platformy dla inteligentnych systemów terapeutycznych, zwiększających selektywność i efektywność działania leków [P10-14].

Lista publikacji dokumentujących pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze:

[P-1] Mateusz Grabowski, **Bartłomiej Kost**, Bartłomiej Gostyński, Melania Bednarek, *Can tetraphenylethane (TPE) “iniferter” groups be introduced into polymer chains by coupling TPE diol with diisocyanates?*, Polymer, 246 (2022), 124738.

[P-2] Mateusz Grabowski, **Bartłomiej Kost**, Przemysław Kubisa, Melania Bednarek, *A New Approach to The Synthesis of Polylactide/Polyacrylonitrile Block Copolymers*, Polymers, 14(8) (2022), 1529.

[P-3] Mateusz Grabowski, **Bartłomiej Kost**, Agnieszka Bodzioch, Melania Bednarek, *Functionalization of polylactide with multiple tetraphenylethane infer groups to form PLA block copolymers with vinyl monomers*, International Journal of Molecular Sciences, 24 (2023), 19

[P-4] Mateusz Grabowski, **Bartłomiej Kost**, Mateusz Bartniak, Dorota Bociaga, Witold Szymański, Melania Bednarek, *Copolymerization of lactide with functional epoxide as a way to the polymer network with dually active tetraphenylethane groups*, Polymer, 312 (2024), 127673

[P-5] Bartosz Kopka, **Bartłomiej Kost**, Katarzyna Rajkowska, Andrzej Pawlak, Alina Kunicka-Styczyńska, Tadeusz Biela and Małgorzata Baśko, *A Simple Strategy for Efficient Preparation of Networks Based on Poly(2-isopropenyl-2-oxazoline), Poly(ethylene oxide), and Selected Biologically Active Compounds. Novel Hydrogels with Antibacterial Properties*, Soft Matter, 17 (2021), 10683-10695.

[P-6] Bartosz Kopka, **Bartłomiej Kost**, Małgorzata Baśko, *Poly (2-isopropenyl-2-oxazoline) as a reactive polymer for materials development*, Polymer Chemistry, 13 (2022), 4736–4746

[P-7] Bartosz Kopka, **Bartłomiej Kost**, Andrzej Pawlak, Agata Tomaszewska, Agnieszka Krupa, Małgorzata Baśko, *Covalent segmented polymer networks composed of poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) and selected aliphatic polyesters: designing biocompatible amphiphilic materials containing degradable blocks*, Soft Matter, 19 (2023), 6987–6999

[P-8] Bartosz Kopka, **Bartłomiej Kost**, Andrzej Pawlak, Irena Bąk-Sypień, Marek Brzeziński, Agata Tomaszewska, Agnieszka Krupa, Piotr Józwiak, Małgorzata Baśko, *Biocompatible, porous hydrogels composed of aliphatic polyesters and poly (2-isopropenyl-2-oxazoline). Their application as scaffolds for bone tissue regeneration*, Soft Matter, 20 (2024), 6655-6667

[P-9] Bartosz Kopka, Bartłomiej Kost, Agnieszka Kobylińska, Zuzanna Świniarska, Agnieszka Tyfa, Alina Kunicka-Styczyńska , Małgorzata Baśko, *Multifunctional hydrogels from poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) and aliphatic polyesters: Assessment of their potential for application as drug carriers, sorbents for water purification, antimicrobial hydrogels and plant growth substrates*, Reactive and Functional Polymers, 219 (2025), 106558

[P-10] Marek Brzeziński, **Bartłomiej Kost**, Weronika Gonciarz, Agnieszka Krupa, Marta Socka, Maciej Rogala, *Nanocarriers based on block copolymers of l-proline and lactide: the effect of core crosslinking versus its pH-sensitivity on their cellular uptake*, European Polymer Journal, 156 (2021), 110572.

[P-11] **Bartłomiej Kost**, Weronika Gonciarz, Agnieszka Krupa, Marta Socka, Maciej Rogala, Tadeusz Biela, Marek Brzeziński, *pH-Tunable Nanoparticles Composed of Copolymers of Lactide and Allyl-Glycidyl Ether with Various Functionalities for the Efficient Delivery of Anti-Cancer Drugs*, Colloids and Surface B: Biointerfaces, 204 (2021), 111801.

