



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Fizycznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

**SYNTEZA ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH
POCHODZENIA NATURALNEGO SZCZEPIONYCH
Z POWIERZCHNI ORGANICZNYCH**

mgr inż. Angelika Macior

Promotor pracy:

prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz

Promotor pomocniczy:

dr. inż. Izabela Zaborniak

Rzeszów, 2024

"Nie można bowiem mieć nadziei na skierowanie świata ku lepszym drogom, o ile się jednostek nie skieruje ku lepszemu. W tym celu każdy z nas powinien pracować nad udoskonaleniem się własnym, jednocześnie zdając sobie sprawę ze swej, osobistej odpowiedzialności za całokształt tego, co się dzieje w świecie, i z tego, że obowiązkiem bezpośrednim każdego z nas jest dopomagać tym, którym możemy się stać najbardziej użyteczni."

— Maria Skłodowska-Curie

Ta praca nie mogłaby powstać bez pomocy i wsparcia wielu osób, którym w tym miejscu pragnę złożyć wyrazy mojej wdzięczności.

Serdecznie dziękuję mojemu **Promotorowi, prof. dr hab. inż. Pawłowi Chmielarzowi** za przyjęcie mnie do zespołu, promotorski trud, umożliwienie realizacji pracy badawczej, inspirację, opiekę merytoryczną oraz za ogromną życzliwość przez wszystkie lata współpracy.

Mojemu **Promotorowi pomocniczemu, dr inż. Izabeli Zaborniak** za poświęcony czas, liczne wskazówki naukowe, wszelką pomoc podczas realizacji badań i życzliwość w trakcie powstawania niemniejszej pracy doktorskiej.

Ponadto, swoje podziękowania kieruję w stronę **Profesora Abdirisaka Ahmeda Isse** (Univeristy of Padova), a także członków jego zespołu badawczego za ciepłe przyjęcie podczas stażu naukowego, przekazaną wiedzę oraz owocną współpracę.

Pragnę również podziękować **Koleżankom i Kolegom z zespołu badawczego Chmielarz Research Group** oraz **wszystkim Pracownikom Katedry Chemii Fizycznej** za przyjazną atmosferę pracy, cenną współpracę, trafne uwagi dotyczące badań oraz okazaną życzliwość.

Szczególne podziękowania składam moim **kochanym Rodzicom** za ich miłość, wsparcie, możliwość edukacji i cały trud, jaki włożyli w moje wychowanie, za naukę cierpliwości i pokory oraz **wspaniałej Siostrze**, która stale mnie mobilizuje i wspiera, na którą zawsze mogę liczyć.

Dziękuję również mojemu **Narzeczonemu** za wyrozumiałość i duże wsparcie podczas realizacji studiów doktoranckich, jak i w życiu prywatnym.

Dziękuję. Daliście mi siłę.

Spis treści

Wykaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe opisane w postaci rozprawy doktorskiej	8
Wykaz prac naukowych stanowiących dodatkowe osiągnięcia naukowe	9
Wykaz symboli i skrótów stosowanych w pracy doktorskiej	10
I. Wstęp	15
II. Część literaturowa.....	17
1. Skład chemiczny i budowa strukturalna drewna.....	17
1.1. Podstawowe komponenty ściany komórkowej drewna	17
1.2. Drewno drzew liściastych	21
1.3. Drewno drzew iglastych.....	22
1.4. Drewno drzew egzotycznych	22
2. Zmienność budowy oraz właściwości fizykomechanicznych i chemicznych drewna pod wpływem czynników biologicznych oraz fizycznych	23
3. Charakterystyka właściwości technicznych drewna jako materiału warsztatowego oraz konstrukcyjnego	25
4. Metody modyfikacji struktury drewna w celu ulepszenia właściwości użytkowych ..	26
5. Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją (RDRP).....	27
5.1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP).....	28
5.2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm ATRP)	29
6. Techniki ATRP stosowane do modyfikacji ligniny	31
7. Techniki ATRP stosowane do modyfikacji surowego drewna	31
III. Część doświadczalna.....	33
1. Materiały i aparatura	33
1.1. Wykaz odczynników stosowanych w pracach badawczych	33
1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	35
2. Metody pomiarowe	36
2.1. Chromatografia żelowa (GPC).....	36
2.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	36
2.3. Analiza dynamicznego rozpraszania światła (DLS)	36
2.4. Fourierowska spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FT-IR ATR)	37
2.5. Spektroskopia Ramana.....	37

2.6.	Spektroskopia w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego (UV-VIS)	37
2.7.	Spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS)	37
2.8.	Skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX)	38
2.9.	Woltamperometria cykliczna (CV) oraz elektroliza preparatywna	38
2.10.	Mikroskopia sił atomowych (AFM)	39
2.11.	Elipsometria	39
2.12.	Kąt zwilżania wodą	39
2.13.	Absorpcji wody, roztworu wodnego kwasu i soli	40
2.14.	Analiza właściwości przeciwbakteryjnych modyfikowanego drewna	40
2.15.	Minimalne stężenie hamujące/minimalne działanie bakteriobójcze (MIC/MBC)	41
2.16.	Analiza statystyczna	41
2.17.	Profilometr optyczny 3D	42
2.18.	Adsorpcja białek	42
2.19.	Wiązanie białka	43
2.20.	Mikroskopia fluorescencyjna	43
3.	Synteza polimerów rozgałęzionych o rdzeniu ligniny	43
3.1.	Synteza makroinicjatora ATRP o rdzeniu ligniny (KF-Br ₁₀)	43
3.2.	Polimeryzacji OEGMA ₅₀₀ z makroinicjatora KL-Br ₁₀ techniką metal-free ATRP	44
3.3.	Charakterystyka właściwości termoczułych polimerów o rdzeniu ligniny	44
3.4.	Uwalnianie kurkuminy z termoczułych miceli	44
4.	Szczepienie hydrofobowych szczotek polimerowych z powierzchni jodły	45
4.1.	Estryfikacja drewna	45
4.2.	Procedura szczepienia szczotek PnBA z drewna jodłowego techniką SI-SARA ATRP	46
5.	Szczepienie hydrofobowych i antybakteryjnych szczotek polimerowych z powierzchni jesionu	47
5.1.	Estryfikacja drewna	47
5.2.	Procedura szczepienia szczotek PMMA z drewna techniką Ag ⁰ SI-ARGET ATRP	47
5.3.	Procedura szczepienia szczotek PDMAEMA z drewna jesionowego techniką ARGET SI-ATRP	48

5.4.	Czwartorzędowanie polimerów liniowych zbudowanych z podjednostek DMAEMA oraz PDMAEMA przyłączonych do powierzchni drewna	49
6.	Szczepienie hydrofobowych i przeciwporostowych szczotek polimerowych z powierzchni różnorodnych typów drewna europejskiego oraz egzotycznego	49
6.1.	Estryfikacja drewna.....	49
6.2.	Procedura szczepienia szczotek POEGMA z drewna techniką SI-SARA ATRP	50
6.3.	Procedura szczepienia szczotek PnBA z drewna techniką SI-SARA ATRP..	50
6.4.	Procedura szczepienia szczotek PnBA techniką SI-SARA ATRP z drewna uprzednio sfunkcjonalizowanego szczotkami POEGMA.....	51
6.5.	Procedura szczepienia szczotek POEGMA, PnBA oraz POEGMA- <i>b</i> -PnBA z płytek krzemowych techniką SI-SARA ATRP.....	52
IV. Wyniki badań oraz dyskusja wyników		53
1.	Modyfikacja ligniny techniką metal-free ATRP.....	53
2.	Modyfikacja drewna technikami ATRP	59
3.	Właściwości kompozytów drewno-polimer	83
V. Podsumowanie i wnioski		92
VI. Literatura		94
VII. Streszczenie		114
VIII. Wykaz osiągnięć naukowych		117

Wykaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe opisane w postaci rozprawy doktorskiej

Wykaz artykułów naukowych należących do dorobku naukowego sporządzono w kolejności chronologicznej.

[D1] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡], Marleny Caceres Najarro, Joseph Iruthayaraj: „Lignin-based thermoresponsive macromolecules *via* vitamin-induced metal-free ATRP”, *Polymer* 2021, 219, 123537.

DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123537

Impact Factor₂₀₂₁: 4,4; Impact Factor_{5-letni}: 4,2; Liczba cytowań: 20

[D2] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡], Joanna Smenda, Karol Wolski: „Hydrophobic modification of fir wood surface *via* low ppm ATRP strategy”, *Polymer* 2021, 228, 123942.

DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123942

Impact Factor₂₀₂₁: 4,4; Impact Factor_{5-letni}: 4,2; Liczba cytowań: 9

[D3] **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz[‡], Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „A new protocol for ash wood modification: Synthesis of hydrophobic and antibacterial brushes from the wood surface”, *Molecules* 2022, 27, 890 (invited research article).

DOI: 10.3390/molecules27030890

Impact Factor₂₀₂₂ 4,6; Impact Factor_{5-letni}: 4,9; Liczba cytowań: 7

[D4] **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Karol Wolski, Kaja Spilarewicz, Joanna Raczkowska, Natalia Janiszewska, Kamil Awsiuk, Paweł Chmielarz[‡]: „Synthesis of hydrophobic and antifouling wood-polymer materials through SI-ATRP: Explore a versatile engineering pathway for the functionalization of diverse wood types”, *ACS Applied Polymer Materials*, w recenzji.

DOI: n/a[†]

Impact Factor₂₀₂₂: 5,0; Impact Factor_{5-letni}: 5,1; Liczba cytowań: n/a[†]

[‡]autor korespondencyjny

[†]nie dotyczy

Wykaz prac naukowych stanowiących dodatkowe osiągnięcia naukowe

- [P1] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡]: „Stimuli-responsive rifampicin-based macromolecules”, *Materials* 2020, 13, 3843 (invited research article).
DOI: 10.3390/ma13173843
Impact Factor₂₀₂₀: 3,6; Impact Factor_{5-letni}: 3,8; Liczba cytowań: 5
- [P2] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡]: „Smart, naturally-derived macromolecules for controlled drug release”, *Molecules* 2021, 26, 1918 (invited research article).
DOI: 10.3390/molecules26071918
Impact Factor₂₀₂₁: 4,9; Impact Factor_{5-letni}: 4,9; Liczba cytowań: 6
- [P3] Marco Fantin, Enrico Tognella, Andrea Antonello, Francesca Lorandi, Elia Calore, **Angelika Macior**, Christian Durante, Abdirisak A. Isse[‡]: „Effects of solvent and monomer on the kinetics of radical generation in atom transfer radical polymerization”, *ChemElectroChem* 2024, e202300662.
DOI: 10.1002/celec.202300662
Impact Factor₂₀₂₁: 4,0; Impact Factor_{5-letni}: 4,0; Liczba cytowań: 0

[‡] autor korespondencyjny

Wykaz symboli i skrótów stosowanych w pracy doktorskiej

3D – (*ang. three-dimensional*) trójwymiarowa przestrzeń/materiał

AFM – (*ang. atomic force microscopy*) mikroskopia sił atomowych

Ag⁰ – (*ang. metallic silver*) metaliczne srebro

Ag⁰ ARGET ATRP – (*ang. silver activators regeneration by electron transfer ATRP*) ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu stosując metaliczne srebro (Ag⁰) w roli czynnika redukującego

ARGET ATRP – (*ang. activators generated by electron transfer ATRP*) ATRP z generowaniem aktywatorów za pomocą przeniesienia elektronu

AgNP – (*ang. silver nanoparticles*) nanocząstki srebra

AGU – (*ang. anhydroglucose unit*) jednostka anhydroglukozy

AM – (*ang. acrylamide*) akryloamid

ARGET ATRP – (*ang. activators regenerated by electron transfer ATRP*) ATRP z regeneracją aktywatorów za pomocą przeniesienia elektronu

AsAc – (*ang. ascorbic acid*) kwas askorbinowy

ATRP – (*ang. atom transfer radical polymerization*) polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu

B₂ – (*ang. vitamin B₂/riboflavin*) witamina B₂/ ryboflawina

BHA – (*ang. 2-4-benzoyl-3-hydroxyphenyl acrylate*) akrylan 2-4-benzoilo-3-hydroksyfenylu

BPMA – (*ang. N-propyl-N,N-bis(4-methoxy-3,5-dimethylpyrid-2-ylmethyl)amine*) *N*-propylo-*N,N*-bis(4-metoksy-3,5-dimetylopiryd-2-ylometylo)amina

BriBBr – (*ang. 2-bromoisobutyryl bromide*) bromek 2-bromoizobutyrylu

BSA – (*ang. bovine serum albumin*) albumina surowicy bydlęcej

CDCl₃ – (*ang. deuterated chloroform*) chloroform deuterowany

CRP – (*ang. controlled radical polymerization*) kontrolowana polimeryzacja rodnikowa

Cu⁰ – (*ang. metallic copper*) metaliczna miedź

Cu⁰ SARA ATRP – (*ang. copper acting as an supplemental activator and reducing agent ATRP*) ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą stosując metaliczną miedź (Cu⁰) w roli czynnika redukującego

Cu^I/L – (*ang. activator*) kompleks aktywujący

X-Cu^{II}/L – (*ang. deactivator*) kompleks dezaktywujący

Cu^{II}Br₂ – (*ang. copper(II) bromide*) bromek miedzi (II)

CV – (*ang. cyclic voltammetry*) woltamperometria cykliczna

D – (*ang. dispersity*) dyspersyjność

DCM – (*ang. dichloromethane*) dichlorometan

DMAEMA – (*ang. (2-dimethylamino)ethyl methacrylate*) metakrylan 2-dimetyloaminoetylu

DMF – (*ang. N,N-dimethylformamide*) *N,N*-dimetyloformamid

DMSO – (*ang. dimethyl sulfoxide*) dimetylosulfotlenek

DNA – (*ang. deoxyribonucleic acid*) kwas deoksyrybonukleionowy

DP – (*ang. degree of polymerization*) stopień polimeryzacji

DP_{zat} – (*ang. theoretical degree of polymerization*) założony stopień polimeryzacji

eATRP – (*ang. electrochemically mediated ATRP*) elektrochemicznie kontrolowana ATRP

EBiB – (*ang. ethyl α -bromoisobutyrate*) α -bromoizomaślan etylu

EDX – (*ang. dispersive X-ray spectrometer*) spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

FOEMA – (*ang. poly(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate)*) poli(metakrylan 2-(perfluorooktylo)etylu)

foto-ATRP – (*ang. photoinduced ATRP*) fotoinicjowana ATRP

FT-IR ATR – (*ang. fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance*) fourierowska spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni

GMA – (*ang. glycidyl methacrylate*) metakrylan glicydylu

h – (*ang. thickness of polymer brushes determined by ellipsometry*) grubość warstwy szczotek polimerowych określona za pomocą pomiarów elipsometrycznych

HBMA – (*ang. 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl methacrylate*) metakrylan 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyli

h_{dry} – (*ang. thickness of polymer brushes under dry conditions*) grubość warstwy szczotek polimerowych mierzona techniką AFM w stanie suchym

ICAR ATRP – (*ang. initiators for continuous activator regeneration ATRP*) ATRP z zastosowaniem inicjatorów do ciągłej regeneracji aktywatorów

k_{akt} – (*ang. rate constant of activation*) stała szybkości aktywacji

K_{ATRP} – (*ang. ATRP equilibrium constant*) stała równowagi ATRP

k_{deakt} – (*ang. rate constant of deactivation*) stała szybkości dezaktywacji

KL-Br₁₀ – (*ang. Kraft lignin-based ATRP macroinitiator with ten initiation sites*) makroinicjator ATRP o strukturze ligniny z dziesięcioma miejscami inicjacji

k_p – (*ang. rate constant of propagation*) stała szybkości propagacji

k_p^{app} – (*ang. apparent rate constant of propagation*) pozorna stała szybkości propagacji

k_{red} – (*ang. reduction rate constant*) stała szybkości redukcji

k_t – (*ang. rate constant of termination*) stała szybkości terminacji

l – (*ang. length*) długość

LCST – (*ang. lower critical solution temperature*) dolna krytyczna temperatura rozpuszczania

low ppm ATRP – (*ang. low concentration of the catalytic complex ATRP*) ATRP ze zredukowanym stężeniem katalizatora do poziomu rzędu ppm, 10^{-6}

LR – (*ang. log reduction*) logarytmiczny wskaźnik redukcji

LZO – (*ang. volatile organic compounds; VOC*) lotne związki organiczne

M – (*ang. monomer*) monomer

[M]₀ – (*ang. initial monomer concentration*) początkowe stężenie monomeru

MBC – (*ang. minimum bactericidal concentrations*) minimalne działanie bakteriobójcze

Me₆TREN – (*ang. tris[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]amine*) tris[2-(dimetyloamino)etylo]amina

mechano-ATRP – (*ang. mechanically controlled atom transfer radical polymerization*) mechanicznie kontrolowana ATRP

MeCN – (*ang. acetonitrile*) acetonitryl

metal-free ATRP – (*ang. metal-free ATRP*) ATRP bez udziału kompleksu katalitycznego

MHA – (*ang. Mueller Hinton Agar*) agar Muellera-Hintona

MHB – (*ang. Mueller Hinton Broth*) bulion Muellera-Hintona

MIC – (*ang. minimum inhibitory concentrations*) minimalne stężenia hamujące

MMA – (*ang. methyl methacrylate*) metakrylan metylu

M_n – (*ang. number average molar mass*) liczbowo-średnia masa cząsteczkowa

M_{n,theo} – (*ang. theoretical average-number molecular weight*) teoretyczna liczbowo-średnia masa cząsteczkowa

MW – (*ang. molecular weight*) masa cząsteczkowa

M_w/M_n, MWD – (*ang. molecular weight distribution*) rozrzut mas cząsteczkowych

nBA – (*ang. n-butyl acrylate*) akrylan *n*-butylu

nBMA – (*ang. n-butyl methacrylate*) metakrylan *n*-butylu

n_D – (*ang. refractive index*) współczynnik załamania światła

NMP – (*ang. N-methyl-2-pyrrolidone*) *N*-metylo-2-pirolidon

NIPAM – (*ang. N-isopropylacrylamide*) *N*-izopropylakryloamid

NMP – (*ang. nitroxide-mediated polymerization*) polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi

OEGMA₃₀₀ – (*ang. poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylates, M_n = 300*) metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego, $M_n = 300$

OEGMA₅₀₀ – (*ang. poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylates, M_n = 500*) metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego, $M_n = 500$

p – (*ang. probability value*) wartość istotności statystycznej

PBS – (*ang. phosphate buffered saline*) sól fizjologiczna buforowana fosforanami

PDA – (*ang. polydopamine*) polidopamina

PDMAEMA – (*ang. poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)*) poli(metakrylan 2-dimetyloaminoetylu)

PEGDMA – (*ang. poly(ethylene glycol) dimethacrylate*) poli(dimetakrylan glikolu etylenowego)

PEGMA – (*ang. poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate*) poli(metakrylan eteru metylowego glikolu polietylenowego)

pH – (*ang. potential of hydrogen*) potencjał jonów wodorowych

PHEA – (*ang. poly(2-hydroxyethyl acrylate)*) poli(akrylan 2-hydroksyetylu)

PMDETA – (*ang. N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine*)
N,N,N',N'',N'''-pentametylodietylenotriamina

PMETAC – (*ang. poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride)*) chlorek poli[(2-metakryloksy)etylo]trimetyloamoniowy

PMMA – (*ang. poly(methyl methacrylate)*) poli(metakrylan metylu)

PnBA – (*ang. poly(n-butyl acrylate)*) poli(akrylan *n*-butylu)

PnBMA – (*ang. poly(n-butyl methacrylate)*) poli(metakrylan *n*-butylu)

PNIPAM – (*ang. poly(N-isopropylacrylamide)*) poli(*N*-izopropylakryloamid)

P_n-X – (*ang. initiator/polymer chain*) inicjator w postaci uspiętego łańcucha polimerowego zakończony atomem fluorowca

POEGA – (*ang. poly(oligo(ethylene glycol) acrylate)*) poli(akrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego)/poli(akrylan oligooksyetyleny)

POEGMA – (*ang. poly(oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)*) poli(metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego) /poli(metakrylan oligooksyetyleny)