[P-12] Marek Brzeziński, Weronika Gonciarz, **Bartłomiej Kost**, Magdalena Chmiela, *Can histamine cause an enhancement of the cellular uptake and cytotoxicity of doxorubicin-loaded polylactide nanoparticles?*, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 185 (2023), 106438.

[P-13] Weronika Gonciarz, Magdalena Chmiela, **Bartłomiej Kost**, Ewelina Piąteczak, Marek Brzeziński, *Stereocomplexed microparticles loaded with Salvia cadmica Bioss. extracts for enhancement of immune response towards Helicobacter pylori*, Scientific Reports, 13 (2023), 7039

[P-14] Vedha Hari B Narayanan, **Bartłomiej Kost**, Artur Lewandowski, Ramya Devi Durai, Paweł Wawrzyniak, Tadeusz Biela, Roland Schwarzer, Hannah Sabeth Sperber, Rieke Wingenfeld, Marek Brzeziński, *PLA stereocomplex-chitosan nanoparticles loaded with tenofovir alafenamide as a long-acting antiretrovirals*, Advanced Powder Technology 34 (2023), 104205

5. INFORMACJA O WYKAZANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ

Saże w zagranicznych jednostkach naukowych przed uzyskaniem stopnia doktora:

- 1) 09.2018 (1 tydzień) Rumunia, Iasi, Instytut Chemii Makromolekularnej “Petru Poni”, dr Fulga Tanasa. Pobyt w ramach tygodni wymiennych pomiędzy akademiami.
- 2) 05.2018 (1 tydzień) Słowacja, Bratysława, Słowacka Akademia Nauk, Instytut Polimerów, prof. Jaroslav Mosnáček. Pobyt w ramach tygodni wymiennych pomiędzy akademiami.

Saże w zagranicznych jednostkach naukowych po uzyskaniu stopnia doktora:

- 1) 12.05-17.05.2025 Belgia (1 tydzień), University of Ghent, Polymer Chemistry Research Group, prof. Filip Du Prez. Pobyt w ramach krótkoterminowych wizyt studyjnych (BWZ).

- 2) 16.08-16.11.2022 (3 miesiące) staż post-doktorski, Belgia, University of Ghent, Polymer Chemistry Research Group, prof. Filip Du Prez. Temat: Otrzymywanie sieci o właściwościach zdolnych do ponownego przetwarzania zbudowanych z wiązań tioeterowych lub amidowych.
- 3) 06.2022 (1 tydzień) Słowacja, Bratysława, Słowacka Akademia Nauk, Instytut Polimerów, prof. Jaroslav Mosnáček.

Udział w projektach międzynarodowych:

- 1) Udział w projektach bilateralnych ze Słowacką Akademią Nauk, Department of Synthesis and Characterization of Polymers, Dr Martin Danko:
 - 2016-2018: “ Synthesis of functionalized biocompatible polyester copolymers”
 - 2019-2021: ”Advanced Functional Polymers toward the Fabrication of High-performance Materials”
- 2) Udział w projekcie bilateralnym z Rumuńską Akademią Nauk, Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Dr Fulga Tanasa:
 - 2016-2018: “Synthesis of poly(trimethylene carbonate) copolymers containing reactive side groups”

Aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora realizowana w instytucjach naukowych poza jednostką macierzystą:

- 1) University of Ghent, Polymer Chemistry Research Group, współpraca z prof. Filipem Du Prez. W ramach współpracy złożony został wniosek grantowy dotyczący modyfikacji chemicznego recyklingu aromatycznych poliestrów za pomocą wiązania acetalowego.
- 2) Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej, współpraca z prof. Aliną Kunicką-Styczyńską w zakresie prowadzenia badań mikrobiologicznych. W ramach współpracy zostały wykonane w CBMiM badania do prac dyplomowych.
- 3) Wydział Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego, współpraca z dr hab. Agnieszką Krupą w zakresie prowadzenia badań toksyczności materiałów polimerowych. W ramach współpracy zostały wykonane w CBMiM badania do pracy magisterskiej.
- 4) Wydział Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego, współpraca z dr Agnieszką Kobylińską w zakresie zastosowania otrzymanych materiałów polimerowych jako nawozów i podłoży do hodowli roślin.
- 5) Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, współpraca z dr Martą Hoelm w zakresie badań teoretycznych.