POFPMA – (*ang. poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl methacrylate)*) poli(metakrylan 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylu)

ppm – (*ang. parts per milion*) liczba części na milion, 10⁻⁶

PR – (*ang. percentage of reduction*) wskaźnik procentowej redukcji

PSPAC – (*ang. poly(spiropyran acrylate)*) poli(akrylan spiropiranu)

PtBA – (*ang. poly(tert-butyl acrylate)*) poli(akrylan *tert*-butylu)

PY – (*ang. pyridine*) pirydyna

QPDMAEMA (*ang. quaternized poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate)*) czwartorzędowy poli(metakrylan 2-dimetyloaminoetylu)

R_a – (*ang. arithmetical mean roughness value*) średnia arytmetyczna odchylenia profilu chropowatości

RAFT – (*ang. reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) polimeryzacja rodnikowa z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha

RDRP – (*ang. reversible deactivation radical polymerization*) polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją

R_n^\bullet – (*ang. growing polymer chain*) propagujący rodnik

R_p – (*ang. rate of polymerization*) stała szybkość polimeryzacji

RP – (*ang. radical polymerization*) polimeryzacja rodnikowa

RX – (*ang. initiator*) inicjator w postaci halogenku alkilu

$[RX]_0$ – (*ang. initial initiator concentration*) początkowe stężenie inicjatora w układzie

R_z – (*ang. maximum height of the profile*) najwyższa wysokość profilu chropowatości

SARA ATRP – (*ang. supplemental activator and reducing agent ATRP*) ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą

SCE – (*ang. saturated calomel electrode*) nasycona elektroda kalomelowa

seATRP – (*ang. simplified electrochemically mediated ATRP*) uproszczona elektrochemicznie kontrolowana ATRP

SEM – (*ang. scanning electron microscopy*) skaningowa mikroskopia elektronowa

SF – (*ang. surviving fraction*) frakcja przeżywalności

SI-ATRP – (*ang. surface-initiated atom transfer radical polymerization*) powierzchniowo inicjowana ATRP

sono-ATRP – (*ang. ultrasound-mediated ATRP*) ATRP indukowana ultradźwiękami

St – (*ang. styrene*) styren

tBA – (*ang. tert-butyl acrylate*) akrylan tert-butyłu

TEMPO – (*ang. 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl*) 2,2,6,6-tetrametylopiperydynylo-1-oksyl

THF (*ang. tetrahydrofuran*) tetrahydrofuran

ToF-SIMS – (*ang. time-of-flight secondary ion mass spectrometry*) spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów

TPMA – (*ang. tris(2-pyridylmethyl)amine*) tris(2-pirydyłometylo)amina

UV – (*ang. ultraviolet radiation*) promieniowanie ultrafioletowe

UV-Vis – (*ang. Ultraviolet-Visible spectroscopy*) spektroskopia w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego

X – (*ang. halogen atom*) atom fluorowca

X^\bullet – (*ang. stable halogen radical*) stabilny rodnik atomu fluorowca

Θ – (*ang. contact angle*) kąt zwilżania

λ – (*ang. wavelength*) długość wiązki światła

σ – (*ang. grafting density*) gęstość szczepienia

I. Wstęp

Drewno jest jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów konstrukcyjnych ze względu na powszechność występowania, odnawialność surowca, wysoką elastyczność [1-3], niski współczynnik rozszerzalności cieplnej [3] i przewodności cieplnej [4, 5] oraz wysoki stosunek wytrzymałości mechanicznej w odniesieniu do jego ciężaru [1, 6]. Mając na uwadze zastosowanie drewna jako surowca w przemyśle chemicznym, w tym biorafinacji, gdzie odgrywa ważną rolę wśród naturalnych produktów polimerowych o niskim śladzie węglowym [7] oraz jest jednym z najważniejszych surowców organicznych obok węgla [8] i ropy naftowej [9], modyfikacja surowego drewna oraz jego komponentów stanowi istotny wkład w szeroko pojętej dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych. Głównym przedmiotem badań technologicznych jest określenie m.in. substancji wchodzących w skład chemiczny drewna [10] oraz analiza jego odporności na destruktywne działanie wywołane przez kontakt ze środkami chemicznymi [11], oddziaływaniami fizycznych [12] czy określenie wpływu biotycznych czynników rozkładowych [11, 13, 14].

Wychodząc naprzeciw powyższym zagadnieniom, jednym z problemów badawczych niniejszej rozprawy doktorskiej było wykorzystanie głównego produktu ubocznego przemysłu celulozowego, tj. ligniny oraz modyfikacja jej struktury polimerami, a następnie wskazanie zastosowania nowego materiału w innych gałęziach przemysłu. Ponadto w odpowiedzi na powszechne stosowanie drewna jako elementu konstrukcyjnego, podjęto badania nad modyfikacją surowego drewna w celu poprawy jego odporności na czynniki zewnętrzne wywołujące degradację wspomnianego materiału.

W rezultacie w ramach rozprawy doktorskiej, przeprowadzono badania nad szczepieniem związków wielkocząsteczkowych z powierzchni surowego drewna oraz elementów ściany budulcowej drewna, wykorzystując techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowaną ilością katalizatora (low ppm) lub bez jego udziału. Realizowane cele badawcze obejmowały kwestie zarówno teoretyczne, jak i praktyczne.

Pierwsza część pracy stanowi opracowanie teoretyczne nt. budowy strukturalnej i składu chemicznego komponentów ściany komórkowej drewna, zmienności budowy drewna, tzn. zmian właściwości fizyko-mechanicznych i chemicznych pod wpływem czynników fizycznych oraz biologicznych, jak również charakterystyki właściwości technicznych drewna. W tej części pracy omówiono również polimeryzację rodnikową z odwracalną dezaktywacją (RDRP), w tym metodę polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, jak również najnowsze doniesienia nt. technik ATRP charakteryzujących się niskim stężeniem katalizatora. Ponadto zaprezentowano techniki

ATRP wykorzystane do modyfikacji elementów ściany komórkowej drewna, tj. ligniny oraz różnorodnych gatunków surowego drewna (europejskich i egzotycznych).

W drugiej części dysertacji opisano prace badawcze dotyczące modyfikacji ligniny oraz surowego drewna za pomocą technik polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Do modyfikacji ligniny zastosowano substancje pochodzenia naturalnego w roli czynników kontrolujących syntezę szczotek polimerowych z jej rdzenia. Ponadto dokonano szczegółowej analizy mechanizmu i kinetyki ATRP w celu uzyskania optymalnych warunków syntez precyzyjnie zdefiniowanych rozgałęzionych polimerów szczepionych ze wspomnianej struktury ligniny. Uzyskane makrocząsteczki zostały poddane eksperymentom uwalniania substancji biologicznie czynnej z miceli monomolekularnych, potwierdzając termoczuły charakter uzyskanych produktów polimerowych [D1].

W dalszej części opisu prac eksperymentalnych zaprezentowano autorską metodologię modyfikacji surowego drewna. Wspominana procedura obejmowała funkcjonalizację różnych gatunków surowego drewna w wyniku estryfikacji obecnych w ich strukturze grup hydroksylowych do α -bromoestrów, wbudowując tym samym miejsca inicjacji ATRP. Opracowana koncepcja przewidywała również szczepienie łańcuchów polimerowych o różnorodnej charakterystyce z otrzymanych bromowanych struktur drewna. Na tym etapie podjęto badania nad otrzymaniem kompozytów drewno-polimer o charakterystyce hydrofobowej, przeciwbakteryjnej oraz przeciwporostowej. Przeprowadzono szczegółową analizę struktury chemicznej oraz właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych materiałów [D2, D3, D4].

II. Część literaturowa

1. Skład chemiczny i budowa strukturalna drewna

Szkielet ściany komórkowej drewna jest kluczowym czynnikiem decydującym o właściwościach mechanicznych materiału [15]. Ściana komórkowa drewna ma budowę warstwową i utworzona jest ze sztywnych włókien celulozy osadzonych w miękkiej matrycy składającej się z hemicelulozy i ligniny [16]. Skład lignino-celulozowy nadaje materiałom drzewnym wysoką biodegradowalność, jak również biokompatybilność [2] oraz zapewnia odpowiednią stabilność mechaniczną [17] i elastyczność [18].

Tkanki drzewa składają się głównie z wtórnych ścian komórkowych, które są znacznie grubsze i sztywniejsze niż ściany pierwotne oraz zawierają od 42 do 50% celulozy [15] i od 20 do 30% hemicelulozy. Ponadto sieć polisacharydów pokryta jest ligniną (od 20 do 35%), która zapewnia odpowiednią sztywność i wytrzymałość [19]. Celuloza pełni funkcję wzmocnienia w kompozytowej strukturze drewna, natomiast hemiceluloza jest środkiem wiążącym między ligniną a celulozą. Pomiędzy komórkami znajduje się warstwa substancji międzykomórkowych zwana blaszką środkową składająca się z polisacharydów pektynowych oraz ligniny, która spaja ze sobą sąsiednie komórki oraz zapobiega ich przesuwaniu [20, 21].

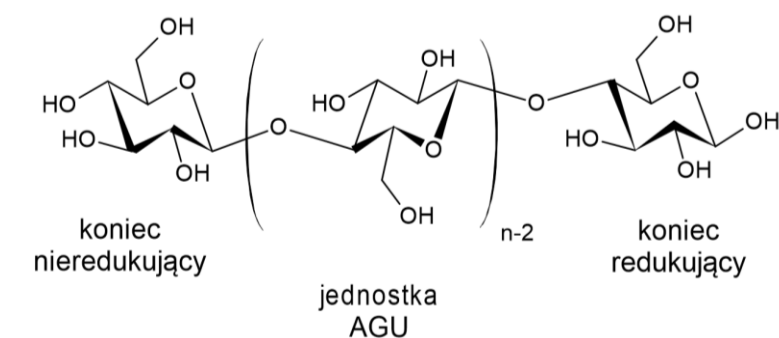
Ściana komórkowa roślin ze względu na swoją budowę posiada strukturę rozciągliwą, jak również stanowi jedną z barier przed infekującym wpływem patogenów, które mogą atakować roślinę [19, 20]. Dlatego początkowy pogląd, że ściana komórkowa roślin stanowi jedynie pasywną barierę ewoluował do koncepcji, która uznaje ją za dynamiczną strukturę regulującą i indukującą mechanizmy obronne poprzez uwalnianie związków przeciwdrobnoustrojowych, stymulowanych podczas degradacji ściany komórkowej [22].

1.1. Podstawowe komponenty ściany komórkowej drewna

Celuloza, poli(β -1,4-D-glukoza), należy do najczęściej występujący biopolimerów na Ziemi. Została po raz pierwszy wyizolowana i nazwana prawie dwa wieki temu przez Anselme Payen'a [23]. Celuloza zazwyczaj kojarzona jest z roślinami, a przede wszystkim z zasobami drzewnymi i włóknami bawełny. Otrzymywana jest również przez inne organizmy, m.in.: bakterie (*Acetobacter*, *Rhizobium* i *Agrobacterium*), niektóre grzyby i zwierzęta [23, 24]. Ponadto znajduje zastosowanie w produkcji biomateriałów i biopaliw lignocelulozowych stosowanych do celów energetycznych [19], jest również nieodzownym elementem przemysłu papierniczego, tekstylnego czy tworzyw sztucznych [25]. Przebieg procesu tworzenia się celulozy w roślinach

oraz cechy strukturalne mikrofibryli celulozy do dnia dzisiejszego nie są całkowicie wyjaśnione i pozostają przedmiotem ciągłych badań. Potwierdzono natomiast, że celuloza w roślinach jest biosyntezowana w błonie plazmatycznej przez kompleksy rozetowe [26, 27].

Celuloza, jest polisacharydem o budowie łańcuchowej, który rozkłada się w procesie hydrolizy do cukru prostego – D-glukozy [23, 28]. Jej struktura molekularna, jako polimeru węglowodanowego, składa się z podjednostek zamkniętego sześciocząłowego pierścienia D-glukozy (β -D-glukopiranoza), połączonych liniowo kowalencyjnymi wiązaniami β -1,4-glikozydowymi (**Rys. 1**). Celuloza ma strukturę płaskiej wstęgi, zwaną konformacją rektałną, w której każda kolejna cząsteczka glukozy odwrócona jest o 180° w stosunku do poprzedniej. Jednostkę powtarzalną stanowi celobioza [23]. Pierwotna ściana komórkowa roślin zbudowana jest z około 8 000 merów glukozy na łańcuch celulozy. Natomiast celuloza umiejscowiona we wtórnej ścianie drewna i materiałach o strukturze bawełny posiada od 10 000 do 15 000 podjednostek [24, 28].



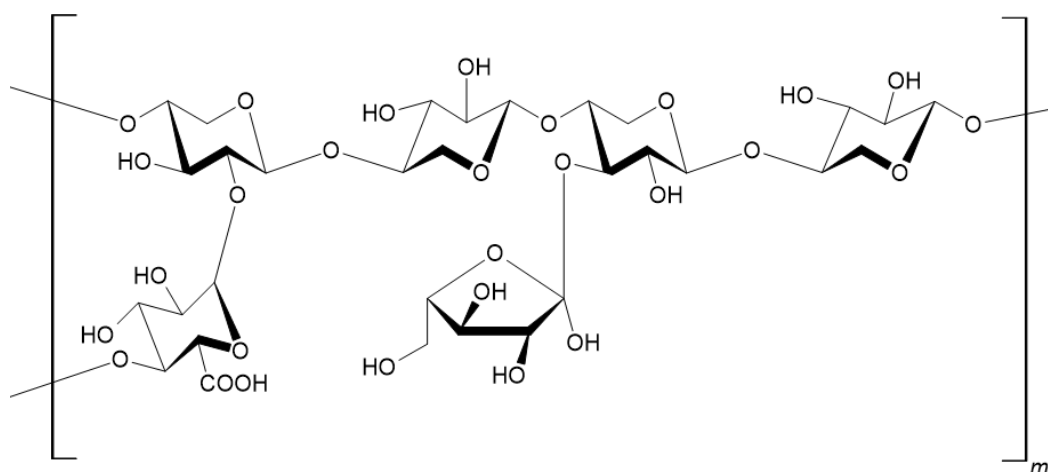
Rys. 1. Fragment budowy strukturalnej celulozy.

Celuloza wchodząca w skład pierwotnej ściany komórkowej jest półkrystalicznym polimerem z obszarami zarówno krystalicznymi, jak i mniej uporządkowanymi – parakrystalicznymi. Charakterystyka ta ma duży wpływ na właściwości mechaniczne materiału [29], ponieważ mikrofibryle celulozowe służą jako rusztowania dla innych polimerów ściany komórkowej, takich jak hemicelulozy i pektyny [27]. Domena krystaliczna tworzona jest przez równoległe ułożone łańcuchy celulozy, pomiędzy którymi tworzą się wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe występujące pomiędzy grupami hydroksylowym. Struktury krystaliczne celulozy są mniej dostępne dla substancji chemicznych, natomiast obszary amorficzne są łatwo penetrowane przez reagenty podczas reakcji chemicznych. Znane są cztery podstawowe odmiany polimorficzne celulozy: natywna celuloza I, oraz celuloza II, III, IV, które znacznie różnią się od natywnej pod względem atomowej struktury konformacyjnej. Celuloza II jest najbardziej stabilną strukturą o znaczeniu technicznym. Ponadto celuloza I występuje

w odmiennych formach krystalicznych α oraz β , spośród których stwierdzono, że pod względem termodynamicznym format $I\beta$ celulozy jest bardziej stabilny niż format $I\alpha$ [23, 30].

Kolejny element ściany budulcowej drewna – hemiceluloza – stanowi 1/3 wszystkich składników roślin i jest drugim najliczniej występującym heteropolimerem w przyrodzie [31]. Zawartość hemiceluloz w drewnie stanowi od 20 do 30% suchej masy. Termin hemiceluloza powstał w okresie, gdy mechanizm biosyntezy polisacharydów nie był jeszcze poprawnie opisany, dlatego klasyfikowano ją jako prepolimer w syntezie celulozy. W przeciwieństwie do celulozy, hemiceluloza jest identyfikowana jako struktura amorficzna, która charakteryzuje się niską zawartością powtarzających się podjednostek w łańcuchu, na poziomie od 100 do 200. Ponadto jest podatna na proces hydrolizy. Struktura hemicelulozy związana jest z powierzchnią mikrowłókien celulozy poprzez poprzeczne wiązania wodorowe, co zapobiega agregacji celulozy [20, 21].

Hemiceluloza w drewnie, w zależności od gatunku, reprezentowana jest przez liniowe i rozgałęzione heteropolimery zbudowane z kilku różnych monosacharydów, tj. pentozy (głównie: L-arabinoza, D-ksyloza, L-ramnoza), heksozy (D-glukoza, D-mannoza, D-galaktoza) oraz kwasów uronowych (D-glukuronowy, D-galakturonowy) [21, 28]. Podstawowymi polisacharydami należącym do hemiceluloz i występującymi w gatunkach drzew iglastych są mannany, natomiast drzewa liściaste zbudowane są głównie z ksylianów. Szkielet strukturalny ksylianów, które występują nie tylko w drzewach, ale również w biomase roślin zielnych, składa się z części centralnej ksylozy oraz odchodzących bocznych grup funkcyjnych zbudowanych z kwasu glukuronowego, arabinozy, ksylozy, galaktozy i glukozy (**Rys. 2**) [32].



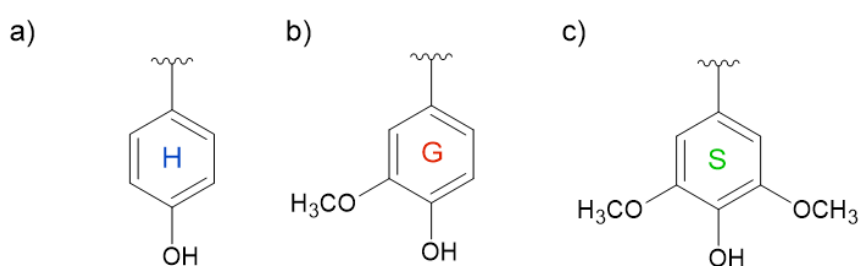
Rys. 2. Fragment budowy cząsteczkowej hemicelulozy.

W drewnie iglastym *o*-acetylogalaktozylglukomannany są najobficiej występującymi hemicelulozami i stanowią od 20 do 25% suchej masy drewna, natomiast zawartość

arabinoglukoronoksylianów waha się w granicach 7%. Głównym składnikiem, występującym od 15 do 30% w drewnie twardym, jest *o*-acetylo-4-*o*-metylo-glukurono- β -D-ksylan, natomiast mannany występują już w niewielkich ilościach, zazwyczaj poniżej < 5% [21].

Lignina uważana jest za jeden z najbardziej rozpowszechnionych typów biomasy występujących w przyrodzie, a na całym świecie zakłady celulozowo-papiernicze produkują od 50 do 70 mln ton ligniny rocznie [33]. W rzeczywistości najwyższą zawartość ligniny stwierdza się w drewnie iglastym, następnie w drewnie twardym, a najniższą w trawach, gdzie waha się od 10 do 30% wagowo w suchej biomase [34]. W swojej natywnej postaci lignina stanowi strukturalny polimer związków heterogenicznych, składających się z jednostek fenylopropanowych [35]. Głównie występuje we wtórnej ścianie komórkowej (stanowi około 70% udziału ligniny), ale obecna jest również w znacznym stężeniu w blaszce środkowej i ścianie pierwotnej. Ze względu na swoją aromatyczną i usieciowaną strukturę, lignina odpowiada za usztywnienie ścian komórkowych w drewnie oraz działa jako substancja wiążąca w blaszce środkowej, spajając ściany pierwotne sąsiednich komórek. To jednocześnie wpływa na zwiększenie odporności na ściskanie. W naturze polimer ligninowy tworzy wiązania eterowe lub estrowe z hemicelulozą, która jest również związana z celulozą tworząc złożony, naturalny polimer lignocelulozowy [36].

Podsumowując budowę strukturalną ligniny, przyjmuje się, że jest złożonym i nierozpuszczalnym w wodzie polimerem aromatycznym zbudowanym z trzech jednostek strukturalnych związków fenolowych: *p*-hydroksyfenylowej (H), gwajakolowej (G) i syringinowej (S) (**Rys. 3**) [37].



Rys. 3. Jednostki strukturalne ligniny: **a)** reszta *p*-hydroksyfenylowa, **b)** reszta gwajakolowa i **c)** reszta syringinowa [36].

Każda z trzech jednostek pochodzi odpowiednio z monolignoli, zwanych inaczej jednostkami fenylopropanowymi: alkoholu *p*-kumarylowego, alkoholu koniferylowego i alkoholu sinapylowego, o różnej liczbie grup metoksyowych (od zera do dwóch) przyłączonych do pierścienia aromatycznego [34, 35].

Niewątpliwie podstawowym czynnikiem decydującym o składzie ligniny, a zwłaszcza o zawartości opisanych powyżej jednostek strukturalnych, jest źródło pochodzenia biomasy. Lignina pochodząca z drewna iglastego składa się od 90 do 95% z jednostek typu G, natomiast ta pochodzenia liściastego wykazuje znacznie mniejszy udział wspomnianych jednostek G (blisko 25-50%), a większą zawartość jednostek S (50-75%). Reszty jednostek H stanowią niewielki udział procentowy zarówno w drewnie iglastym, jak i liściastym [33]. Ponadto stwierdzono, że metoda separacji ligniny z biomasy wpływa na zmiany jej struktury pod względem ułożenia poszczególnych jednostek strukturalnych [38]. Obecnie lignina techniczna produkowana jest na skalę przemysłową w czterech głównych procesach: siarczanowym, siarczynowym, sodowym i organicznym. W zależności od przemysłowych procesów izolowania ligniny wyróżnia się kilka odmian technicznych ligniny, m.in. lignina typu *Kraft*, ligninosulfoniany, lignina sodowa i lignina typu *Organosolv*, a te z kolei można podzielić na zawierające siarkę oraz bezsiarkowe [35, 37].

1.2. Drewno drzew liściastych

Drewno drzew liściastych (botanicznie klasyfikowane jako dwuliścienne okrytozalążkowe) [39] ma złożoną strukturę, składającą się z tkanki włóknistej w ilości od 35 do 70%, co zapewnia rusztowanie strukturalne, oraz z wyspecjalizowanych podjednostek zwanych naczyniami w ilości od 6 do 55%. Naczynia transportują soki w górę poprzez powiększone komórki o cienkich ścianach i dużych przestrzeniach porów. W skład drewna liściastego wchodzi również tkanka mięksiszowa, która gromadzi substancje odżywcze, w tym cukry, i stanowi od 10 do 30% masy drewna [40]. Zarówno włókna, jak i naczynia wywodzą się z cewek prymitywnych roślin, które w roślinach wyższych ewoluowały do bardziej specyficznych. Różnicowanie włókien w „twardym drewnie” i łyku jest indukowane przez hormon roślinny, m.in. giberelinę, w obecności auksyny. Wzdłuż osi łodygi, naczynia są wąskie i gęsto rozmieszczone w pobliżu młodych liści, które wytwarzają auksynę, podczas gdy niskie stężenia hormonu (w kierunku korzeni) redukują ich gęstość oraz wpływają na stopniowe zwiększenie średnic elementów sitowych łyka [41]. U roślin okrytonasiennych główne tkanki przewodzące to naczynia w ksylemie i rurki sitowe w łyku, które powstają podczas wtórnego wzrostu z tej samej linii początkowych komórek macierzystych prokambium [42]. Ksylem transportuje wodę i składniki mineralne, a łyko fotoasymilaty i cząsteczki sygnałowe. Organizacja przestrzenna oraz ilość komórek ksylemu, łyka i kambium są charakterystyczne dla każdej tkanki w obrębie danego gatunku [42].

1.3. Drewno drzew iglastych

Budowa anatomiczna drzewiastych roślin nagonasiennych jest stosunkowo prosta. Wspomniane rośliny składają się w większości z komórek cewek (tracheida) wczesnego i późnego drewna (od 85 do 95%) oraz tkanki mięksiszowej (od 5 do 12%). Cewki jednocześnie zapewniają transport wody oraz są wsparciem mechanicznym [40]. Budowa strukturalna drzew iglastych sprzyja przetrwaniu na wysokich i zimnych zboczach gór. Zjawisko to związane jest z mniejszą ilością zatorów powstających podczas mechanicznych uszkodzeń drzew w wyniku czynników zewnętrznych. Naczynia drzew okrytonasiennych są szerokie (o średnicy do 500 μm), zatem efektywne w transporcie składników, jednakże ich rozmiar czyni je wrażliwymi na czynniki zewnętrzne [41]. Ponadto drewno drzew iglastych charakteryzuje się zmiennym stopniem zamknięcia oraz kształtem struktur porów (przelotowe, ślepe i zamknięte) występujących w twardzieli, drewnie pośrednim oraz bieli. Twardziel składa się z martwych komórek i posiada dużą ilość ekstraktów, co skutkuje zredukowaną przepuszczalnością gazów, a także sprawia trudności w suszeniu oraz impregnacji [43].

1.4. Drewno drzew egzotycznych

Drzewa egzotyczne to długowieczni przedstawiciele roślin naczyniowych, które przystosowały się do wzrostu w różnych środowiskach – od pustyń po lasy deszczowe, od regionów arktycznych po tropiki. Porównawcze badania budowy anatomicznej ujawniają podobieństwa układu naczyniowego u roślin rosnących w siedliskach ekstremalnych z roślinami rosnącymi w środowiskach sprzyjających wzrostowi. Krzewy pustynne, arktyczne i alpejskie wykazują duże zagęszczenie bardzo wąskich naczyń. Takie systemy naczyniowe są typowe dla siedlisk ekstremalnych i uważane są za adaptacyjne mechanizmy zabezpieczające przed suszą i zamarzaniem. Natomiast drzewa rosnące w strefie tropikalnej oraz w lasach deszczowych mają u podstawy pnia naczynia o szerokiej średnicy, które nie są gęsto rozmieszczone. Taki rozkład tkanek przewodzących zapewnia maksymalną wydajność przewodzenia wody wraz z solami mineralnymi [41].

2. Zmienność budowy oraz właściwości fizykomechanicznych i chemicznych drewna pod wpływem czynników biologicznych oraz fizycznych

Niszczenie głównych elementów konstrukcyjnych utworzonych z drewna pod wpływem warunków atmosferycznych powoduje negatywny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne całej konstrukcji. Rozkład drewna zachodzi wskutek różnorodnych procesów, m.in. przez fragmentację, wietrzenie oraz degradację do materiału organicznego. Typ rozkładu drewna wpływa na jego budowę oraz wygląd, a także jest ściśle związany z chemią drewna. Fragmentacja to fizyczne rozbijanie drewna przez czynniki biotyczne lub abiotyczne, w tym wiatr, bezkręgowce oraz wodę [44, 45]. Natomiast wietrzenie to powszechny termin opisujący abiotyczną degradację drewna, która przebiega w przypadku bezpośredniej ekspozycji na działanie promieni słonecznych, deszczu, wiatru, naprzemiennego zamrażania i rozmrażania oraz wahań temperatury czy zanieczyszczeń atmosferycznych (np. kwaśnych deszczy, ozonu, tlenków azotu i dwutlenku siarki) [46]. Degradacja powoduje zmianę koloru powierzchni drewna, utratę połysku, wyższą chropowatość i matowienie [44]. Dodatkowo pęcznienie i skurcz, wynikające ze zmiany wilgotności drewna mogą spowodować odkształcenia, które w efekcie prowadzą do powstawiania licznych pęknięć wzdłuż włókien, a to może wpływać na utratę właściwości mechanicznych i fizycznych drewna. Wspomniane pęknięcia mogą narażać drewno na działanie czynników biologicznych, takich jak niektóre gatunki grzybów, pleśń, bakterie, algi, porosty czy drążące owady drzewne, przykładowo termyty. Czynniki te zwykle redukują gęstość lub konsystencję drewna, tym samym wpływają na jego właściwości mechaniczne, poprzez obniżenie nośności [47, 48].

Rozkład celulozy istotnie obniża wytrzymałość elementów konstrukcyjnych ścian komórkowych drewna, gdyż w efekcie drewno wraz z uszkodzeniem macierzy staje się bardziej kruche [49]. Proces degradacji celulozy w drewnie w dużej mierze jest spowodowany przez grzyby *Basidiomycota* i *Ascomycota*, odpowiedzialne za powstawanie produktów dekompozycji [50]. Ponadto do najczęściej atakowanych i rozkładanych przez grzyby składników drewna należy hemiceluloza, która jest najbardziej podatna na większość procesów rozkładu, zarówno biotycznych, jak i abiotycznych [49, 51].

Lignina jako heteropolimer ze względu na występującą różnorodność w układzie wiązań pomiędzy trzema odmianami jednostek fenylopropanu jest niezwykle odporna na rozkład przez mikroorganizmy i grzyby oraz hydrolizę, pozostaje jednak podatna na działanie czynników utleniających [51, 52]. Depolimeryzację ligniny przeprowadzają jedynie grzyby prowadzące do białego produktu dekompozycji (*Basidiomycota*) i niektóre bakterie w obecności peroksydaz i lakaz [53]. Wśród elementów składowych drewna, lignina jest najbardziej narażona na wczesne

skutki fotodegradacji wywoływane światłem słonecznymi. Fotorozkład prowadzi nie tylko do odbarwień drewna, ale również do fizycznej degradacji powierzchni, gdyż powoduje rozluźnienie jego włókien, co spowodowane jest rozpadem ligniny na produkty rozpuszczalne w wodzie (ostatecznie prowadzi to do powstania chromoforowych grup funkcyjnych), ubytkiem masy i obniżeniem stopnia polimeryzacji celulozy [44, 54, 55].

W wyniku chemicznego rozkładu ligniny barwa drewna na ogół zmienia się na żółtą lub brązową. Zmiana barwy może również wynikać z obecności licznie występujących ekstraktów drzewnych [56]. Chociaż związki te stanowią zaledwie kilka procent całkowitej masy drewna, mają istotny wpływ na niektóre jego właściwości [57]. Drewno ciemne, bogate w substancje ekstrakcyjne, we wczesnych stadiach procesu starzenia w wyniku fotoreakcji, wykazuje tendencję do wybielania, a jasne przeważnie ciemnieje [56, 57]. Wyplukiwanie substancji ekstrakcyjnych jest szczególnie ważne w przypadku gatunków drewna o ich wysokiej zawartości, takich jak dąb. Na fotoprzebarwienia drewna drzew liściastych wpływa głównie występowanie terpenów, terpenoidów, fenoli, lignanów, garbników i flawonoidów. Z tego względu niezbędna jest odpowiednia impregnacja jego powierzchni z wykorzystaniem środków konserwujących i modyfikujących, które mogą znacząco wpływać na zachowanie pierwotnych właściwości oraz naturalnego wyglądu drewna [44, 56, 57].

Czynniki fizyczne, takie jak zmiana temperatury czy wilgotności, również mają istotny wpływ na procesy niszczenia drewna. W wyniku wysychania, drewno ulega kurczeniu, co powoduje zmiany długości włókien, kąta mikrowłókien oraz średnicy naczyń [58]. Nadmierne nasiąkanie wodą powoduje zarówno pęcznienie, jak i skurcz drewna, co również znacznie ogranicza jego wykorzystanie. W procesie wchłaniania wilgoci, mikrofibryle celulozowe powstrzymują pęcznienie, powodując minimalne odkształcenia [48]. Jednakże, jeżeli wilgotność spada poniżej punktu nasycenia włókien (zakres 25-30% wilgotności), drewno zaczyna się kurczyć i zmieniać swoje fizyczne i mechaniczne właściwości. Gatunki drewna o gęstszej strukturze zazwyczaj wykazują większy skurcz przy danej zmianie wilgotności. W związku z tym gatunki drewna liściastego ulegają większym skurczom niż gatunki drewna iglastego. Skurcz może się również różnić między wczesnym drewnem (mniej gęstym), a późnym (bardziej gęstym) [59].

3. Charakterystyka właściwości technicznych drewna jako materiału warsztatowego oraz konstrukcyjnego

Drewno należy do najstarszych i najpopularniejszych materiałów konstrukcyjnych ze względu na duży stosunek wytrzymałości mechanicznej do masy własnej, wysoką termoizolacyjność, niską przewodność elektryczną i akustyczną oraz walory dekoracyjne. Ponadto jest ważnym materiałem budowlanym, wykorzystywanym do różnego rodzaju konstrukcji w budynkach, począwszy od belek i ram, przegród izolacyjnych, okien, ościeżnic, po materiały ściennie, podłogowe oraz meble [60, 61]. W sektorze budowlanym często używane są również szeroko dostępne materiały drewnopochodne, takie jak sklejka, płyta pilśniowa oraz wiórowa. Ponadto parametry jakościowe drewna stosowanego do produkcji przemysłowej, określane są poprzez ocenę barwy [62], połysku [63], zmienności usłojeń [64], zapachu [65], przewodności cieplnej [66], wilgotności, gęstości i skurczu, punktu nasycenia włókien (nasiąkliwości) [67], modułu sprężystości [68], czy równoległą ocenę chropowatości i wytrzymałość na ścieranie wynikającą z tarcia [63]. Materiał drzewny, podobnie jak wszystkie inne materiały konstrukcyjne często poddawany jest bezpośrednim kombinacjom naprężeń wynikających ze zmian temperatury, wilgotności oraz obciążeń mechanicznych. Do oceny poddaje się również zmienność jego cech anatomicznych (od rdzenia do kambium), poprzez określenie szerokości słoików i proporcji drewna późnego, różnic w grubości ścian komórkowych, kąta mikrowłókien oraz długości włókien [69].

Drewno oraz materiały drewnopochodne ze względu na właściwości estetyczne są powszechnie stosowane do wykończenia wnętrz, jak również do kontrolowania oraz łagodzenia wahań wilgotności w pomieszczeniach bez nakładu dodatkowych kosztów energii. Za efekt buforowania wilgoci przez drewno odpowiadają standardowe jego właściwości, takie jak gęstość, porowatość i przepuszczalność pary wodnej oraz właściwości sorpcyjne [70]. Niemniej jednak, pochłanianie wilgoci, jak również chropowatość różnych powierzchni podłóg drewnianych ma istotny wpływ na współczynnik tarcia. Wzrost zawartości wilgoci zwiększa współczynniki tarcia aż do momentu nasycenia włókien [71]. Dodatkowo drewno ze względu na porowatą strukturę wykazuje właściwości dźwiękochłonne oraz charakteryzuje się wysoką izolacyjnością termiczną [66]. Ponadto istnieje także silna korelacja pomiędzy jakością powierzchni drewna określaną przez zmianę koloru, połysku i chropowatości, a jego właściwościami mechanicznymi [54, 56]. Zmiana koloru jest jedną z ważnych cech drewna, ponieważ jest ściśle związane ze zmianami temperatury i ekspozycją na promieniowanie słoneczne. Drewno dobrze absorbuje światło za sprawą obecności kilku chromoforów, np. fenolowych grup hydroksylowych, szkieletu aromatycznego, wiązań podwójnych i grup

karbonylowych. Parametry barwy można oszacować ilościowo i wykorzystać jako prognozę do oceny wytrzymałości drewna, ponieważ po początkowej zmianie koloru następuje utrata połysku, następnie pojawienie się szorstkość i spękanie powierzchni [72].

4. Metody modyfikacji struktury drewna w celu ulepszenia właściwości użytkowych

W celu wydłużenia okresu użytkowania i poprawienia właściwości drewna stosuje się różnego rodzaju modyfikacje czynnikami chemicznymi, mechanicznymi, fizycznymi lub biologicznymi. W ostatnich latach opracowano kilka istotnych metod modyfikacji i funkcjonalizacji materiału drzewnego. Jednym z rozwiązań jest wykorzystanie nano- i mikrostruktury drewna jako matrycy biologicznej z porami wielkości mikrometrów do wytwarzania hierarchicznie ustrukturyzowanych struktur ceramicznych o właściwościach anizotropowych. Piroliza drewna daje anizotropowy materiał węglowy, w którym zachowana jest natywna struktura tkanki drzewnej w skali rzędu mikrometra. Najczęściej stosowanym szablonem do replikacji w skali mikrometrycznej jest drewno iglaste, ze względu na dość jednorodną kierunkową strukturę komórkową w powstałej strukturze węglowej [39, 73]. Substancje chemiczne stosowane w głównej mierze do modyfikacji drewna to formaldehyd, epoksydy, kwas karboksylowy, laktony, chlorki kwasowe, izocyjaniany, chloryn sodu, kwas octowy i nityle. Niemniej jednak, ze względu na negatywny wpływ lotnych związków organicznych (LZO) na środowisko, ogranicza się stosowanie wskazanych odczynników chemicznych do konserwacji drewna. Dlatego kluczowe znaczenie ma opracowanie mniej szkodliwych, tzn. przyjaznych dla środowiska związków chemicznych pokrywających powierzchnię drewna [74].

Kolejny kierunek prac badawczo-rozwojowych obejmuje modyfikację ściany komórkowej drewna z wykorzystaniem nieorganicznych związków krzemu [75] lub polimerów [76]. Do tej pory przeprowadzono już próby konserwacji drewna sosny [77-79], jodły [80] i świerka [81] z wykorzystaniem formaldehydu [78], metakrylanu glicydu (GMA), metakrylanu 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyli (HBMA) [79] i styrenu (St) [77, 80, 81]. W rezultacie zmodyfikowany materiał drzewny charakteryzował się zredukowaną szybkością dyfuzji i absorpcji wody [77-79, 81] oraz wyższą stabilnością termiczną [80]. Niemniej jednak modyfikacje drewna z wykorzystaniem polimerów ukierunkowane były głównie na uzyskiwanie materiałów kompozytowych, takich jak membrany o wysokiej aktywności antybakteryjnej (drewno balsowe z osadzaną polidopaminą (PDA) i nanocząstkami srebra (AgNP) [82]), czy materiał o właściwościach samoczyszczących (drewno topoli nasączone żywicą akrylową [83]). Innym przykładem jest termoreaktywny hydrożelowy kompozyt z drewna lipowego i poli(*N*-

izopropylakryloamidu) (PNIPAM), charakteryzujący się wysoką wytrzymałością mechaniczną i zdolnością odkształceń pod wpływem zmiany temperatury (złożonych samodeformacji) [84]. Bardzo atrakcyjna jest również produkcja drewna optycznie przezroczystego poprzez delignifikację i impregnację polimerami. W tym kontekście zmodyfikowano już drewno topoli poli(metakrylanem metylu) (PMMA), uzyskując materiał o wspomnianych właściwościach [85, 86].

5. Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją (RDRP)

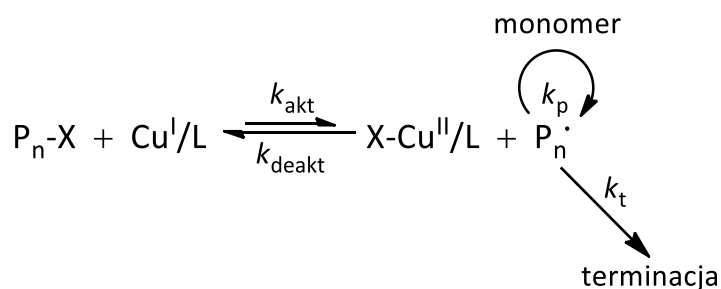
Jednym z głównych osiągnięć w dziedzinie chemii polimerów było niewątpliwie opracowanie koncepcji kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP), nazywanej od roku 2010 – według zaleceń IUPAC – polimeryzacją rodnikową z odwracalną dezaktywacją (RDRP). Techniki RDRP zapewniają precyzyjną kontrolę nad architekturą powstającego polimeru, tj. składem, topologią, funkcyjnością końca łańcucha polimerowego oraz umożliwiają modulowanie masą cząsteczkową (MW), a uzyskane materiały charakteryzują się wąskim rozkładem mas cząsteczkowych (MWD) [87, 88]. Do najważniejszych wariantów technik RDRP należy: polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP), polimeryzacja rodnikowa modyfikowana trwałymi rodnikami nitroksylowymi (NMP) oraz polimeryzacja rodnikowa z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) [87, 88].