- 6) Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej, współpraca z dr hab. Ewą Zygadło-Monikowską w zakresie przygotowania stałych elektrolitów otrzymanych z acetalu wyższych glikoli etylenowych.
- 7) Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, współpraca z prof. Tomaszem Goślińskim w zakresie otrzymywania polimerowych nośników zawierających foto-uczulacze.

W ramach współpracy z wyżej wymienionymi instytucjami naukowymi powstały następujące prace:

1. Bartosz Kopka, Bartłomiej Kost, Agnieszka Kobylińska, Zuzanna Świniarska, Agnieszka Tyfa, Alina Kunicka-Styczyńska, Małgorzata Baśko, *Multifunctional hydrogels from poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) and aliphatic polyesters: Assessment of their potential for application as drug carriers, sorbents for water purification, antimicrobial hydrogels and plant growth substrates*, Reactive and Functional Polymers, 219 (2025), 106558
2. Agata Tomaszewska, Bartłomiej Kost, Marek Brzeziński, Martyna Nowicka, Maja Krupa, Tomasz Rechciński, Łucja Balcerzak, Sława Glińska, Magdalena Chmiela, Agnieszka Krupa, *Targeted and Safe Delivery of Colchicine via Polymeric Nanocarriers for Potential Atherosclerosis Therapy with In Vitro and In Vivo Evaluation*, Scientific Reports, 15 (2025), 31334
3. Patrycja Koza, Marcin Wysocki, Małgorzata Kucinska, Julia Pospieszna, Bartłomiej Kost, Maciej Stawny, Aleksander Smolarkiewicz -Wyczachowski, Dariusz T. Młynarczyk, Marta Ziegler -Borowska, Tadeusz Biela, Lukasz Sobotta, Tomasz Koczorowski, Marek Murias, Tomasz Goslinski, *Polymeric material based on cystamine-protoporphyrin IX connection in PLGA of potential utility in photodynamic therapy - preparation, physicochemical properties, and biological activity*, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 212 (2025), 107209.
4. Marta Hoelm, Kinga Wzgarda-Raj, Zdzisław Kinart, Bartłomiej Kost, Marek Brzezinski, Paulina Staniec, *Synthesis, crystal structure elucidation, theoretical characterisation and thermochemistry analysis of the potential anti-cancer drug BFS*, Acta Crystallographica C, C81 (2025), 156-164.
5. Bartłomiej Kost, Magdalena Słojewska, Małgorzata Baśko, Sławomir Kaźmierski, Ewa Zygadło-Monikowska, Przemysław Kubisa, *Polyacetals of higher cyclic formals. Synthesis, properties and application as polymer electrolytes*, Polymer Chemistry, 16 (2025), 598-608

6. Bartosz Kopka, Bartłomiej Kost, Andrzej Pawlak, Irena Bąk-Sypień, Marek Brzeziński, Agata Tomaszewska, Agnieszka Krupa, Piotr Józwiak, Małgorzata Baśko, *Biocompatible, porous hydrogels composed of aliphatic polyesters and poly (2-isopropenyl-2-oxazoline). Their application as scaffolds for bone tissue regeneration*, *Soft Matter*, 20 (2024), 6655-6667
7. Bartosz Kopka, Bartłomiej Kost, Andrzej Pawlak, Agata Tomaszewska, Agnieszka Krupa, Małgorzata Baśko, *Covalent segmented polymer networks composed of poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) and selected aliphatic polyesters: designing biocompatible amphiphilic materials containing degradable blocks*, *Soft Matter*, 19 (2023), 6987–6999
8. Bartosz Kopka, Bartłomiej Kost, Julia Wrześniewska, Katarzyna Rajkowska, Sławomir Kadłubowski, Alina Kunicka-Styczyńska, Andrzej Baryga, Weronika Gonciarz, Małgorzata Baśko, Marek Brzeziński, *Supramolecular poly(vinyl alcohol)-based hydrogels containing quercetin for bacterial and fungal elimination*, *European Polymer Journal*, 187 (2023), 111881.
9. Agnieszka Kobylińska, Bartłomiej Kost, Karolina Cichoń, Irena Bąk-Sypień, Marek Brzeziński, *Stereocomplexed Microparticles as Quercetin Carriers for Improving Plant Growth During Salinity Stress*, *Journal of Polymer Environment*, 31 (2023), 1209–1220.
10. Bartłomiej Kost, Alina Kunicka-Styczyńska, Aleksandra Plucińska, Katarzyna Rajkowska, Małgorzata Baśko, Marek Brzeziński, *Microfluidic preparation of antimicrobial microparticles composed of l-lactide/1, 3-dioxolane (co) polymers loaded with quercetin*, *Food Chemistry*, 369 (2022), 133639
11. Bartosz Kopka, Bartłomiej Kost, Katarzyna Rajkowska, Andrzej Pawlak, Alina Kunicka-Styczyńska, Tadeusz Biela and Małgorzata Baśko, *A Simple Strategy for Efficient Preparation of Networks Based on Poly(2-isopropenyl-2-oxazoline), Poly(ethylene oxide), and Selected Biologically Active Compounds. Novel Hydrogels with Antibacterial Properties*, *Soft Matter*, 17 (2021), 10683-10695.
12. Marek Brzeziński, Bartłomiej Kost, Weronika Gonciarz, Agnieszka Krupa, Marta Socka, Maciej Rogala, *Nanocarriers based on block copolymers of l-proline and lactide: the effect of core crosslinking versus its pH-sensitivity on their cellular uptake*, *European Polymer Journal*, 156 (2021), 110572.
13. Bartłomiej Kost, Weronika Gonciarz, Agnieszka Krupa, Marta Socka, Maciej Rogala, Tadeusz Biela, Marek Brzeziński, *pH-Tunable Nanoparticles Composed of Copolymers of Lactide and Allyl-Glycidyl Ether with Various Functionalities for the Efficient Delivery of Anti-Cancer Drugs*, *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 204 (2021), 111801.