Do grupy metod RDRP zaliczana jest polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, która ze względu na duże możliwości optymalizacji układu reakcyjnego stanowi jedną z najważniejszych technik w syntezie polimerów z zachowaną funkcyjnością reaktywnych grup końcowych [89]. Istotą techniki ATRP jest jednoczesny wzrost wszystkich łańcuchów polimerowych poprzez odwracalną dezaktywację centrów aktywnych pomiędzy aktywnymi łańcuchami zakończonymi rodnikami i formami uśpionymi (nieaktywnymi) [90]. W rezultacie makrocząsteczki obecne w układzie biorą udział w procesie wzrostu łańcucha polimerowego, z tym że w danym momencie w syntezie uczestniczą tylko indywiduala istniejące w postaci aktywnej. Powoduje to obniżenie „chwilowego” stężenia makrorodników, a to z kolei znacznie ogranicza udział reakcji zakończenia łańcucha, umożliwiając tym samym syntezę związków wielkocząsteczkowych o ściśle zdefiniowanej strukturze [88, 91, 92]. W związku z powyższym możliwe jest prowadzenie syntez w różnorodnych układach reakcyjnych, takich jak środowisko wodne [93, 94], wodno-alkoholowe [95], w układach dyspersyjnych [96], w tym w miniemulsji [97], czy ekstraktach owocowych, np. z cytryny [98] oraz w szerokim zakresie rozpuszczalników organicznych [99], a także w masie [100]. Interesującym pomysłem było m.in. opracowanie koncepcji syntezy związków

wielkocząsteczkowych w atmosferze powietrza [101]. Z tego też względu materiały polimerowe otrzymywane z wykorzystaniem omawianych metod znalazły już zastosowanie, m.in. jako folie opakowaniowe, farby, środki dyspergujące, elektrolity, modyfikatory właściwości reologicznych oraz powierzchniowych, czy jako materiały konstrukcyjne [102], jak również w mikroelektronice oraz nanomedycynie [87, 88].

5.1. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP)

Koncepcja ATRP oparta jest na założeniu dynamicznej równowagi, która powinna ustalić się pomiędzy propagującymi rodnikami a polimerami w formie nieaktywnej zakończonych atomami fluorowca (P_n-X) zapewnia kontrolę nad procesem. Mechanizm ATRP można przedstawić poniższym schematem (**Rys. 4**), w którym X oznacza atom fluorowca, L – ligand, P_n^\bullet – rosnący łańcuch polimeru, X^\bullet – stabilny rodnik atomu fluorowca, P_n-X – inicjator, Cu^I/L – kompleks aktywujący, $X-Cu^{II}/L$ – kompleks dezaktywujący, M – monomer, k_{akt} – stałą szybkości aktywacji, k_{deakt} – stałą szybkości dezaktywacji, k_p – stałą szybkości propagacji, a k_t – stałą szybkości terminacji [92, 96, 103].

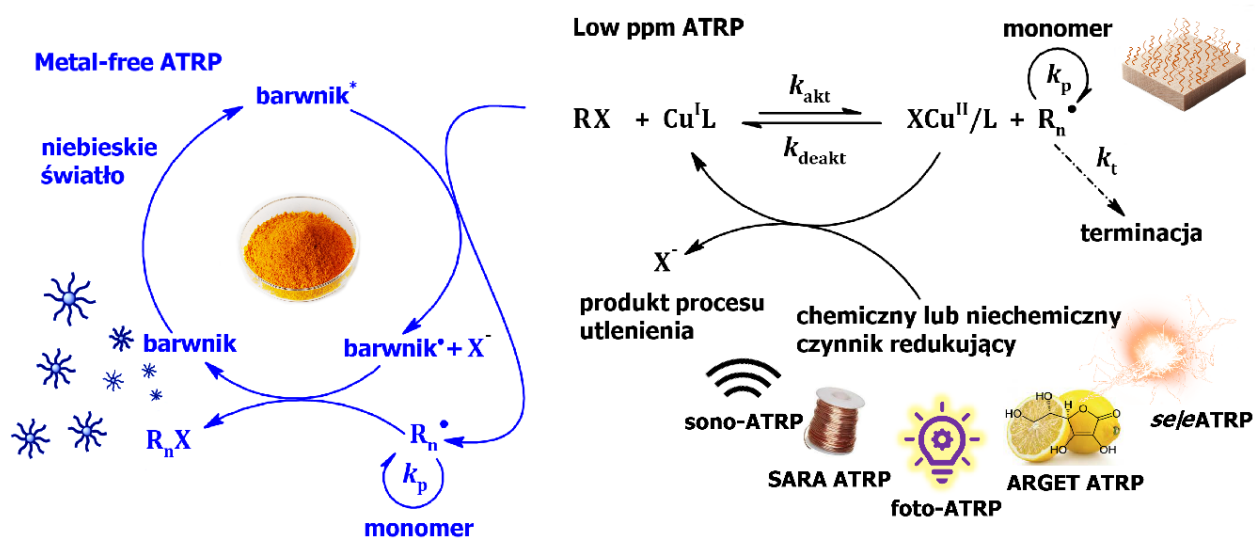


Rys. 4. Mechanizm klasycznej koncepcji polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP).

W tym przypadku kompleks katalityczny na niższym stopniu utlenienia (aktywator, Cu^I/L) reaguje z inicjatorem (P_n-X) generując propagujące rodniki (P_n^\bullet) ze stałą szybkości aktywacji (k_{akt}), równocześnie utleniając się do postaci zdezaktywowanej (dezaktywator, $X-Cu^{II}/L$). Powstające rodniki mogą ulegać propagacji przyłączając monomer (M), ze stałą szybkości propagacji (k_p) i szybkiej dezaktywacji (ze stałą szybkości dezaktywacji (k_{deakt})) w reakcji z $X-Cu^{II}/L$ z utworzeniem aktywatora oraz powstawaniem wydłużonego już łańcucha polimeru, zakończonego fluorowcem (P_n-X). Obie formy centrów polimeryzacji, zarówno nieaktywna, jak i aktywna istnieją w stanie dynamicznej równowagi opisanej przez stałą równowagi $K_{ATRP} = k_{akt}/k_{deakt}$. Ostatni etap omawianego procesu – zakańczanie łańcucha polimerowego zachodzi ze stałą szybkości terminacji (k_t) [89, 92, 96].

5.2. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm ATRP)

Klasyczna metoda ATRP wymaga konieczności stosowania wysokiego stężenia katalizatora (rzędu ponad 10 000 ppm), który jest wrażliwy na działanie powietrza i utleniaczy [96, 104]. Z tego też względu w ciągu dwóch ostatnich dekad opracowano szereg technik ATRP, które zapewniają kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji przy jak najniższym stężeniu kompleksu katalitycznego (low ppm ATRP) [96, 98, 104-106]. W grupie omawianych metod stosuje się odpowiedni chemiczny czynnik redukujący lub czynnik zewnętrzny niezbędny do zredukowania kompleksu $X-Cu^{II}/L$ i utworzenia aktywnej postaci Cu^I/L , co umożliwia rozpoczęcie polimeryzacji [107]. Najnowsze badania w tematyce kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu dotyczą techniki inicjowanej światłem zarówno ultrafioletowym, jak i widzialnym, w której wyeliminowano kompleks metalu przejściowego poprzez zastosowanie fotoinicjatora (metal-free ATRP) [108-110] (Rys. 5).



Rys. 5. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu z obniżonym stężeniem katalizatora (low ppm ATRP) oraz z fotokatalizatorem organicznym (metal-free ATRP).

Metody ze zredukowanym stężeniem katalizatora dzielą się na techniki ATRP z regeneracją aktywatora czynnikami chemicznymi, w tym:

- AGET ATRP – aktywatory są generowane w wyniku przeniesienia elektronu z dodatkowo wprowadzonego czynnika redukującego np. 2-etyloheksanian cyny(II) ($Sn[Oct]_2$) [111];
- ICAR ATRP – do ciągłej regeneracji aktywatora stosowany jest inicjator rodnikowy, przykładowo azobis(izobutyronitryl) (AIBN) [112];

- ARGET ATRP – aktywatory regenerowane są w wyniku przeniesienia elektronu z dodatkowo wprowadzonego czynnika redukującego np. metalicznego srebra (Ag^0) [113], cukrów [94], kwasu askorbinowego (AsAc) [114], hydrazyny [115], monomerów [116] i ligandów [117];
- SARA ATRP – regeneracja aktywatora następuje w wyniku przeniesienia elektronu i aktywacji pomocniczej, w tym przypadku rolę czynnika redukującego i pomocniczego aktywatora pełni metal na zerowym stopniu utlenienia (Fe^0 , Cu^0) [89, 118, 119];

oraz z regeneracją kompleksu katalitycznego za sprawą czynników niechemicznych, wśród których wyróżniamy techniki:

- *se/e*ATRP – za regenerację aktywatora odpowiada zastosowanie odpowiedniego natężenia prądu lub potencjału elektrochemicznego [120-122];
- sono-ATRP – ultradźwięki generują kawitację w mieszaninie reakcyjnej, co prowadzi do powstania skoncentrowanych stref rodników hydroksylowych, które uczestniczą w regeneracji aktywatorów [123, 124];
- foto-ATRP – kwant energii światła o odpowiedniej długości tj. promieniowanie w zakresie ultrafioletu czy światła widzialnego powoduje fotoredukcję katalizatora do jego aktywnej formy [108, 125];
- mechano-ATRP – pod wpływem fali kawitacyjnej (mieszania ultradźwiękowego) zachodzi interakcja między nanocząstkami pizoelektrycznymi, a katalizatorem, tj. piezoelektryk generuje ładunek elektryczny w postaci elektronów, które pozwalają na przekształcenie dezaktywatora w aktywator [126].

W tym miejscu warto nadmienić, że niedawno opracowano metodę metal-free ATRP, w której metaliczny kompleks katalityczny zastąpiono fotokatalizatorem w postaci bromowanej ryboflawiny [108]. Inny wariant zakłada zastosowanie dwuskładnikowego układu fotokatalitycznego, czyli niezmodyfikowanej ryboflawiny z donorem elektronu w postaci kwasu askorbinowego [109], bądź kurkuminy w roli fotokatalizatora w układzie z donorem elektronów o strukturze amin [110]. Natomiast obecnie najnowsze doniesienia literaturowe w tematyce ATRP opisują wiele koncepcji zgodnych z zasadami „zielonej chemii”, ukierunkowanych na ograniczenie stosowania toksycznych reagentów zastępując je ich nietoksycznymi odpowiednikami pochodzenia naturalnego [95, 108-110].

6. Techniki ATRP stosowane do modyfikacji ligniny

Polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu wielokrotnie stosowano do szczepienia polimerów z naturalnych włókien celulozy, hemicelulozy oraz struktury ligniny, ze względu na dostępne grupy hydroksylowe, które w wyniku estryfikacji bromkiem 2-bromoizobutyrylu (BriBBr) mogą zostać sfunkcjonalizowane do α -bromoestrów, jednocześnie tworząc aktywne miejsca inicjacji ATRP [73, 111, 127-129].

Ligninę w głównej mierze modyfikowano klasycznymi technikami ATRP polimeryzując m.in. metakrylan metylu (MMA) [130-133], akrylan *n*-butylu (*n*BA) [131], styren (St) [130, 134], *N*-izopropylakryloamid (NIPAM) [135-139], metakrylan 2-dimetyloaminoetylu (DMAEMA) [139-142], metakrylan glicydylu (GMA), metakrylan poli(glikolu etylenowego) (PEGMA) [143-145], metakrylan *n*-butylu (*n*BMA) [146], akrylan 2-4-benzoilo-3-hydroksyfenylu (BHA) [147] i akryloamid (AM) [148]. W rezultacie otrzymano m.in. absorbery UV [131, 144, 146, 147], biowypełniacze tworzyw konstrukcyjnych [132, 133], termoczułe biomateriały [136], materiały do elektrod i elektrolitów baterii litowych [145], termoplastyczne kompozyty [130, 134-137], nośniki DNA [141-143] i leków [139] oraz emulsje stosowane do odzyskiwania olejów [140], jak również przechowywania leków wrażliwych na światło i słabo rozpuszczalnych w wodzie [138].

Dotychczas struktura ligniny została również kilkakrotnie zmodyfikowana metodami ATRP ze zredukowanym stężeniem katalizatora do poziomu rzędu ppm, gdzie stosowano mechanizm ARGET ATRP [149-156], AGET ATRP [157-159], SARA ATRP [160, 161] oraz *e*ATRP [122]. Wspomniane modyfikacje umożliwiły otrzymanie materiałów o zwiększonej stabilności termicznej i odporności na działanie rozpuszczalników organicznych – prekursorów włókien węglowych [149, 158], a także nowych platform do immobilizowania nanocząstek metalicznych na podłożach węglowych [150], materiałów o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej [152, 160, 161], odporności na promieniowanie UV [152, 156, 160, 161], jak i termoczułych kompozytów [122, 153, 155], stabilizatorów emulsji [151] oraz nośników do kontrolowanego uwalniania substancji czynnych [154].

7. Techniki ATRP stosowane do modyfikacji surowego drewna

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu jest również skuteczna w modyfikacji powierzchni/struktur naturalnych zawierających grupy hydroksylowe lub aminowe. Wskazane grupy funkcyjne usytuowane w strukturze modyfikowanego materiału można przekształcić w wyniku estryfikacji w miejsca inicjacji ATRP (α -bromoestry lub α -bromoamidy)

[91]. Drewno jest doskonałym substratem do syntezy biomateriałów ze względu na powszechną dostępność oraz dużą zawartość grup hydroksylowych i fenolowych obecnych w komponentach jego ściany budulcowej, tj. celulozie, hemicelulozie i ligninie [162-164]. Z tego też względu metody ATRP były już z powodzeniem stosowane celem zmiany właściwości fizykochemicznych surowego drewna topoli [127, 165] i świerka [73, 111] oraz drewna archeologicznego [129, 166-168], a także drewna balsowego [169], lipowego [170] i jodły chińskiej [171]. Do modyfikacji zastosowano poli(metakrylan 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) [165], PMMA [127, 167], polistyren (PSt) [73, 129, 167], PNIPAM [73], chlorek poli[(2-metakryloksy)etylotrimetyloamoniowy] (PMETAC), poli(metakrylan 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylu) (POFPMA) [111], poli(metakrylan *n*-butylu) (*Pn*BMA) [129, 166-168], poli(dimetakrylan glikolu etylenowego) (PEGDMA) [168] oraz poli(metakrylan 2-(perfluorooktylo)etylu) (FOEMA) [171]. W efekcie materiałowi drzewnemu nadano szereg interesujących właściwości, tj. zwiększoną hydrofobowość [127, 129, 166, 167, 171], odporność na pleśń [171] i antybakteryjność [165], jak również stabilność wymiarową [73, 111, 129, 166-168]. Inny przykład obejmuje możliwość otrzymania membran 3D do separacji stabilizowanych emulsji typu woda w oleju, w tym przypadku w wyniku szczepienia poli(akrylanu spiropiranu) (PSPAC) z drewna lipowego [170] oraz PNIPAM z drewna balsowego [169].

III. Część doświadczalna

1. Materiały i aparatura

1.1. Wykaz odczynników stosowanych w pracach badawczych

- aceton (99,5%; Honeywell)
- agar Muellera Hintona (MHA; NutriSelect Plus; pH = 7,3; Sigma-Aldrich)
- akrylan *n*-butylu (*n*BA; 99%; Sigma-Aldrich)
- akrylan *tert*-butylu (*t*BA; 98%; Sigma-Aldrich)
- albumina surowicy bydlęcej (BSA)
- argon (Ar; 99,99%; Linde)
- azot (N₂; 99,99%; Linde)
- benzen (>99,7; Chempur)
- bromek 2-bromoizobutyrylu (BriBBr; 98%; Sigma-Aldrich)
- α-bromizomaślan etylu (EBiB; 98%; Sigma-Aldrich)
- 2-bromo-2-metylopropanian 3-(trichlorosililo)propylu (95%; TCI)
- bulion Muellera Hintona (MHB; NutriSelect Plus; pH = 7,4; Sigma-Aldrich)
- bromek miedzi(II) (Cu^{II}Br₂; 99,99%; Sigma-Aldrich)
- bromoetan (98%, Sigma-Aldrich),
- chloroform deuterowany (CDCl₃; 99,8%; Deutero)
- dichlorometan (CH₂Cl₂; >99,9%; Sigma-Aldrich)
- drewno jodłowe (łac. *Abies pectinata*), jesionowe (łac. *Fraxinus excelsior*), dębowe (łac. *Quercus pedunculatus*), orzecha (łac. *Juglans regia*), czereśni (łac. *Prunus subg. Cerasus*), klonu jawor (łac. *Acer pseudoplatanus*), modrzewia (łac. *Larix decidua*), merbau (łac. *Intsia*), jatoba (łac. *Hymenaea courbaril*) o wymiarach: 8 mm × 8 mm × 5 mm
- metaliczne aluminium (Al; Alfa Aesar)
- metaliczne srebro (Ag⁰; 99,9%; Alfa Aesar)
- metaliczna miedź (Cu⁰; Alfa Aesar)
- *Escherichia coli* ATCC 10536 (*E. coli*; Katedra Biotechnologii i Bioinformatyki Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej)
- eter dietylowy (>99,9%; Sigma-Aldrich)
- etanol (EtOH; ≥99,8%; Honeywell Riedel-de Haën)
- konkanawalina A (Con A) z *Canavalia ensiformis* (Jack Bean; Type VI; Sigma-Aldrich)

- immunoglobulina G (IgG; Invitrogen)
- kwas askorbinowy (AsAc; $\geq 99,5\%$; Sigma-Aldrich)
- lignin typu *Kraft* (KL; $M_n = 2\ 000$; BioPiva; UPM Biochemicals)
- metakrylan 2-dimetyloaminoetylu (DMAEMA; 98%; Sigma-Aldrich)
- metakrylan metylu (MMA; 99%; Sigma-Aldrich)
- metakrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego (OEGMA₃₀₀; Sigma-Aldrich)
- metakrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego (OEGMA₅₀₀; Sigma-Aldrich)
- metanol (MeOH; $>99,8\%$; Sigma-Aldrich)
- nadchloran tetrabutylamonu (TBAP; $>98\%$; Sigma-Aldrich)
- *N,N*-dimetylformamid (DMF; 99%; Acros)
- *N,N*-dimetyloformamid (DMF CHROMASOLV™ do analiz GPC; $\geq 99,9\%$; Honeywell Riedel-de Haën)
- *N*-metylo-2-pirolidon (NMP; $>99\%$; Sigma-Aldrich)
- pirydyna (PY; 99,8%; Sigma-Aldrich)
- platynowa elektroda dyskowa o średnicy 3 mm (Pt; $A = 0,071\ \text{cm}^2$; Alfa Aesar)
- platynowa siatka (Pt; $A = \sim 6\ \text{cm}^2$; Alfa Aesar)
- płytki krzemowe z kowalencyjnie przyłączonym inicjatorem ATRP (Si-Br) przygotowane zgodnie z procedurą opisaną w pracach [D2-D4]
- sól fizjologiczna buforowana fosforanami (pH = 7,4; Sigma-Aldrich)
- *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*; Katedra Biotechnologii i Bioinformatyki Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej)
- dimetylosulfotlenek-*d*₆ (DMSO- *d*₆; 99,8%; Deutero)
- tetrahydrofuran (THF; $>99,9\%$; Honeywell)
- 2,2,6,6-tetrametylopiperydynylo-1-oksyl (TEMPO; 98%; Honeywell Riedel-de Haen)
- tlenek glinu (Al₂O₃; odczyn neutralny; Honeywell)
- tlenek glinu (Al₂O₃; odczyn zasadowy; Acros Organics)
- trietyloamina bezwodna (TEA, $>99,5\%$; Chempur)
- tris(2-pirydylometylo)amina (TPMA; 99,9%; syntezowana przez zespół Chmielarz Research Group zgodnie z procedurą opisaną w pracy [172])
- woda dejonizowana (Honeywell Riedel-de Haen)

1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- Aparat Panasonic DC-FZ82 wyposażonym w obiektyw LUMIX DC VARIO 1:2.8–5.9/3.58–215 ASPH
- Aparat 13 MP, f/2.2, PDAF
- Chromatografy żelowe (GPC) firmy Shimadzu wyposażone w detektor refraktometryczny (RI)
- Elipsometr spektroskopowy M200U J. A. Wollam, USA
- Komora z przepływem laminarnym firmy ESCO Airstream (Esco Lifesciences GmbH)
- Inkubator firmy New Brunswick Innova 40 Shaker (Eppendorf AG)
- Mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą i regulacją obrotów firmy AREX-6 DigitaPro
- Mikroskop optyczny Olympus BX51 wyposażony w filtr U-MWIG2 oraz kamerę typu DP72 firmy Olympus Polska Sp. z.o.o
- Mikroskop SEM Phenom Pro firmy Thermo Fisher Scientific
- Mikroskop SEM-EDX firmy Tescan Vega SEM z detektorem X-Act EDS firmy Oxford Instruments
- Mikroskop konfokalny firmy ZEISS wyposażony w obiektyw Epiplan-Neofluar
- Myjka ultradźwiękowa firmy Polsonic
- Oprogramowanie STATISTICA v.12 (StatSoft, OK, USA)
- Oprogramowanie Kropla
- Oprogramowanie Energia
- Potencjostat firmy Metrohm Autolab AUT84337 wyposażony w oprogramowanie GPES
- Sonikator VCX 130 firmy Sonics
- Szkło laboratoryjne
- Spektrometr NMR firmy Bruker Avance (500 MHz)
- Spektrometr ToF-SIMS firmy IONTOF GmbH
- Spektrofotometr SmartSpec™ Plus, model 550 firmy BIO-RAD
- Spektrofotometr UV-Vis z matrycą diodową HP-8453 firmy Hewlett Packard
- Suszarka próżniowa SPU-200 firmy Colector
- Waga laboratoryjna, WTB200 firmy Radwag
- Waga laboratoryjna, seria PA firmy OHAUS
- Wirówka MX-S firmy Scilogex
- DLS firmy Zetasizer Nano ZS Malvern Panalytical

2. Metody pomiarowe

2.1. Chromatografia żelowa (GPC)

Chromatograf żelowy (ang. *gel permeation chromatography*) firmy Shimadzu (Shimadzu Corporation) wykorzystano do analizy mas cząsteczkowych (M_n) oraz rozrzutu mas cząsteczkowych (M_w/M_n) POEGMA, PnBA, PtBA, PMMA, PDMAEMA oraz bloków polimerowych utworzonych z wymienionych makrocząsteczek. Chromatograf żelowy, w którym fazę ruchomą stanowił tetrahydrofuran (czystość HPLC, czas trwania analizy: 40 minut) wyposażony był w kontroler SCL-40, degazer DGU-403, autosampler SIL-20AHT, detektor refraktometryczny RID-20A oraz zestaw kolumn Repro-Gel o rozmiarze porów 5 μm złożony z prekolumny, kolumny 500 Å, kolumny 10 000 Å oraz kolumny 100 000 Å [D1, D2]. Natomiast chromatograf żelowy, w którym jako fazę ruchomą zastosowano *N,N*-dimetyloformamid (czystość HPLC, z dodatkiem 0,1 M LiCl, czas trwania analizy: 45 minut) wyposażony był w kontroler CBN-40L, degazer DGU-403, autosampler SIL-20AHT, detektor refraktometryczny RID-20A oraz zestaw kolumn PSS GRAM ze stali nierdzewnej (V4A) o rozmiarze porów 10 μm złożony z prekolumny, jednej kolumny 100 Å i dwóch kolumn 3 000 Å, których temperatura utrzymywana jest na poziomie 35°C w termostacie CTO-40C [D3, D4]. W obu chromatografach temperaturę kolumn utrzymywano na poziomie 35°C stosując termostat CTO-20A. Natężenie przepływu fazy ruchomej – 1 mL/min. Krzywą kalibracji wykonano przy użyciu wzorców polistyrenowych (PSS Polymer Standards Service).

2.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma ^1H NMR [D1, D2, D3, D4] oraz ^{13}C NMR [D1] wykonano za pomocą spektrometru firmy Bruker Avance 500 MHz (Bruker) w temperaturze 25°C. Widma ^{31}P NMR [D1] wykonano za pomocą spektrometru Bruker Avance III przy częstotliwości 400 MHz (Bruker) w temperaturze 25°C. Próbkę przygotowano w rozpuszczalnikach deuterowanych: chloroformie (CDCl_3) lub dimetylosulfotlenku ($\text{DMSO-}d_6$).

2.3. Analiza dynamicznego rozpraszania światła (DLS)

Metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS, Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical) przeprowadzono pomiary promieni hydrodynamicznych otrzymanych termoreaktywnych polimerów (roztwory o stężeniu 5 mg/mL w THF/woda) w temperaturze od 22°C do 80°C [D1].

2.4. Fourierowska spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FT-IR ATR)

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) z zastosowaniem techniki osłabionego całkowitego odbicia (ATR) (spektrofotometr Nicolet 6700 FT-IR, Thermo Scientific) posłużyła do scharakteryzowania grup funkcyjnych w obszarze $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ występujących w elementach strukturalnych ściany komórkowej drewna [D1–D4].

2.5. Spektroskopia Ramana

Analizę jakościową drewna na każdym etapie modyfikacji [D4] wykonano za pomocą konfokalnego mikroskopu Ramana (Alpha 300R, WITec) wyposażonego w spektrometr UHTS300, detektor CCD DR316B_LD o siatce 300 g/mm , oraz źródło laserowe o długości fali 785 nm o mocy 75 mW . Dane spektralne gromadzono za pomocą obiektywu o powiększeniu $100\times$ (NA 0,9, EC Epiplan-Neofluar) w zakresie od 140 do 3400 cm^{-1} . Każdą próbkę mierzono w pięciu różnych obszarach.

2.6. Spektroskopia w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego (UV-VIS)

Spektrofotometr UV-Vis (spektrofotometr UV-Vis z matrycą diodową HP-8453, Hewlett Packard) zastosowano do badań termoreaktywnych właściwości makrocząsteczek o rdzeniu ligniny z łańcuchami bocznymi POEGMA [D1]. Transmitancję mierzono przy długości fali 500 nm w temperaturze od 22°C do 80°C . Pomiarów przeprowadzono w kuwecie kwarcowej o długości optycznej 1 cm .

2.7. Spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS)

Pomiary ToF-SIMS w pracy [D4] (ang. *time of flight-secondary ion mass spectrometry*) przeprowadzono przy użyciu aparatu ToF-SIMS 5 (IONTOF GmbH). Źródłem jonów pierwotnych było działo bizmutowe (Bi^{3+} , 30 keV). W celu analizy powierzchni drewna na każdym etapie modyfikacji, widma dodatnie i ujemne o wysokiej rozdzielczości masowej uzyskano z co najmniej czterech różnych i nienakładających się punktów (powierzchnia $200\text{ }\mu\text{m}$ x $200\text{ }\mu\text{m}$ każda). Podczas pomiarów do kompensacji ładunku wykorzystano niskoenergetyczne działo elektronowe.

2.8. Skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX)

Próbki drewna w pracy [D2, D3] zobrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscopy*) Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific). Do pomiarów wykorzystano napięcie przyspieszające wiązkę elektronową równe 10 kV.

Natomiast w pracy [D4] skład pierwiastkowy i morfologię powierzchni modyfikowanego drewna zbadano wykorzystując wysokopróżniowy skaningowy mikroskop elektronowy (Tescan Vega SEM) wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) (ang. *scanning electron microscopy equipped with Energy dispersive X-ray spectrometer*). Próbki do analizy przygotowano poprzez napylenie cienkiej warstwy złota celem zapewnienia przewodnictwa elektrycznego oraz uniknięcia degradacji próbki poprzez padającą wiązkę elektronów. Cienka warstwa przewodząca odprowadza ładunek elektryczny z powierzchni próbki do statywu. Obrazowanie powierzchni zostało wykonane stosując napięcie przyspieszające wiązki elektronowej o wartości 5 kV. Analiza elementarna została przeprowadzona przy użyciu detektora X-Act EDS (Oxford Instruments) oraz oprogramowania Apex. Wysokiej rozdzielczości mapowanie powierzchni drewna przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronową równym 30 kV i zebrano za pomocą detektorów SE i BSE. W tym celu fragment powierzchni drewna skanowano co najmniej 15 razy.

2.9. Woltamperometria cykliczna (CV) oraz elektroliza preparatywna

Pomiary woltamperometryczne (woltamperometria cykliczna, ang. *cyclic voltammetry*) oraz elektrolizę preparatywną (ang. *preparative electrolysis*) [D1] przeprowadzono przy użyciu potencjostatu (Metrohm, Autolab AUT84337) wyposażonego w oprogramowanie GPES. Układ pomiarowy składał się z pięcioszyjnej kolby Dr. Bob's Cell™ (o pojemności 1-30 mL), chłodnicy (stosowanej podczas elektrolizy), portu do wprowadzenia gazu ineratnego (Ar) oraz zestawu trzech elektrod: elektrody pracującej (WE, ang. *working electrode*), odniesienia (RE, ang. *reference electrode*) i pomocniczej (CE, ang. *counter electrode*). W przypadku pomiarów woltamperometrycznych elektrodę pracującą stanowiła platynowa elektroda dyskowa o powierzchni $A = 0,071 \text{ cm}^2$ (przed każdym pomiarem oczyszczana przy pomocy pasty firmy Buehler nanoszonej na krążek Microcloth Buehler), natomiast podczas elektrolizy preparatywnej – siatka platynowa o powierzchni $A = \sim 6 \text{ cm}^2$ (przed zastosowaniem elektrodę platynową oczyszczono zanurzając ją w wodzie królewskiej, następnie wypalając w płomieniu palnika). Jako elektrodę odniesienia każdorazowo stosowano nasyconą elektrodę kalomelową (SCE, ang. *saturated calomel electrode*), zanurzoną w kapilarze Ługina, podczas gdy jako elektrodę

pomocniczą – metaliczne aluminium ($l = 10$ cm, $d = 1$ mm). W tym miejscu warto nadmienić, iż metaliczne aluminium może być użyte jako elektroda tego typu, ponieważ nie powoduje redukcji $X\text{-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ do $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$, mimo że wykazuje ujemny potencjał w różnych środowiskach reakcyjnych [173].

2.10. Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskopię sił atomowych (ang. *atomic force microscopy*) zastosowano do wyznaczenia wysokości szczotek polimerowych [D2, D3] na powierzchni płytek krzemowych (mikroskop Dimension Icon AFM, Bruker, pracujący w trybach Peak Force Tapping (PFT) i QNM ze standardowymi wspornikami krzemowymi o nominalnej stałej sprężystości 0,4 N/m). Przed pomiarami próbkę poddawano sonikacji w rozpuszczalnikach organicznych (DMF oraz THF, każdorazowo przez 15 min). Wysokość szczotek polimerowych określono poprzez wykonanie rysy (metalową pęsetą) na warstwie polimeru, następnie obrazowaniu obszaru (rozdzielczość 256×256 pikseli) na jej krawędzi.

2.11. Elipsometria

Wysokość szczotek polimerowych na płytkach krzemowych [D4] określono za pomocą pomiarów elipsometrycznych przy użyciu elipsometru spektroskopowego M200U (J. A. Wollam). Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza, przy kątach padania wiązki światła 60, 65 i 70° w stosunku do charakteryzowanego podłoża. W celu dopasowania uzyskanych danych zastosowano model Cauchy'ego, który został dopasowany w zakresie wiązki światła o długości fali 350 do 1000 nm, następnie obliczono grubość szczotek polimerowych jako średnią arytmetyczną dwóch pomiarów wykonanych w różnych miejscach analizowanego materiału.

2.12. Kąt zwilżania wodą

Hydrofobowość warstwy polimeru szczepionej z próbek drewna mierzono poprzez wyznaczenie wartości kątów zwilżania (ang. *contact angle*) [D2, D3, D4]. Na badaną powierzchnię próbki modyfikowanego drewna przy użyciu mikropipety nakładano po 3 krople o stałej objętości (10 μL) cieczy wzorcowej – wody destylowanej (pomiar przeprowadzono w pomieszczeniu o temp. $22 \pm 1^\circ\text{C}$). Obrazy kropeł zarejestrowane aparatem fotograficznym Panasonic DC-FZ82 wyposażonym w obiektyw LUMIX DC VARIO 1:2.8–5.9/3.58–215 ASPH przenoszono następnie do komputera. Wartości kątów zwilżania wraz z odchyleniami standardowymi wyznaczono na podstawie analizy geometrycznej zdjęcia kropli,

wykorzystując w tym celu program Kropla (oparty na równaniu Younga), wyznaczający równanie obwiedni kropli i równania stycznych do wyznaczonych krzywych [174].

2.13. Adsorpcji wody, roztworu wodnego kwasu i soli

Początkową masę próbek drewna modyfikowanego polimerami określono poprzez ważenie na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g (waga laboratoryjna, WTB200, Radwag). Następnie, próbki drewna zanurzano w wodzie, roztworze H₂SO₄ (pH = 4,5) oraz NaCl [D2, D3]. Probki ważono w odstępach czasu (godziny/dni) na wadze analitycznej. Następnie obliczono procent adsorpcji wody, kwasu i soli:

$$A = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

gdzie: m_t – masa próbki po czasie t , a m_0 – sucha masa próbki.

2.14. Analiza właściwości przeciwbakteryjnych modyfikowanego drewna

Zgodnie z procedurą opisaną w pracy [D3] agar Muellera-Hintona (MHA) rozpuszczono w wodzie destylowanej i poddano autoklawowaniu. Pożywkę agarową wylano następnie na sterylne szalki Petriego ($\varnothing = 90$ mm), schłodzono i zaszczipiono 10^5 jtk^{§7}/mL kultury *S. aureus*/*E.coli* (1000-krotnie rozcieńczona początkowa hodowla bakteryjna). Po sterylizacji UV, drewno (próbka modyfikowana i kontrolna) umieszczono na płytkach agarowych i inkubowano w temperaturze 37°C przez 24 godziny. Następnie przeniesiono do sterylnego PBS i odwirowywano (Scilogex MX-S) przez 90 s w celu odzyskania maksymalnej ilości bakterii, które przeniknęły przez pory drewna. W bulionie Muellera Hintona (MHB) przygotowano seryjne dziesięciokrotne rozcieńczenia każdej odzyskanej zawiesiny bakteryjnej. Na szalki z agarem MHA naniesiono otrzymane zawiesiny i inkubowano przez 24h w temperaturze 37°C, po czym zliczano kolonię bakterii. Skuteczność redukcji bakterii obliczono porównując gęstość żywotnych drobnoustrojów na zmodyfikowanych próbkach drewna z gęstością na próbkach niemodyfikowanych. Następnie obliczono frakcję przeżywalności (SF), wskaźnik procentowej redukcji (PR) i logarytmiczny wskaźnik redukcji (LR) po 24 h ekspozycji na próbki drewna.

$$SF = \frac{\text{liczba jtk/mL po ekspozycji}}{\text{liczba jtk/mL w kontroli}} \quad (2)$$

^{§7} Jednostka tworząca kolonię, jtk, CFU (ang. *colony-forming unit*) – określa liczbę żywych komórek w próbce badanej, z których w wyniku podziału zostaną utworzone kolonie [175].

$$PR = (1 - SF) \cdot 100\% \quad (3)$$

$$LR = \log_{10}(SF^{-1}) \quad (4)$$

W celu oceny skuteczności antybakteryjnej próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono dwa cykle dezynfekcji. Każdy cykl składał się z 30-minutowego umieszczenia próbki drewna w 70% etanolu, suszenia na powietrzu oraz sterylizacji UV. Wszystkie wymienione czynności wykonywane były w komorze laminarnej ESCO Airstream w celu zapewnienia warunków aseptycznych. Po każdym cyklu powtórzono testy aktywności przeciwbakteryjnej drewna modyfikowanego oraz drewna kontrolnego.

2.15. Minimalne stężenie hamujące/minimalne działanie bakteriobójcze (MIC/MBC)

W pracy [D3] oznaczono minimalne stężenia hamujące (MIC, ang. *minimum inhibitory concentrations*) oraz minimalne działanie bakteriobójcze (MBC, ang. *minimum bactericidal concentrations*) w celu weryfikacji właściwości przeciwbakteryjnych roztworu reakcyjnego zawierającego QPDMAEMA, w którym przygotowano zmodyfikowane próbki drewna. Serię podwójnych rozcieńczeń przygotowano na 96-dołkowej płytce w bulionie Muellera Hintona (MHB). Następnie wprowadzono rozcieńczoną hodowlę bakteryjną (10^5 jtk/mL) i inkubowano w temperaturze 37°C. Po 24 godzinach monitorowano wzrost bakterii w porównaniu z kontrolą pozytywną (pożywka bez środków przeciwbakteryjnych). Wyniki te zostały potwierdzone pomiarem gęstości optycznej (OD_{600}) przy długości fali 600 nm (spektrofotometr SmartSpec™ Plus, BIO-RAD, model 550, Hercules). Przeprowadzono kontrolę dodatnią (pożywka bez środków przeciwbakteryjnych) i ujemną (bez dodatku kultur bakteryjnych) wzrostu bakterii i kontrolę rozpuszczalnika. Oceniono antybiotykowrażliwość obu szczepów na tetracyklinę (TET), gentamycynę (GEN), oksacylinę (OXA) i ryfampicynę (RIF) metodą mikrorozcieńczenia (zakres od 0,03 do 500 µg/mL dla TET, GEN i OXA; zakres od 0,03 do 125 µg/mL dla RIF).

2.16. Analiza statystyczna

Obliczono średnią liczbę kolonii bakterii i odchylenie standardowe (SD) dla każdej próbki drewna i kontroli [D3]. Wartość $p^{\xi\delta} < 0,05$ uznano za statystycznie istotną. Analizy statystyczne wykonano przy użyciu oprogramowania STATISTICA v.12 (StatSoft).

^{$\xi\delta$} Wartość istotności statystycznej.

2.17. Profilometr optyczny 3D

Do analizy topologii i chropowatości powierzchni drewna dębowego i jatoba [D4] na każdym etapie modyfikacji zastosowano optyczny system pomiarowy 3D VR-6000 (Keyence International). Zdjęcia powierzchni wykonano kamerą cyfrową o polu widzenia 7,6 mm (poziomo) x 5,7 mm (pionowo) z 40-krotnym powiększeniem i rozdzielczością całego skanu 1 μm . Odległość dystansu roboczego obiektywu od badanej próbki wynosiła 75 mm. Wyniki pomiarów odpowiadają wymogom norm ISO 4287 (1994, 2001) oraz ISO 25178 w zakresie ustalania parametrów R_a i R_z , które opisują charakterystykę chropowatości powierzchni:

R_a – średnią arytmetyczną wartości bezwzględnej odchylenia profilu y od średniej linii n , ponad podstawową długość l (średnia arytmetyczna odchylenia profilu chropowatości):

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (5)$$

R_z – średnią arytmetyczną wartości bezwzględnej dla 5 najwyższych pików profilu chropowatości (y_{pi}) i 5 najniższych pików profilu chropowatości (y_{vi}), ponad podstawową długość l (wysokość chropowatości na podstawie 10 punktów zarejestrowanego profilu chropowatości danej próbki):

$$R_z = \frac{1}{5} (\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|) \quad (6)$$

2.18. Adsorpcja białek

Do badania adsorpcji białek w pracy [D4] na próbkach zmodyfikowanych i niemodyfikowanych płytek krzemowych – jako materiału referencyjnego do drewna – wykorzystano immunoglobulinę G (IgG) oraz konkanawalinę A znakowaną znacznikiem fluorescencyjnym Alexa Fluor 488, wykazującym absorpcję światła niebieskiego ($\lambda_{\text{abs}} = 495 \text{ nm}$) oraz emisję światła zielonego ($\lambda_{\text{emit}} = 519 \text{ nm}$). W tym celu przygotowano roztwór IgG o stężeniu 100 $\mu\text{g/mL}$ w PBS (pH = 7,4). Następnie na próbkę nałożono 100 μL kropli roztworu białka i inkubowano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Próbki delikatnie przemyto roztworem PBS (w celu usunięcia niezaadsorbowanych białek) i wodą destylowaną, a następnie osuszono strumieniem azotu.

2.19. Wiązanie białka

Aktywność biologiczną modyfikowanego drewna w pracy [D4] oceniano za pomocą testu wiązania zaadsorbowanej IgG znakowanego Alexa Fluor 488 na materiale referencyjnym (modyfikowane płytki krzemowe). Próbki inkubowano z IgG o stężeniu 100 µg/mL w roztworze PBS przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Następnie przemyto je wspomnianym roztworem soli fizjologicznej i zanurzono w buforze blokującym – 10 mg/mL roztwór albuminy surowicy bydlęcej (BSA) w PBS, na 60 minut w temperaturze pokojowej. Po przemyciu roztworem soli fizjologicznej oraz wodą destylowaną próbki inkubowano przez 60 minut w temperaturze pokojowej w roztworze znakowanej immunoglobuliny G o stężeniu 25 µg/mL w buforze blokującym.