14. Bartłomiej Kost, Marek Brzeziński, Magdalena Zimnicka, Marta Socka, Ewelina Wielgus, Marta Słowianek, Tadeusz Biela, *PLA Stereocomplexed Microspheres Modified with Methyl- β -Cyclodextrin as an Atropine Delivery System, Synthesis and Characterization*, Materials Today Communication, 25 (2020), 101605.

6. INFORMACJE O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ

6.1. INFORMACJE O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH

Opiekun naukowy nad pracami magisterskimi i inżynierskimi wykonywanymi w CBMiM, we współpracy z jednostkami zewnętrznymi (Politechnika Łódzka oraz Uniwersytet Łódzki):

Prace inżynierskie:

2021 - Julia Wrześniewska „Aktywność przeciwdrobnoustrojowa supramolekularnych żeli na bazie poli(octanu winylu) i kwercetyn. Promotor prof. dr hab. inż. Alina Kunicka-Styczyńska, Politechnika Łódzka (praca inżynierska)

2022 - Zuzanna Świniarska „Potencjał nanocząstek zbudowanych z poli(2-izopropenylo-2-oxazolin) i poliestrów w zapewnieniu bezpieczeństwa żywności”. Promotor prof. dr hab. inż. Alina Kunicka-Styczyńska, Politechnika Łódzka (praca inżynierska)

Prace magisterskie:

2020 - Bartosz Kopka „Właściwości przeciwdrobnoustrojowe materiałów uzyskanych z modyfikowanej poli(izopropenylo-oksazolin)”. Promotor dr hab. Katarzyna Rajkowska, Politechnika Łódzka (praca magisterska)

2022 - Martyna Cłapka „Zastosowanie hydrożeli w dezynfekcji wody”. Promotor dr hab. Katarzyna Rajkowska, Politechnika Łódzka (praca magisterska)

2023 - Martyna Nowicka „Zastosowanie kolchicyny do modulowania stanu zapalnego śródbłonna naczyniowego eksponowanego na działanie czynników bakteryjnych *Helicobacter pylori*”. Promotor dr hab. Agnieszka Krupa, Uniwersytet Łódzki (praca magisterska)

2024 - Stanisław Mec „Białkowy sensor enkapsulowany w hydrożelu-badania wstępne”. Promotor dr Agnieszka Pietrzyk-Brzezińska, Politechnika Łódzka (praca magisterska)

2024 - Zuzanna Świniarska „Sieci polimerowe zawierające kwercetynę do monitorowania zanieczyszczeń mikrobiologicznych żywności”. Promotor prof. dr hab. inż. Alina Kunicka-Styczyńska, Politechnika Łódzka (praca magisterska)

Promotor pomocniczy prac doktorskich:

2020-2024 - Mateusz Grabowski, „Modyfikacja polilaktydu poprzez wprowadzenie do struktury polimeru ugrupowania zawierającego podatne na termiczną dysocjację wiązanie kowalencyjne”. Promotor dr hab. Melania Bednarek, CBMiM PAN. Praca doktorska obroniona z wyróżnieniem w 2025 roku.