2.20. Mikroskopia fluorescencyjna

Ilość białka zaadsorbowanego na płytkach krzemowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych polimerami analizowano za pomocą mikroskopu optycznego Olympus BX51 wyposażonego w filtr U-MWIG2 ($\lambda_{\text{exit}} = 520\text{--}550$ nm, $\lambda_{\text{emit}} > 565$ nm), wyposażonego w lampę halogenową o mocy 100 W, kamerę typu DP72 oraz oprogramowanie Cell[^]F. Wszystkie obrazy fluorescencji zarejestrowano dla wysuszonych próbek drewna.

3. Synteza polimerów rozgałęzionych o rdzeniu ligniny

3.1. Synteza makroinicjatora ATRP o rdzeniu ligniny (KF-Br₁₀)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu rozpuszczono ligninę typu *Kraft* (1,6 g, 0,80 mmol) w *N*-metylo-2-pirolidynie (NMP, 38 mL). Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono prekursor inicjatora ATRP, bromek 2-bromoizobutyrylu, (BriBBr, 4,35 mL, 35,2 mmol) w postaci roztworu w NMP (13 mL). Roztwór BriBBr w NMP wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej przez okres 2 godzin w temperaturze 0°C (łaznia lodowa). Reakcje prowadziło przez 7 dni w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńczyło dichlorometanem (DCM, 80 mL), przemyto wodą destylowaną (200 mL x 15), fazę organiczną dializowano względem wody destylowanej (12 cykli) stosując membranę do dializy (Spectra/Por, MWCO 1000). Następnie produkt osuszoło w suszarce próżniowej otrzymując ciemnobrązowy proszek (2,50 g, wydajność 90%). Makroinicjator ATRP scharakteryzowano za pomocą techniki NMR oraz FT-IR.

3.2. Polimeryzacji OEGMA₅₀₀ z makroinicjatora KL-Br₁₀ techniką metal-free ATRP

Do kolby typu Schlenk wprowadzono rozpuszczalnik (DMF), makroinicjator (KL-Br₁₀), monomer (OEGMA₅₀₀), barwnik organiczny – ryboflawinę oraz donor elektronów – kwas askorbinowy (AsAc) w stosunku molowym [KL-Br₁₀]₀/[OEGMA₅₀₀]₀/[ryboflawina]₀/[AsAc]₀ równym: 1/75/0,2/2 lub 1/100/0,2/2 lub 1/150/0,2/2 lub 1/300/0,2/2 stosując 20% obj. monomeru, oraz 1/300/0,2/2 stosując 10% obj. monomeru oraz 30% obj. monomeru. Polimeryzację prowadzono w atmosferze gazu obojętnego – argonu. Syntezę rozpoczęto poprzez włączenie diod LED o długości fali $\lambda = 460$ nm ($5,0$ mW·cm⁻²). W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ¹H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano metodą GPC z fazą ruchomą DMF z dodatkiem 0,01 M LiCl. Przed analizą GPC próbki polimeru rozpuszczono w DMF (0,01 M LiCl + toluen jako wzorzec zewnętrzny) i przepuszczono przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu i filtrem strzykawkowym o wielkości porów 0,22 μ m. Polimeryzację zatrzymano poprzez wyłączenie diod LED oraz ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Końcowy produkt polimerowy wytrącono w eterze dietylowym i suszono pod próżną przez 24 godziny. Strukturę produktu końcowego potwierdzono za pomocą ¹H NMR.

3.3. Charakterystyka właściwości termoczułych polimerów o rdzeniu ligniny

Termoreaktywne właściwości polimerów o rdzeniu ligniny analizowano poprzez pomiary promienia hydrodynamicznego (DLS, Zetasizer Nano ZS Malvern Panalytical) i transmitancji przy długości fali 500 nm (spektrofotometr UV-Vis z matrycą diodową HP-8453 firmy Hewlett Packard) wodnych roztworów polimeru o stężeniu 1 mg/mL w różnych temperaturach (od 22°C do 80°C).

3.4. Uwalnianie kurkuminy z termoczułych miceli

Kurkuminę (2 mg) oraz polimer o rdzeniu ligniny i ramionach bocznych POEGMA (20 mg) rozpuszczono w DMF, mieszając przez 2 godziny. Następnie roztwór wkroplono do 20 mL wody destylowanej i mieszano przez 1 godzinę. Po czym odwirowano przez 10 minut przy prędkości 4 500 obr./min (wirówka MX-S firmy Scilogex) w celu usunięcia nierozpuszczonej kurkuminy. Supernatant umieszczono w membranie do dializy (Spectra/Por, MWCO 1000) i dializowano wobec wody dejonizowanej przez 8 cykli przez 72 godziny. Otrzymany roztwór miceli monomolekularnych zawierających kurkuminę. Na podstawie krzywej kalibracyjnej wykreślonej z serii roztworów o stężeniach od 0,02 mM do 0,32 μ M kurkuminy oszacowano masę

substancji aktywnej znajdującej się w micelach metodą spektroskopii UV-vis przy długości fali $\lambda = 431$ nm (spektrofotometr UV-Vis z matrycą diodową HP-8453 firmy Hewlett Packard). Wydajność kapsułkowania (EE) obliczono w następujący sposób:

$$EE = \frac{w_p}{w_t} 100\% \quad (7)$$

gdzie: w_p i w_t to masa kurkuminy w micelach i całkowita masa kurkuminy stosowana odpowiednio do wytwarzania miceli [176].

Aby określić uwalnianie kurkuminy *in vitro* z utworzonych miceli, 20 mL roztworu miceli zawierających kurkuminę umieszczono w membranie do dializy (Spectra/Por, MWCO 1000), następnie zanurzono w 200 mL wody dejonizowanej. Roztwory inkubowano w temperaturze 70°C. W celu śledzenia stężenia uwolnionej kurkuminy, z roztworu pobierano 1 mL próbki (jednocześnie wprowadzano 1 mL wody destylowanej) i analizowano metodą spektroskopii UV-Vis przy długości fali $\lambda = 431$ nm na podstawie sporządzonej krzywej kalibracyjnej.

4. Szczepienie hydrofobowych szczotek polimerowych z powierzchni jodły

4.1. Estryfikacja drewna

Próbki drewna jodłowego o wymiarach: 8 mm × 8 mm × 5 mm ekstrahowano w aparacie Soxhleta mieszaniną benzen-etanol (EtOH) (2/1 v/v), następnie suszono pod próżnią (80°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Tak przygotowane próbki drewna umieszczono w kolbie typu Schlenk (10 mL) wyposażonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą gumową septą. Do kolby wprowadzono dichlorometan (4 mL), następnie bromek 2-bromoizobutyrylu (BriBBr) jako prekursor inicjatora ATRP oraz pirydynę w stosunku molowym do grup -OH w strukturze drewna równym -OH/BriBBr/pirydyna = 1/1/1). Estryfikację prowadzono w temperaturze 58°C przez 1 godzinę w atmosferze azotu. Następnie próbkę drewna usunięto z mieszaniny reakcyjnej i dokładnie przemyto strumieniem CH₂Cl₂ oraz THF, następnie w łaźni ultradźwiękowej w CH₂Cl₂ i THF (przez 10 minut), aby całkowicie usunąć nieprzereagowane substraty. Ponadto przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta w etanolu przez 6 godzin. Oczyszczone próbki bromowanego drewna osuszano w suszarce próżniowej (80°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Powstały kompozyt drewno-polimer scharakteryzowano metodą FT-IR ATR oraz SEM.

4.2. Procedura szczepienia szczotek P*n*BA z drewna jodłowego techniką SI-SARA ATRP

Cztery próbki bromowanego drewna jodłowego i dwie bromowane płytki krzemowe (jako materiał referencyjny do analiz) umieszczony w pięcioszyjnej płaskodennej kolbie z płaszczem grzewczym, wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Do kolby wprowadzono: monomer *n*BA (20,21 mL, 0,14 mol) lub *t*BA (19,90 mL, 0,14 mmol) lub MMA (18,74 mL, 0,19 mol), EBiB (21 μ L, 0,14 mmol podczas polimeryzacji akrylanów lub 27 μ L, 0,19 mmol podczas polimeryzacji MMA), Cu^{II}Br₂/TPMA (0,05 M roztwór w DMF, 564 μ L lub 543 μ L lub 749 μ L odpowiednio do polimeryzacji *t*BA, *n*BA i MMA) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 50 mL. Następnie uprzednio aktywowaną kwasem solnym metaliczną miedź ($l = 40$ cm, $d = 1$ mm) umieszczono w gumowej sepcie w jednym szlifie kolby. Mieszaninę reakcyjną odgazowano argonem przez 60 minut oraz ogrzano do 50°C za pomocą termostatu (Labo Play ESM-3711-H). Polimeryzację rozpoczęto po wprowadzeniu aktywowanej metalicznej miedzi do mieszaniny reakcyjnej. W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ¹H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano techniką GPC z fazą ruchomą DMF + 0,01 M LiCl. Przed analizą GPC próbki polimeru rozpuszczono w DMF (z dodatkiem 0,01 M LiCl i toluenu jako wzorca zewnętrznego), a następnie przepuszczono przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu i filtrem strzykawkowym o wielkości porów 0,22 μ m w celu usunięcia katalizatora. Polimeryzację zatrzymano poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Powstałe materiały hybrydowe przemywano stosując fale ultradźwiękowe przez 15 minut w DMF i THF (modyfikowane płytki krzemowe) i przez 3 minuty w THF i DCM (próbki modyfikowanego drewna). W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanych reagentów z próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta etanolem przez 11 godzin. Następnie próbki suszono w suszarce próżniowej (60°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 72 godziny. Końcowy produkt polimerowy obecny w mieszaninie poreakcyjnej (polimer liniowy rosnący z niskocząsteczkowego inicjatora ATRP obecnego w roztworze reakcyjnym) wytrącono za pomocą roztworu woda/metanol (9/1 v/v), osuszono w suszarce próżniowej, a strukturę polimeru potwierdzono za pomocą ¹H NMR.

5. Szczepienie hydrofobowych i antybakteryjnych szczotek polimerowych z powierzchni jesionu

5.1. Estryfikacja drewna

Próbki drewna jesionowego o wymiarach: 8 mm × 8 mm × 5 mm ekstrahowano w aparacie Soxhleta mieszaniną benzen-etanol (EtOH) (2/1 v/v), następnie suszono pod próżnią (80°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Tak przygotowane próbki drewna umieszczono w kolbie typu Schlenk (10 mL) wyposażonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą gumową septą. Do kolby wprowadzono dichlorometan (4 mL), następnie bromek 2-bromoizobutyrylu (BriBBr) jako prekursor inicjatora ATRP oraz pirydynę w stosunku molowym do grup –OH w strukturze drewna równym –OH/BriBBr/pirydyna = 1/1/1). Estryfikację prowadzono w temperaturze 58°C przez 1 godzinę w atmosferze azotu. Następnie próbkę drewna usunięto z mieszaniny reakcyjnej i dokładnie przemyto strumieniem CH₂Cl₂ oraz THF, po czym umieszczono w łaźni ultradźwiękowej w CH₂Cl₂ i THF (przez 10 minut), aby całkowicie usunąć nieprzereagowane substraty. Ponadto przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta w etanolu przez 6 godzin. Oczyszczone próbki bromowanego drewna osuszano w suszarce próżniowej (80°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Powstały kompozyt drewno-polimer scharakteryzowano metodą FT-IR ATR oraz SEM.

5.2. Procedura szczepienia szczotek PMMA z drewna techniką Ag⁰ SI-ARGET ATRP

Próbki drewna jesionowego z przyłączonym kowalencyjnie inicjatorem ATRP umieszczony w pięcioszyjnej płaskodennej kolbie z płaszczem grzewczym, wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Do kolby wprowadzono: monomer MMA (6,04 mL, 0,057 mol), EBiB (14 μL, 0,09 mmol), Cu^{II}Br₂/TPMA (0,05 M roztwór w DMF, 0,340 μL, 0,226 μL, 0,113 μL, 0,091 μL i 0,011 μL) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 15 mL. Następnie metaliczne srebro ($l = 80$ cm, $d = 0,05$ mm), uprzednio oczyszczone wodnym roztworem NaCl w temperaturze 95°C i przemyte acetonem, umieszczono w gumowej sepcie w jednym szlifie kolby. Mieszaninę reakcyjną odgazowano argonem przez 45 min oraz ogrzano do 50°C za pomocą termostatu (Labo Play ESM-3711-H). Polimeryzację rozpoczęto po wprowadzeniu metalicznego srebra do mieszaniny reakcyjnej. W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ¹H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano metodą GPC z fazą ruchomą DMF + 0,01 M LiCl. Przed analizą GPC próbki polimeru rozpuszczono w DMF (0,01 M LiCl + toluen jako wzorzec zewnętrzny) i przepuszczono przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu i filtrem strzykawkowym o wielkości porów 0,22 μm, w celu

usunięcia katalizatora. Polimeryzacji zatrzymano poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Powstałe materiały hybrydowe przemywano stosując fale ultradźwiękowe przez 3 min w THF i DCM. W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanych reagentów z próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta etanolem przez 7 godzin. Końcowy produkt polimerowy obecny w mieszaninie poreakcyjnej (polimer liniowy rosnący z niskocząsteczkowego inicjatora ATRP obecnego w roztworze reakcyjnym) wytrącono za pomocą roztworu woda/metanol (9/1 v/v), osuszono w suszarce próżniowej, a strukturę polimeru potwierdzono za pomocą ^1H NMR.

5.3. Procedura szczepienia szczotek PDMAEMA z drewna jesionowego techniką ARGET SI-ATRP

Próbki bromowanego drewna jesionowego oraz dwie płytki krzemowe z przyłączonym kowalencyjnie inicjatorem ATRP umieszczono w pięcioszyjnej płaskodennej kolbie z płaszczem grzewczym. Do kolby wprowadzono: monomer DMAEMA (5,96 mL, 0,035 mol), EBiB (9 μL , 0,06 mmol), $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (0,05 M roztwór w DMF, 57 μL) i DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 15 mL. Druga mieszanina reakcyjna zawierała: monomer DMAEMA (5,96 mL, 0,035 mol), EBiB (9 μL , 0,06 mmol), $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (0,05 M w DMF, 57 μL) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 15 mL. Trzecia mieszanina reakcyjna zawierała: monomer DMAEMA (8,03 mL, 0,048 mol), EBiB (12 μL , 0,08 mmol), $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (0,05 M w DMF, 95 μL) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 20 mL. Następnie metaliczne srebro ($l = 80$ cm długości, $d = 0,05$ mm), uprzednio oczyszczone wodnym roztworem NaCl o temperaturze 95°C oraz przemyte acetonem, umieszczono w gumowej sepcie w jednym szlifie kolby. Mieszaninę reakcyjną odgazowano argonem przez 45 minut i ogrzano do 50°C za pomocą termostatu (Labo Play ESM-3711-H). Polimeryzację rozpoczęto po wprowadzeniu metalicznego srebra do mieszaniny reakcyjnej. W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ^1H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano metodą GPC z fazą ruchomą DMF (0,01 M LiCl). Przed analizą GPC próbki polimeru rozpuszczono w DMF (0,01 M LiCl + toluen jako wzorzec zewnętrzny) i przepuszczono przez kolumnę z obojętnym tlenkiem glinu i filtrem strzykawkowym o wielkości porów 0,22 μm , w celu usunięcia katalizatora. Polimeryzacji zatrzymano poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Powstałe materiały hybrydowe przemywano stosując fale ultradźwiękowe przez 3 min w THF i DCM. W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanych reagentów z próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta etanolem przez 7 godzin. Końcowy produkt polimerowy obecny w mieszaninie poreakcyjnej (polimer liniowy rosnący z niskocząsteczkowego

inicjatora ATRP obecnego w roztworze reakcyjnym) wytrącono za pomocą heksanu, osuszono w suszarce próżniowej, a strukturę polimeru potwierdzono za pomocą ^1H NMR.

5.4. Czwartorzędowanie polimerów liniowych zbudowanych z podjednostek DMAEMA oraz PDMAEMA przyłączonych do powierzchni drewna

Warunki reakcji czwartorzędowania określono w zależności od masy cząsteczkowej PDMAEMA szczepionego z powierzchni drewna (masę cząsteczkową polimeru liniowego wyznaczono na podstawie analizy GPC produktu rosnącego w mieszaninie reakcyjnej). Czwartorzędowanie PDMAEMA na powierzchni drewna przeprowadzono w acetonie (15 mL dla modyfikacji próbek drewna, 10 mL dla modyfikacji polimerów liniowych), następnie wprowadzono bromoetan (bromoetan: grupy aminowe w podjednostkach monomeru w stosunku molowym 35/1). Reakcję prowadzono w warunkach atmosferycznych. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej o temperaturze 40°C na mieszadle magnetycznym (700 obr./min.) przez 96 godzin. Następnie aceton zdekantowano, a drewno przemywano acetonem w myjce ultradźwiękowej przez 3 min.

6. Szczepienie hydrofobowych i przeciwporostowych szczotek polimerowych z powierzchni różnorodnych typów drewna europejskiego oraz egzotycznego

6.1. Estryfikacja drewna

Próbki drewna europejskiego oraz egzotycznego o wymiarach: $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ekstrahowano w aparacie Soxhleta mieszaniną benzen-etanol (EtOH) (2/1 v/v) przez 15 godzin, natomiast drewno jatoba ze względu na intensywną barwę roztworu ekstrakcyjnego oczyszczano przez 95 godzin, następnie osuszano pod próżnią (60°C , -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Tak przygotowane próbki drewna umieszczono w kolbie typu Schlenk (10 mL) wyposażonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą gumową septą. Do kolby wprowadzono dichlorometan (4 mL), następnie bromek 2-bromoizobutyrylu (BriBBr) jako prekursor inicjatora ATRP oraz pirydynę w stosunku molowym do grup -OH w strukturze drewna równym -OH/BriBBr/pirydyna = 1/1/1). Estryfikację prowadzono w temperaturze 58°C przez 1 godzinę w atmosferze azotu. Próbkę drewna usunięto z mieszaniny reakcyjnej i dokładnie przemyto strumieniem CH_2Cl_2 oraz THF, a następnie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej w CH_2Cl_2 i THF (przez 10 minut), aby całkowicie usunąć nieprzereagowane substraty. Ponadto przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta w etanolu przez 6 godzin. Oczyszczone próbki bromowanego drewna osuszano w suszarce próżniowej (60°C , -62 kPa

w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Powstały kompozyt drewno-polimer scharakteryzowano metodą FT-IR ATR, spektroskopii Ramana, ToF-SIMS oraz SEM-EDX.

6.2. Procedura szczepienia szczotek POEGMA z drewna techniką SI-SARA ATRP

Polimeryzację OEGMA₃₀₀ przeprowadzono z drewna dębu, orzecha, wiśni, klonu, modrzewia, merbau i jotaba (reakcje z każdym gatunkiem drewna były prowadzone w tych samych warunkach). Sześć próbek bromowanego drewna o wymiarach: 8 mm × 8 mm × 5 mm i cztery bromowane płytki krzemowe o wymiarach 1 cm × 1,5 cm umieszczono w sześcioszyjnej kolbie płaskodennej z płaszczem grzewczym. Do kolby wprowadzono: OEGMA₃₀₀ (24,8 mL, 0,087 mol), EBiB (18,2 μL, 0,14 mmol), Cu^{II}Br₂/TPMA (0,05 M roztwór w DMF, 521 μL) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 50 mL. Następnie metaliczną miedź ($l = 50$ cm, $d = 0,1$ mm), uprzednio aktywowaną kwasem solnym, umieszczono w gumowej sepcie w jednym ze szlifów kolby. Mieszaninę reakcyjną odgazowano argonem przez 1 godzinę i ogrzano do temperatury 50°C za pomocą termostatu (Labo Play ESM-3711-H). Polimeryzację rozpoczęto po wprowadzeniu metalicznej miedzi do mieszaniny reakcyjnej. W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ¹H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano metodą GPC z fazą ruchomą THF. Polimeryzację zatrzymano poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Powstałe materiały hybrydowe przemywano stosując fale ultradźwiękowe przez 3 min w THF i DCM. W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanych reagentów z próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta etanolem przez 6 godzin i osuszano w suszarce próżniowej (60°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Płytki krzemowe czyszczono w myjce ultradźwiękowej przez 15 minut w THF, a następnie w DMF i osuszano powietrzem. Końcowy produkt polimerowy obecny w mieszaninie poreakcyjnej (polimer liniowy rosnący z niskocząsteczkowego inicjatora ATRP obecnego w roztworze reakcyjnym) wytrącono w eterze dietylowym, po czym osuszono w suszarce próżniowej, a strukturę polimeru potwierdzono za pomocą techniki ¹H NMR.