2021-2025 - Bartosz Kopka „Sieci z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliny) jako wielofunkcyjne materiały o zadanych właściwościach”. Promotor dr hab. Małgorzata Baśko, CBMiM PAN.

2022-2026 - Karolina Cichoń „Cykliczne acetale w syntezie kopolimerów o zwiększonej degradacji”. Promotor dr hab. Małgorzata Baśko, CBMiM PAN

2025-2029 – Aleksandra Grzegorzczak „Supramolekularne nanocząstki zdolne do blokowania kanałów wapniowych w komórkach nowotworowych”. Promotor dr hab. Marek Brzeziński, CBMiM PAN

2025-2029 – Jakub Kubiak „Fotosensybilizatory w połączeniach z nośnikami polimerowymi i lipidowymi o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i farmacji”. Promotor prof. dr hab. Tomasz Gośliński, Uniwersytet Medyczny im Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Opiekun studenckich praktyk:

25.08-19.09.2025 Igor Naporwski, student I rok II stopnia na Wydziale Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej

18.08-31.09.2025 Jan Krakowiak, student I roku I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej

Wykłady:

Prowadzenie wykładów z Chemii Polimerów dla studentów BioChemMed Szkoły Doktorskiej Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów Polskiej Akademii Nauk

6.2. INFORMACJE O OSIĄGNIĘCIACH ORGANIZACYJNYCH

06.2024 - Członek komitetu naukowego i organizacyjnego konferencji naukowej „XXIII Scientific Conference Controlled Polymerization”, Łódź, Poland

06.2025 - Organizator „XXIV Scientific Workshop: Controlled Polymerisation”, Łódź, Poland

6.3. OSIĄGNIĘCIA POPULARYZUJĄCE NAUKĘ

Maj 2021, wykład na zaproszenie w ramach Webinarium Studenckiego Koła Naukowego „Orbital” Uniwersytetu Łódzkiego

Kwiecień 2022, udział w XXI Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi

Kwiecień 2023, udział w XXII Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi

Maj 2023, wykład w ramach IX Dni Nauki w Bielskiej Szkole Przemysłowej w Bielsku Białej, „Oligomery i polimery jako konieczne komponenty formułacji kosmetycznych”

Kwiecień 2024, wykład w ramach XXIII Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi, „Polimery w kosmetykach. Naturalne czy Syntetyczne?” oraz pokazy chemiczne z zakresu chemii polimerów.

Maj 2024, wykład w ramach X Dni Nauki w Bielskiej Szkole Przemysłowej w Bielsku Białej, „Wady i zalety tworzyw sztucznych”

Wrzesień 2024, wykład w ramach II Łódzkiej Nocy Naukowców w EC1 w Łodzi, „Plastik-kto potrzebuje zmian?”

Kwiecień 2025, wykład oraz pokazy w ramach Dni Otwartych Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, „Plastik-kto potrzebuje zmian?”

Wrzesień 2025, wykład w ramach III Łódzkiej Nocy Naukowców w EC1 w Łodzi, „Z życia pierwiastków: Chemiczne opowieści z tablicy Mendelejewa”

7. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ

7.1. NAGRODY

Nagrody uzyskane przed nadaniem stopnia doktora:

02.2020 Nagroda im. Prof. Jana Michalskiego dla najlepszego doktoranta Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN za wyróżniające osiągnięcia w 2019 rok.

02.2021 Nagroda im. Prof. Jana Michalskiego dla najlepszego doktoranta Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN za wyróżniające osiągnięcia w 2020 rok.

Nagrody uzyskane po nadaniu stopnia doktora:

02.2022 Nagroda dla najlepszego młodego naukowca w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN za wyróżniające osiągnięcia w 2021 rok.

02.2023 Nagroda dla najlepszego młodego naukowca w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN za wyróżniające osiągnięcia w 2022 rok

02.2024 Nagroda dla najlepszego młodego naukowca w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN za wyróżniające osiągnięcia w 2023 rok

7.2. WSPÓŁPRACA Z PRZEMYSŁEM

1. Opracowanie metody ilościowego i jakościowego oznaczania chitozanu w próbkach wyrobów farmaceutycznych z zastosowaniem analizy termogravimetrycznej dla firmy Aflorarm Farmacja Polska. Na podstawie zaproponowanej procedury obecnie wykonuję oznaczenia chitozanu w gotowym produkcie co jest niezbędne do jego dopuszczenia do sprzedaży.

2. Opracowanie metody ilościowego i jakościowego oznaczania diosmektyku w próbkach wyrobów farmaceutycznych z zastosowaniem analizy termograwimetrycznej dla firmy Aflofarm Farmacja Polska
3. Spektrofotometryczne oznaczanie pochłaniania promieniowania przez emulsje kosmetyczne, badanie wyrobu gotowego dla firmy Urgo Dermoesthetic
4. Ekspertyza składu materiałów polimerowych dla firm Invizion oraz Umicorp
5. Badanie zawartości mikroplastiku w preparatach medycznych dla firmy Biovico

7.3. INNE

Kierownik Grantu NCN, Miniatura 5, „Synteza i właściwości kopolimerów laktydu z wybranymi cyklicznymi acetalami” nr decyzji 2021/05/X/ST5/00491 w latach 2021-2022.

Główny wykonawca w Grancie NCN, nr umowy: 2024/54/E/ST11/00168, Supramolekularne nanocząstki zdolne do blokowanie kanałów wapniowych w komórkach nowotworowych, 2025-2030.

Główny wykonawca w Grancie NCN, nr umowy: 2020/37/B/ST5/03302, Amfifilowe sieci z poli(izopropenylo-2-oksazoliny) i alifatycznych poliestrów jako wielofunkcyjne materiały o zadanych właściwościach, 2021-2025

Główny wykonawca w Grancie NCN, nr umowy: 2018/31/B/ST8/01969, Wykorzystanie kowalencyjnych wiązań o charakterze odwracalnym do otrzymywania odwracalnych sieci polilaktydowych i kopolimerów laktydu, 2018-2023.

Członek Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w latach 2023-2026

Członek zarządu łódzkiego oddziału PTChem w latach 2025-2029.

LITERATURA

- 1 T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester and F. R. Wurm, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2019, **58**, 50–62.
- 2 K. Ragaert, L. Delva and K. Van Geem, *Waste Management*, 2017, **69**, 24–58.
- 3 R. Geyer, J. R. Jambeck and K. L. Law, *Science Advances*, DOI:10.1126/sciadv.1700782.
- 4 G. Martínez-Narro, S. Hassan and A. N. Phan, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**, 112323.
- 5 A.-C. Albertsson, in *Advances in Polymer Science*, 1980.
- 6 L. Cederholm, J. Wohler, P. Olsén, M. Hakkarainen and K. Odellius, *Angewandte Chemie*, DOI:10.1002/ange.202204531.