6.3. Procedura szczepienia szczotek PnBA z drewna techniką SI-SARA ATRP

Polimeryzację nBA przeprowadzono z drewna dębu, orzecha, wiśni, klonu, modrzewia, merbau i jotaba (reakcje z każdym gatunkiem drewna były prowadzone w tych samych warunkach). Sześć próbek bromowanego drewna o wymiarach: 8 mm × 8 mm × 5 mm i cztery bromowane płytki krzemowe o wymiarach 1 cm × 1,5 cm umieszczono w sześcioszyjnej kolbie płaskodennej z płaszczem grzewczym. Do kolby wprowadzono: nBA (20,21 mL, 0,141 mol), EBiB

(21 μL , 0,14 mmol), $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (0,05 M roztwór w DMF, 0,564 μL) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 50 mL. Następnie metaliczną miedź ($l = 40$ cm, $d = 0,1$ mm), uprzednio aktywowaną kwasem solnym, umieszczono w gumowej sepcie w jednym ze szlifów kolby. Mieszaninę reakcyjną odgazowano argonem przez 1 godzinę i ogrzano do temperatury 50°C za pomocą termostatu (Labo Play ESM-3711-H). Polimeryzację rozpoczęto po wprowadzeniu metalicznej miedzi do mieszaniny reakcyjnej. W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ^1H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano metodą GPC z fazą ruchomą DMF (0,01 M LiCl). Polimeryzację zatrzymano poprzez ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Powstałe materiały hybrydowe przemywano stosując fale ultradźwiękowe przez 3 min w THF i DCM. W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanych reagentów z próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta etanolem przez 6 godzin i osuszano w suszarce próżniowej (60°C , -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Płytki krzemowe czyszczono w myjce ultradźwięwej przez 15 minut w THF, a następnie w DMF i osuszano powietrzem. Końcowy produkt polimerowy obecny w mieszaninie poreakcyjnej (polimer liniowy rosnący z niskocząsteczkowego inicjatora ATRP obecnego w roztworze reakcyjnym) wytrącono za pomocą roztworu woda/metanol (9/1 v/v), osuszono w suszarce próżniowej, a strukturę polimeru potwierdzono za pomocą ^1H NMR.

6.4. Procedura szczepienia szczotek PnBA techniką SI-SARA ATRP z drewna uprzednio sfunkcjonalizowanego szczotkami POEGMA

Syntezę szczotek PnBA przeprowadzono z drewna dębu, orzecha, wiśni, klonu, modrzewia, merbau i jotaba uprzednio sfunkcjonalizowanego szczotkami POEGMA (reakcje z każdym gatunkiem drewna były prowadzone w tych samych warunkach). Trzy próbki drewna sfunkcjonalizowanego POEGMA i oraz trzy płytki krzemowe, tj. dwie sfunkcjonalizowane POEGMA i jedną sfunkcjonalizowaną inicjatorem ATRP, umieszczono w sześcioszyjnej płaskodennej kolbie z płaszczem grzewczym. Do kolby wprowadzono: nBA (20,21 mL, 0,141 mol), EBiB (21 μL , 0,14 mmol), $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ (0,05 M w DMF, 0,564 μL) oraz DMF do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej równej 50 mL. Następnie metaliczną miedź ($l = 40$ cm, $d = 0,1$ mm), uprzednio aktywowaną kwasem solnym, umieszczono w gumowej sepcie w jednym ze szlifów kolby. Mieszaninę reakcyjną odgazowano argonem przez 1 godzinę i ogrzano do temperatury 50°C za pomocą termostatu (Labo Play ESM-3711-H). Polimeryzację rozpoczęto po wprowadzeniu metalicznej miedzi do mieszaniny reakcyjnej. W trakcie reakcji okresowo pobierano próbki w celu śledzenia konwersji monomeru metodą ^1H NMR, natomiast M_n i M_w/M_n oznaczano metodą GPC z fazą ruchomą DMF + 0,01 M LiCl. Polimeryzację zatrzymano poprzez

ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na tlen obecny w powietrzu. Powstałe materiały hybrydowe przemywano stosując fale ultradźwiękowe przez 3 min w THF i DCM. W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanych reagentów z próbek modyfikowanego drewna przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta etanolem przez 6 godzin i osuszano w suszarce próżniowej (60°C, -62 kPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego) przez 24 godziny. Płytki krzemowe czyszczono w myjce ultradźwiękowej przez 15 minut w THF, a następnie w DMF i osuszano powietrzem. Końcowy produkt polimerowy obecny w mieszaninie poreakcyjnej (polimer liniowy rosnący z niskocząsteczkowego inicjatora ATRP obecnego w roztworze reakcyjnym) wytrącono za pomocą roztworu woda/metanol (9/1 v/v), osuszono w suszarce próżniowej, a strukturę polimeru potwierdzono za pomocą $^1\text{H NMR}$.

6.5. Procedura szczepienia szczonek POEGMA, PnBA oraz POEGMA-*b*-PnBA z płytek krzemowych techniką SI-SARA ATRP

W celu otrzymania referencyjnych powierzchni do analizy adsorpcji białek na powierzchni filmów polimerowych przeprowadzono modyfikację płytek krzemowych blokiem POEGMA, PnBA oraz POEGMA-*b*-PnBA. Syntezy, analizę kinetyki oraz oczyszczanie produktów końcowych polimeryzacji, przeprowadzono analogicznie jak w przypadku wyżej opisanych procedur modyfikacji drewna, każdorazowo umieszczając w mieszaninie reakcyjnej 6 bromowanych płytek krzemowych 1 cm × 1,5 cm w przypadku szczepienia homopolimerów, oraz 6 płytek krzemowych sfunkcjonalizowanych uprzednio POEGMA 1 cm × 1,5 cm w przypadku szczepienia bloku polimerowego POEGMA-*b*-PnBA.

IV. Wyniki badań oraz dyskusja wyników

1. Modyfikacja ligniny techniką metal-free ATRP

Pierwszym zagadnieniem badawczym podjętym w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej jest funkcjonalizacja ligniny – składnika budulcowego ściany komórkowej drewna, celem wprowadzenia w podjętą w kolejnym etapie modyfikację surowego drewna. W prezentowanej pracy [D1] wykorzystano przyjazny dla środowiska proces modyfikacji ligniny temoczułymi polimerami poprzez wdrożenie koncepcji fotoindukowanej ATRP bez udziału metalicznego kompleksu katalitycznego (metal-free ATRP), stosując witaminy tj. ryboflawinę (witamina B₂) w roli fotokatalizatora oraz kwas askorbinowy (witamina C) w roli łagodnego czynnika redukującego.

Lignina to łatwo dostępny oraz odnawialny surowiec. Wytwarzana jest na szeroką skalę jako produkt uboczny w procesach przemysłowych m.in.: w przemyśle papierniczym, celulozowym, jak również w biorafineriach lignocelulozowych [35]. Ligninę, ze względu na sposób otrzymywania, można podzielić na ligninę natywną będącą elementem składowym matrycy ligninoceluzy oraz ligninę techniczną ekstrahowaną z biomasy [36]. Właściwości fizykochemiczne i skład ligniny silnie zależą od procesu chemicznego zastosowanego do jej ekstrakcji oraz od jej późniejszej obróbki, a to prowadzi do jeszcze większej zmienności w budowie strukturalnej [35, 37]. Struktura makrocząsteczki ligniny zawiera liczne grupy funkcyjne m.in.: grupy karbonylowe, karboksylowe, metoksyłowe oraz hydroksylowe [35]. Obecność wspomnianych grup funkcyjnych wpływa na reaktywność i właściwości chemiczne ligniny, w szczególności grupy hydroksylowe oraz struktura pierścieni aromatycznych [36]. Obecnie, celem przetworzenia ligniny będącej produktem ubocznym przemysłu papierniczego poddaje się ją licznym modyfikacjom, np. depolimeryzacji, aby zwiększyć ilość reaktywnych grup w jej strukturze, co sprzyja dalszemu wykorzystaniu [36, 37]. W ciągu ostatniej dekady wzrosło zainteresowanie stosowaniem modyfikowanej ligniny do syntezy funkcjonalnych biomateriałów, ponieważ grupy hydroksylowe oraz fenolowe obecne w jej strukturze, pochodzące z alkoholu *p*-kumarylowego, koniferylowego i sinapylowego, można chemicznie funkcjonalizować poprzez reakcję podstawienia nukleofilowego w wyniku estryfikacji [177].

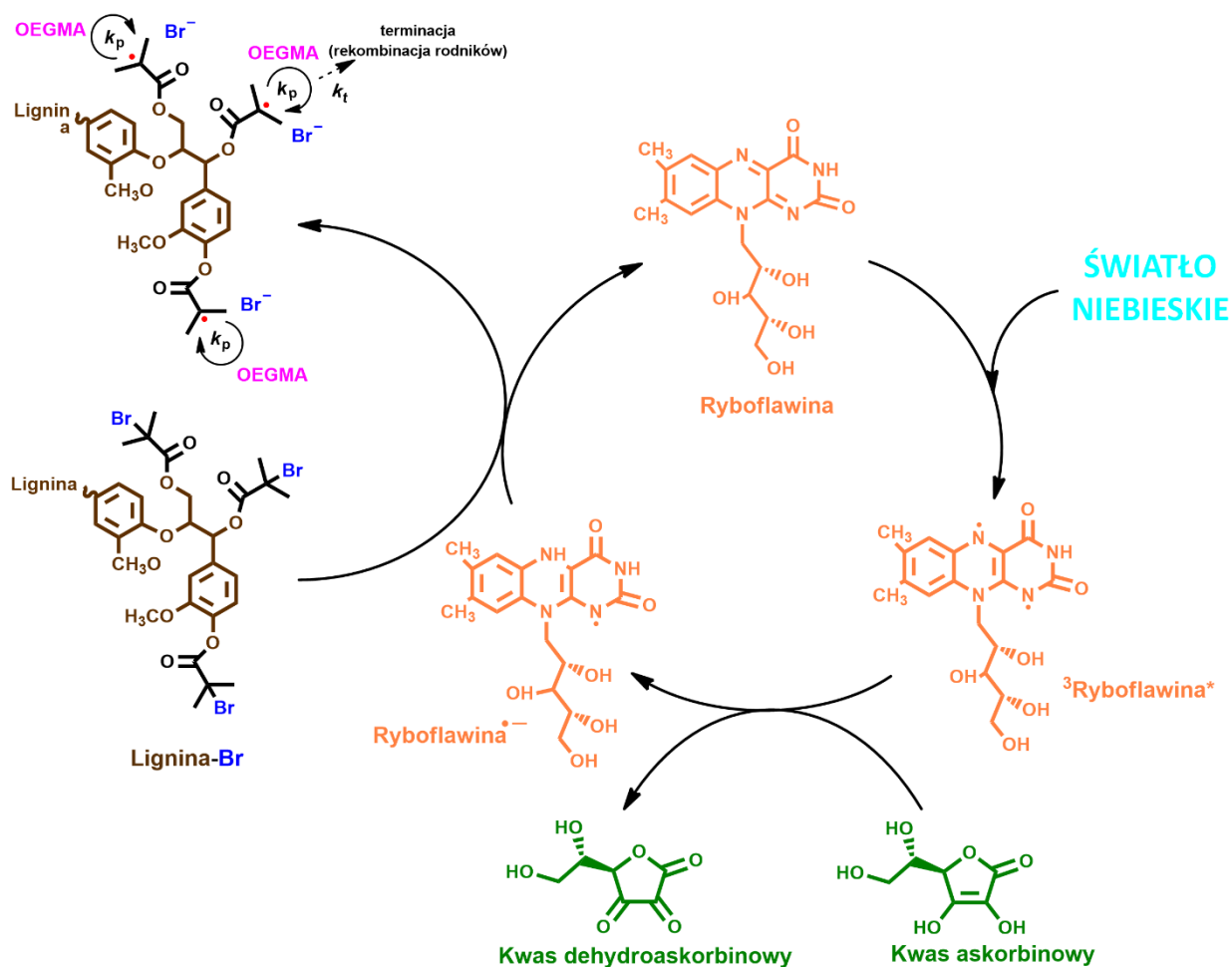
Opracowana koncepcja modyfikacji ligniny [D1] stanowi ekonomiczne rozwiązanie w modyfikacji tego typu substratów, gdyż zarówno metaliczny katalizator, jak i organiczne, syntetyczne i toksyczne fotokatalizatory, zastąpiono powszechnie dostępnymi substratami pochodzenia naturalnego, które wykazują charakterystykę biokompatybilnych związków chemicznych. Ze względu na brak konieczności stosowania kompleksu katalitycznego

wyeliminowano etap oczyszczania produktu końcowego z metali przejściowych, co jest pożądaną cechą do zastosowań przemysłowych [178].

Ryboflawina jest rozpuszczalną w wodzie witaminą występującą zarówno w żywności pochodzenia zwierzęcego, jak i roślinnego. Wykazuje działanie farmakologiczne, gdyż jest uważana za potencjalny lek przeciwnowotworowy, w leczeniu chorób sercowo-naczyniowych, mózgowo-naczyniowych i oporności na bakterie [179]. Już 1950 roku podjęto próby zastosowania witaminy B₂ do fotopolimeryzacji, ponieważ jak wykazano, heterocykliczny pierścień izoalloksazynowy ryboflawiny z jednostką łańcucha rybitolowego posiada różnorodne właściwości, takie jak aktywność redoks, absorpcję światła w zakresie UV oraz widzialnym, jak i aktywność katalityczną [180]. Ponadto w ostatnich pracach, ryboflawinę zastosowano do wytworzenia podwójnie funkcjonalnej cząsteczki pełniącej rolę fotsensybilizatora i inicjatora do polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu akrylanów i metakrylanów w syntezie rozgałęzionych polimerów składających się z łańcuchów poli(metakrylanu oligooksyetylenu) (POEGMA) [108] PMMA, PNIPAM, poli(akrylanu oligooksyetylenu) (POEGA) i poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEA) [181].

W pracy [D1] zaprezentowano wyniki syntezy makrocząsteczek składających się z centralnie usytuowanej cząsteczki ligniny oraz przyłączonych termoczulych łańcuchów polimerowych do dziesięciu aktywnych miejsc inicjacji (KL-Br₁₀) tworząc łańcuchy boczne/ramiona (**Rys. 6**). W pierwszym etapie uzyskano inicjator ATRP poprzez estryfikację grup hydroksylowych obecnych w strukturze ligniny za pomocą bromku 2-bromoizobutyrylu w *N*-metylo-2-pirolidonie, otrzymując dziesięć aktywnych miejsc inicjujących. Makroinicjator ATRP poddano analizie NMR oraz FT-IR ATR celem potwierdzenia struktury nowo uzyskanej makrocząsteczki. Ponadto podjęto badania elektrochemiczne celem wskazania możliwości zastosowania uzyskanej struktury w roli inicjatora ATRP poprzez wyznaczenie stałej szybkości elektrochemicznego procesu katalitycznego (EC'). Wyznaczona wartość wyniosła $1,67 (\pm 0,23) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, co wskazuje na wysoką efektywność uzyskanego inicjatora w ATRP.

Kolejnym etapem prac badawczych było zastosowanie sfunkcjonalizowanej ligniny do uzyskania termoczulych makrocząsteczek w wyniku polimeryzacji metakrylanu oligooksyetylenu (OEGMA₅₀₀) stosując technikę metal-free ATRP.

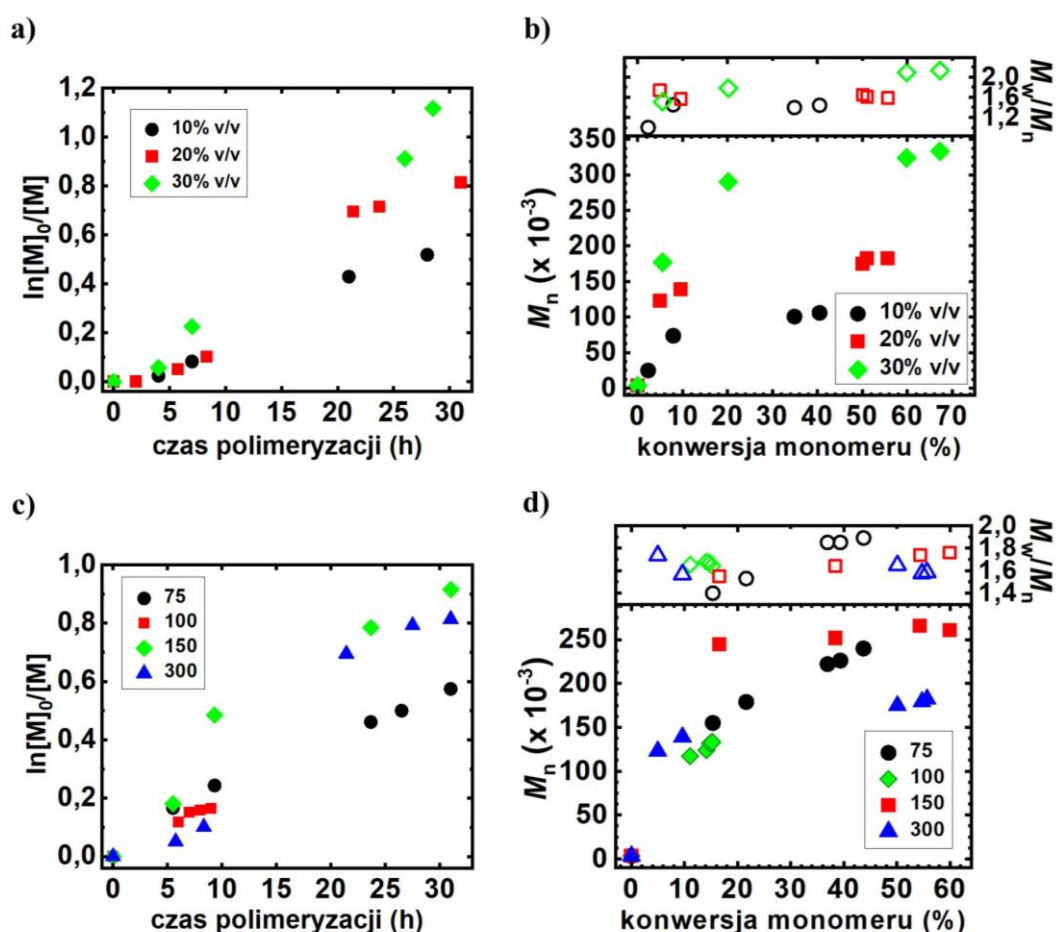


Rys. 6. Modyfikacja ligniny techniką metal-free ATRP, w której zastosowano systemem fotokatalityczny składający się z ryboflawiny jako fotokatalizatora i kwasu askorbinowego w roli donora elektronu [D1]. Opublikowane za zgodą Elsevier Ltd. Copyright 2021.

Przytaczając mechanizm zastosowanej koncepcji w modyfikacji ligniny, wiązka światła niebieskiego o długości fali (λ) równej 460 nm, powoduje wzbudzenie ryboflawiny do reaktywnego stanu trypletowego, który w obecności donora elektronów (kwas askorbinowy) tworzy następnie anionorodnik ryboflawiny (Ryboflawina $^{\bullet-}$) oraz zredukowaną formę kwasu askorbinowego – kwas dehydroaskorbinowy. Postać ryboflawiny w formie anionorodnika aktywuje inicjator ATRP – halogenek alkilowy (KL-Br $_{10}$), tworząc propagujące rodniki, tym samym kontrolując polimeryzację. Utworzony rodnik ulega reakcji propagacji przyłączając kolejne podjednostki monomeru, ulegając jednocześnie szybkiej dezaktywacji odtwarzając podstawową formę ryboflawiny.