- 7 M. Häußler, M. Eck, D. Rothauer and S. Mecking, *Nature*, 2021, **590**, 423–427.
- 8 P. Ortmann, I. Heckler and S. Mecking, *Green Chemistry*, 2014, **16**, 1816–1827.
- 9 A. Moreno, G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *European Polymer Journal*, 2018, **108**, 348–356.
- 10 F. Marsico, M. Wagner, K. Landfester and F. R. Wurm, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8511–8518.
- 11 B. Freeland, E. McCarthy, R. Balakrishnan, S. Fahy, A. Boland, K. D. Rochfort, M. Dabros, R. Marti, S. M. Kelleher and J. Gaughran, *Materials*, 2022, **15**, 2989.
- 12 J. R. Dorgan, H. Lehermeier and M. Mang, *Journal of Polymers and the Environment*, 2000, **8**, 1–9.
- 13 C. Sun, S. Wei, H. Tan, Y. Huang and Y. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**, 136881.
- 14 E. Rezvani Ghomi, F. Khosravi, A. Saedi Ardahaei, Y. Dai, R. E. Neisiany, F. Foroughi, M. Wu, O. Das and S. Ramakrishna, *Polymers*, 2021, **13**, 1–16.
- 15 N. Butbunchu and W. Pathom-Aree, *Frontiers in Microbiology*, DOI:10.3389/fmicb.2019.02834.
- 16 R. Petrus, D. Bykowski and P. Sobota, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 5222–5235.
- 17 B. Ye, R. Zhou, C. Wang, Z. Wang, Z. Zhong and Z. Hou, *Applied Catalysis A: General*, 2023, **649**, 118936.
- 18 G. Homann, L. Stolz, J. Nair, I. C. Laskovic, M. Winter and J. Kasnatscheew, *Scientific Reports*, 2020, **10**, 4390.
- 19 V. market Raports, Global Polyethylene Oxide (PEO) Market Size By Type (High Molecular Weight PEO, Low Molecular Weight PEO), By Application (Pharmaceuticals, Cosmetics and Personal Care), By End-User Industry (Healthcare, Agriculture), By Product Form (Powdered PEO, Liquid, https://www.verifiedmarketreports.com/product/polyethylene-oxide-peo-market/?utm_source=chatgpt.com/).
- 20 E. F. Fiandra, L. Shaw, M. Starck, C. J. McGurk and C. S. Mahon, *Chemical Society Reviews*, 2023, **52**, 8085–8105.
- 21 E. F. Fiandra, L. Shaw, M. Starck, C. J. McGurk and C. S. Mahon, *Chemical Society Reviews*, 2023, **52**, 8085–8105.
- 22 A. Schade, M. Melzer, S. Zimmermann, T. Schwarz, K. Stoewe and H. Kuhn, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, **12**, 12270–12288.
- 23 J. Pretula, S. Slomkowski and S. Penczek, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, **107**, 3–16.
- 24 S. PENCZEK, M. CYPRIK, A. DUDA, P. KUBISA and S. SLOMKOWSKI, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**, 247–282.
- 25 N. Brooks, *Polymer*, 2000, **41**, 1475–1480.
- 26 T. Kazmierczak, A. Galeski and A. S. Argon, *Polymer*, 2005, **46**, 8926–8936.
- 27 M. A. Kennedy, A. J. Peacock and L. Mandelkern, *Macromolecules*, 1994, **27**, 5297–5310.

- 28 H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, M. Kumakura, T. Mashimo, H. Yuasa, K. Imai and Y. Hidetoshi, *Polymer*, 1990, **31**, 2006–2014.
- 29 L. Vojtova, L. Mravcova and L. Michlovska, 2010, 119–124.
- 30 J. P. MacDonald, M. P. Parker, B. W. Greenland, D. Hermida-Merino, I. W. Hamley and M. P. Shaver, *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 1445–1453.
- 31 D. J. Darensbourg, W. Choi, O. Karroonnirun and N. Bhuvanesh, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3493–3502.
- 32 D. Shin, K. Shin, K. A. Aamer, G. N. Tew, T. P. Russell, J. H. Lee and J. Y. Jho, *Macromolecules*, 2005, **38**, 104–109.
- 33 X. Zhang and Y. Dai, *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, **38**, 1600593.
- 34 B. Kost, W. Gonciarz, A. Krupa, M. Socka, M. Rogala, T. Biela and M. Brzeziński, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2021, **204**, 111801.
- 35 M. Bednarek, M. Basko and P. Kubisa, *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 119, 9–19.
- 36 K. J. Ivin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, **38**, 2137–2146.
- 37 B. A. Abel, R. L. Snyder and G. W. Coates, *Science*, 2021, **373**, 783–789.
- 38 K. PENCZEK, S; KUBISA, P and MATYJASZEWSKI, *Adv. Polym. Sci*, 1985, **68/69**, 91–135.
- 39 L. Long, S. Wang, M. Xiao and Y. Meng, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 10038–10069.
- 40 R. S. Velichkova and V. B. Gancheva, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1987, **25**, 2561–2568.
- 41 Y. Yamashita, Y. Kawakami and K. Kitano, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1977, **15**, 213–218.
- 42 T. A. Swetha, V. Ananthi, A. Bora, N. Sengottuvelan, K. Ponnuchamy, G. Muthusamy and A. Arun, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **234**, 123703.
- 43 M. Bartnikowski, T. R. Dargaville, S. Ivanovski and D. W. Hutmacher, *Prog Polym Sci*, 2019, **96**, 1–20.
- 44 K. Wang, Z. Sun, W. Guo, M. Chen, C. Zhu, J. Fei, Y. Liu, H. He, Y. Cao and X. Bao, *ChemSusChem*, DOI:10.1002/cssc.202301128.

.....
podpis wnioskodawcy