W pracy [D1] zaprezentowano wyniki syntez polimerów rozgałęzionych stosując zmienny stosunek objętościowy metakrylanu oligooksyetyleny (OEGMA $_{500}$) do dimetyloformamidu (DMF), który stanowił rozpuszczalnik w mieszaninie reakcyjnej – 10/90% (v/v), 20/80 % (v/v) oraz 30/80% (v/v), stosując stopień polimeryzacji równy 300, w celu określenia wpływu stężenia

monomeru na przebieg polimeryzacji, jak i na jakość produktu końcowego (**Rys. 7a, b**). Przy najniższym stężeniu monomeru – 10% (v/v) uzyskano liniowy przebieg zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji, jednakże zaobserwowano odchylenie od liniowości na wykresie przyrostu mas cząsteczkowych polimerów w funkcji konwersji monomeru w kierunku niższych mas. Opisane zjawisko miało miejsce stosując każdy z proponowanych układów. Wskazuje to na generowanie w układzie reakcyjnym nowych miejsc inicjacji, co skutkuje powstawaniem nowych łańcuchów polimerowych i poszerzeniu rozrzutu mas cząsteczkowych utworzonych polimerów wraz z postępem polimeryzacji (w większości przypadków). Zwiększając stężenie monomeru uzyskano wyższe wartości pozornej stałej szybkości propagacji (k_p^{app}), ponieważ w układzie reakcyjnym obserwuje się wyższe stężenie propagujących rodników, a tym samym następuje efektywniejsza regeneracja fotokatalizatora. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia monomeru uzyskiwano szersze rozrzuty mas cząsteczkowych końcowych produktów polimerowych.



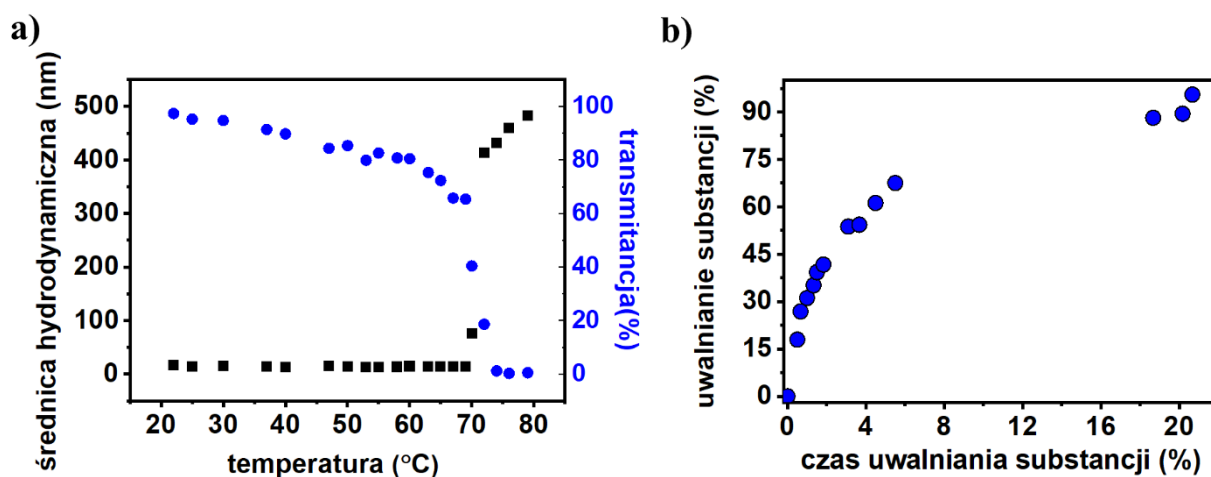
Rys. 7. Synteza układów rozgałęzionych o rdzeniu ligniny i łańcuchach bocznych POEGMA za pomocą techniki metal-free ATRP kontrolowanej dwuskładnikowym układem fotokatalitycznym. Wykresy zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji (**a, c**) oraz M_n

i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru (b, d) [D1]. Opublikowane za zgodą Elsevier Ltd. Copyright 2021.

Po przeprowadzonej optymalizacji stężenia monomeru w układzie reakcyjnym, podjęto próbę doboru stopnia polimeryzacji ($DP_{zał}$), tj. stosunku molowego monomeru do inicjatora ATRP ($[OEGMA_{500}]_0/[KL-Br_{10}]_0$), celem uzyskania produktów polimerowych o różnorodnych masach cząsteczkowych o jak największym rozrzucie mas cząsteczkowych. Syntezy szczotek POEGMA z rdzenia ligniny prowadzono stosując $DP_{zał}$: 75; 100; 150; 300. Rozważając wykres logarytmiczny, dla syntez przy wartości $DP_{zał}$ równej 75–150 zaobserwowano odwrotną korelację wpływu stężenia inicjatora ATRP do szybkości polimeryzacji [182]. A mianowicie, wzrost wartości $DP_{zał}$ a w konsekwencji obniżenie stężenia inicjatora spowodował wzrost wartości pozornej stałej szybkości propagacji (**Rys. 7c**). Zjawisko to wywołane jest zastosowaniem wielkocząsteczkowego inicjatora o rdzeniu ligniny, który nie rozpuścił się całkowicie w mieszaninie reakcyjnej przy jego wyższym stężeniu. Co również potwierdza znacznie zawyżona liczbowo średnia masa cząsteczkowa (M_n) polimeru w stosunku do masy teoretycznej ($M_{n,theo}$). Powyżej wartości $DP_{zał}$ równej 150, zależność przyjmuje formę zgodną z literaturą, tzn. w przypadku redukcji stężenia monomeru poprzez zwiększenie wartości $DP_{zał}$ polimeryzacja charakteryzowała się niższą wartością pozornej stałej szybkości propagacji. Stosując najwyższy nadmiar molowy monomeru do inicjatora o rdzeniu ligniny $[OEGMA_{500}]_0/[KL-Br_{10}]_0$ równy 300/1 (w przeliczeniu na jeden łańcuch boczny polimeru) uzyskano końcowy produkt o największym rozrzucie mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1,59$) (**Rys. 7d**).

Otrzymane termoczule szczotki POEGMA przyłączone do rdzenia ligniny (KL-Br₁₀) stanowiły inspirację do dalszych badań mających na celu weryfikację założenia dotyczącego możliwości zastosowania uzyskanych materiałów polimerowych w roli struktur zdolnych do ukierunkowanego uwalniania substancji aktywnych do miejsc docelowych w zależności od zmiany temperatury. W tym ujęciu zrealizowano eksperyment uwalniania kwercetyny jako modelowej substancji terapeutycznej [183] z systemu polimerowego modulowanego poprzez zmianę temperatury w roztworze wodnym. Zjawisko uwalniania kurkuminy z układów rozgałęzionych o rdzeniu ligniny i hydrofilowych ramionach POEGMA związane jest parametrem LCST (tj. dolna krytyczna temperatura rozpuszczania, ang. *lower critical solution temperature*). Szczotki polimerowe zawierające w łańcuchu bocznym podjednostki glikolu etylenowego charakteryzują się przejściem fazowym w zakresie temperatur od 26 do 90°C [184, 185], w zależności od długości łańcucha bocznego monomeru. Wartości parametru LCST uzyskanych materiałów polimerowych wyznaczono za pomocą pomiarów średnicy hydrodynamicznej makrocząstek oraz transmitancji roztworów wodnych polimeru (**Rys. 8a**). Natomiast

możliwość uwalniania modelowej substancji aktywnej tj. kwercetyny z miceli o strukturze uzyskanych materiałów polimerowych analizowano stosując pomiar absorbancji w zakresie charakterystycznym dla substancji modelowej (**Rys. 8b**).



Rys. 8. Analiza właściwości termoczulych polimerów o rdzeniu ligniny. **a)** Badanie średnicy hydrodynamicznej termoczulych polimerów rozgałęzionych o rdzeniu ligniny i ramionach bocznych POEGMA w zakresie temperatur od 20 do 80°C; **b)** uwalnianie kwercetyny z układów rozgałęzionych w roztworze wodnym o temperaturze 70°C [DI]. Opublikowane za zgodą Elsevier Ltd. Copyright 2021.

W temperaturze poniżej LCST polimer jest całkowicie rozpuszczalny w roztworze, natomiast w temperaturze powyżej LCST makrocząsteczka wykazuje ograniczoną rozpuszczalność, układ staje się nietransparentny, zatem pomiar transmitancji – współczynnika przepuszczalności światła, jest doskonałą metodą do wyznaczania parametru przejścia fazowego. Opisany wyżej efekt wynika z oddziaływań polimer-rozpuszczalnik, polimer-polimer oraz rozpuszczalnik-rozpuszczalnik, a główną rolę w przemianie odgrywają zmiany w wiązaniach wodorowych oraz oddziaływaniach hydrofobowych. Poniżej temperatury LCST następuje hydratacja ramion POEGMA, które występują wówczas w formie rozwiniętej. Powyżej temperatury przejścia fazowego, polimer ulega dehydratacji i przyjmuje strukturę globularną. Analiza transmitancji roztworu polimeru o rdzeniu ligniny wykazała wartość parametru LCST na poziomie 70°C, wówczas zaobserwowano zmętnienie – przepuszczalność optyczna wodnego roztworów została zredukowana do wartości poniżej 50%. Ponadto zaobserwowano efektywne uwalnianie kurkuminy w temperaturze powyżej wartości LCST. Zademonstrowane wyniki jednoznacznie wskazują potencjalne możliwości zastosowania opracowanego systemu do termicznie kontrolowanego uwalniania leków.

2. Modyfikacja drewna technikami ATRP

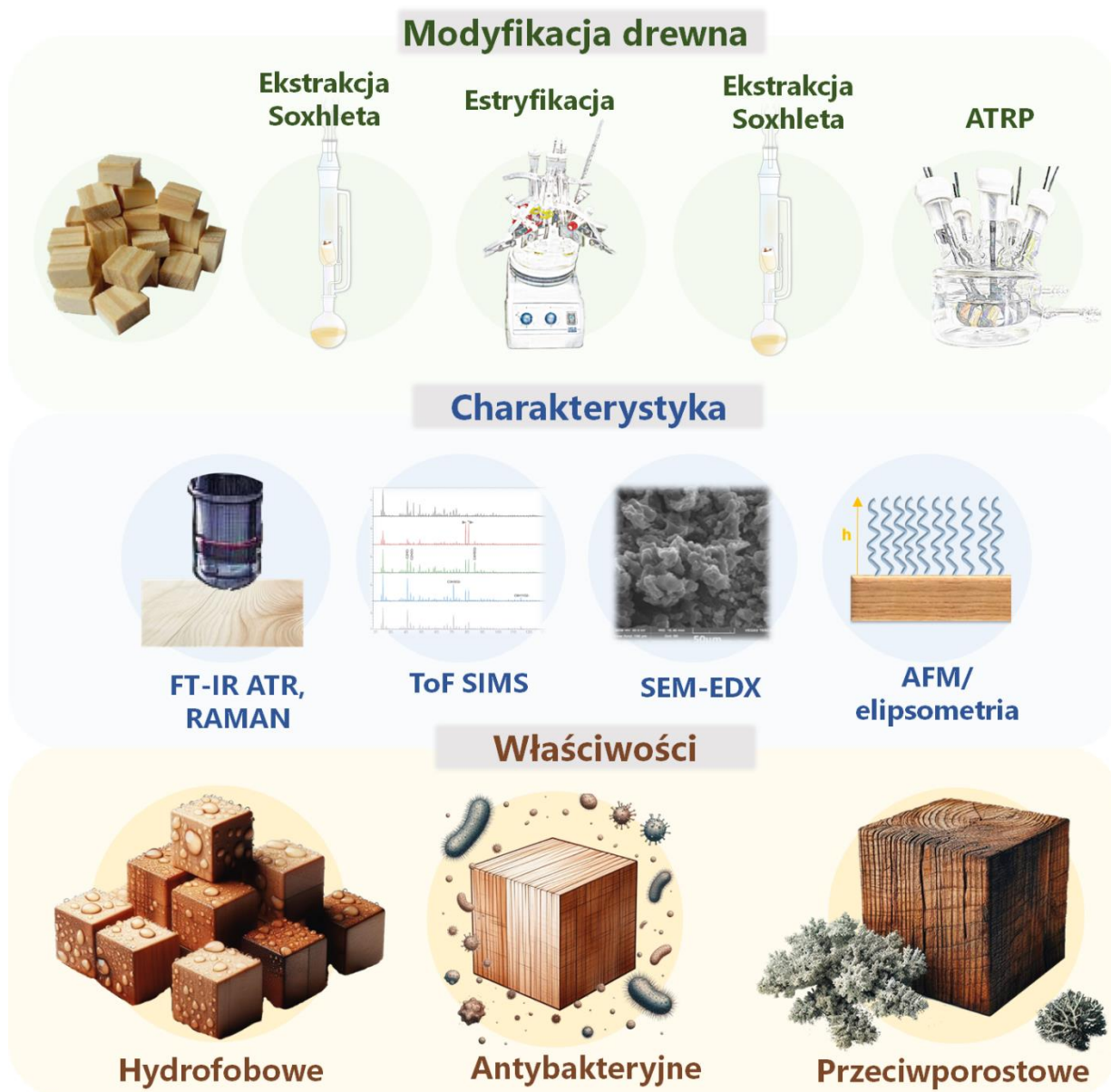
Nowatorskim aspektem prac badawczych prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej było szczepienie polimetakrylanów o właściwościach hydrofobowych, antybakteryjnych oraz przeciwporostowych z różnych gatunków drewna stosując powierzchniowo inicjowaną polimeryzacją rodnikową z przeniesieniem atomu (SI-ATRP). Motywacją do podjęcia próby modyfikacji surowego drewna technikami polimeryzacji rodnikowej o charakterze kontrolowanym jest konieczność ulepszania właściwości użytkowych drewna ze względu na jego szerokie zastosowanie w sektorze budowlanym. Drewno pomimo wysokiej trwałości i estetycznego wyglądu charakteryzuje się wysoką hydrofilowością, co w konsekwencji może prowadzić do degradacji przez szereg czynników zarówno abiotycznych (chemicznych i fizycznych), jak i biotycznych (biologicznych), które często działają jednocześnie [45, 46, 51, 186]. Dodatkowo korzystnym aspektem funkcjonalizacji drewna technikami ATRP jest budowa ściany komórkowej, a mianowicie obecność alifatycznych oraz fenolowych grup hydroksylowych, które w wyniku estryfikacji czynnikiem bromującym mogą zostać przekształcane w miejsca inicjacji ATRP [162-164].

W omawianych pracach [D2, D3, D4,] szczepienie polimerów ze struktury drewna zrealizowano stosując koncepcję „grafting from”. W pierwszym etapie przeprowadzono estryfikację grup hydroksylowych stosując bromek 2-bromoizobutyrylu w celu wprowadzenia miejsc inicjacji ATRP, następnie drewno modyfikowano różnorodnymi polimerami za pomocą technik powierzchniowo inicjowanej ATRP charakteryzujących się zredukowanym stężeniem kompleksu katalitycznego – stosując metaliczną miedź w roli czynnika redukującego oraz pomocniczego aktywatora (SARA ATRP) [D2, D4] oraz metaliczne srebro pośredniczące w regeneracji aktywatorów poprzez przeniesienie elektronów (Ag^0 ARGET ATRP) [D3]. Ze względu na porowatą strukturę drewna oraz obecność substancji niskocząsteczkowych w jego masie, przed przystąpieniem do modyfikacji oraz po każdym etapie modyfikacji, przeprowadzono ekstrakcję Soxhleta stosując różnorodne rozpuszczalniki w zależności od etapu modyfikacji oraz stosowanego monomeru na etapie polimeryzacji. Warto nadmienić, iż przeprowadzono modyfikację struktur różnych gatunków drewna występujących zarówno w Polsce tj. sosny [D2], jesionu [D3], dębu szypułkowego, dębu czerwonego, modrzewia, wiśni, klonu, orzecha [D4], jak i gatunków drewna egzotycznego tj. jatoby i merbau [D4]. Zatem koncepcja szczepienia szczonek polimerowych technikami SI-ATRP jest uniwersalna niezależnie od rodzaju modyfikowanego drewna. W efekcie modyfikacji drewna otrzymano kompozyty o właściwościach hydrofobowych [D2, D3, D4], antybakteryjnych [D3] i przeciwporostowych [D4].

Celem potwierdzenia funkcjonalizacji drewna na każdym etapie modyfikacji zastosowano szereg technik analizy instrumentalnej, w tym:

- fourierowską spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FT-IR ATR) – analiza jakościowa uzyskanych kompozytów polimerowych;
- spektroskopię Ramana – analiza jakościowa uzyskanych kompozytów polimerowych;
- spektrometrię mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF-SIMS) – analiza jakościowa bromowanego drewna oraz uzyskanych kompozytów polimerowych;
- elektronowy mikroskop skaningowy wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) – badanie morfologii powierzchni kompozytów drewno-polimer wraz z analizą pierwiastkową;
- mikroskopię sił atomowych (AFM) – analiza obrazów topograficznych warstw polimerowych utworzonych na materiale referencyjnym (płytki krzemowe) oraz wyznaczanie wysokości szczotek polimerowych na materiale referencyjnym;
- elipsometrię – wyznaczanie wysokości szczotek polimerowych na materiale referencyjnym.

Po potwierdzeniu modyfikacji drewna polimerami przeprowadzono charakterystykę uzyskanych kompozytów pod kątem właściwości nowego materiału wynikających z wbudowania łańcuchów polimerowych (**Rys. 9**).



Rys. 9. Proces modyfikacji chemicznej drewna oraz sposoby charakterystyki otrzymanych kompozytów o właściwościach hydrofobowych, antybakteryjnych oraz przeciwpoporostowych.

Modyfikując drewno, polimeryzację inicjowano jednocześnie z inicjatora niskocząsteczkowego obecnego w mieszaninie reakcyjnej (ang. *sacrificial initiator*) – α -bromoizomałnanu etylu (EBiB), inicjatora przyłączonego do struktury drewna oraz płytek krzemowych, zakładając iż polimeryzacja zachodzi z porównywalną stałą szybkości reakcji z każdego z inicjatorów. Dodatek inicjatora niskocząsteczkowego umożliwił monitorowanie kinetyki polimeryzacji w czasie rzeczywistym oraz wyznaczenie liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n), jak i rozrzutu mas cząsteczkowych (M_w/M_n) polimerów powstających w roztworze.

W pracy [D2] przeprowadzono szczepienie poli(met)akrylanów z powierzchni drewna jodłowego wytwarzając hydrofobowe powłoki w postaci homopolimerów lub kopolimerów blokowych (Tabela 1).

Tabela 1. Synteza polimerów hydrofobowych w roztworze oraz szczepienie szczotek polimerowych z powierzchni drewna i materiału referencyjnego techniką SARA ATRP.¹

Nr syntezy	Monomer	Konwersja monomeru ² [%]	k_p^{app} ³ [h ⁻¹]	DP _{n,theo} ² (na łańcuch)	$M_{n,theo}$ ⁴ (x10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁵ (x10 ⁻³)	M_w/M_n ⁵	Wysokość szczotek polimerowych ⁶ (nm)	σ ⁷ (nm ⁻²)	Θ ⁸ (°)
1	nBA	54	0,467	540	69,2	42,5	1,23	37,8 ± 1,2	0,58	137,70 ± 7,35
2	tBA	64	0,707	640	81,6	67,4	1,12	25,3 ± 1,0 64,5 ± 0,5 ⁹	0,23	116,72 ± 6,73
3	MMA	16	0,137	159	16,1	31,7	1,28	7,67 ± 0,39	0,17	88,25 ± 4,37

¹Warunki reakcji: T = 50°C; V_{tot} = 50 mL; t = 1,60 h dla syntezy 1, t = 1,33 h dla syntezy 2, t = 1,5 h dla syntezy 3; [Monomer]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂/TPMA]₀ = 1000/1/0,2. SARA ATRP z zastosowaniem metalicznej miedzi w roli czynnika redukującego o wymiarach: d = 0,1 cm, l = 40 cm;

²Konwersja monomeru oraz teoretyczny stopień polimeryzacji (DP_{n,theo}) obliczone na podstawie analizy ¹H NMR próbek mieszaniny reakcyjnej pobieranych w odstępach czasu, DP_{n,theo} = (Konwersja monomeru · [Monomer]₀)/[EBiB]₀ [187];

³Pozorna stała szybkości propagacji równa współczynnikowi kierunkowemu prostej zależności ln([M]₀/[M]) = f(t) zobrazowanej na Rys. 10 [187];

⁴M_{n,theo} = ([Monomer]₀/[EBiB]₀) · Konwersja monomeru · M_{Monomer} + M_{EBiB};

⁵M_{n,app} oraz M_w/M_n wyznaczona stosując technikę GPC;

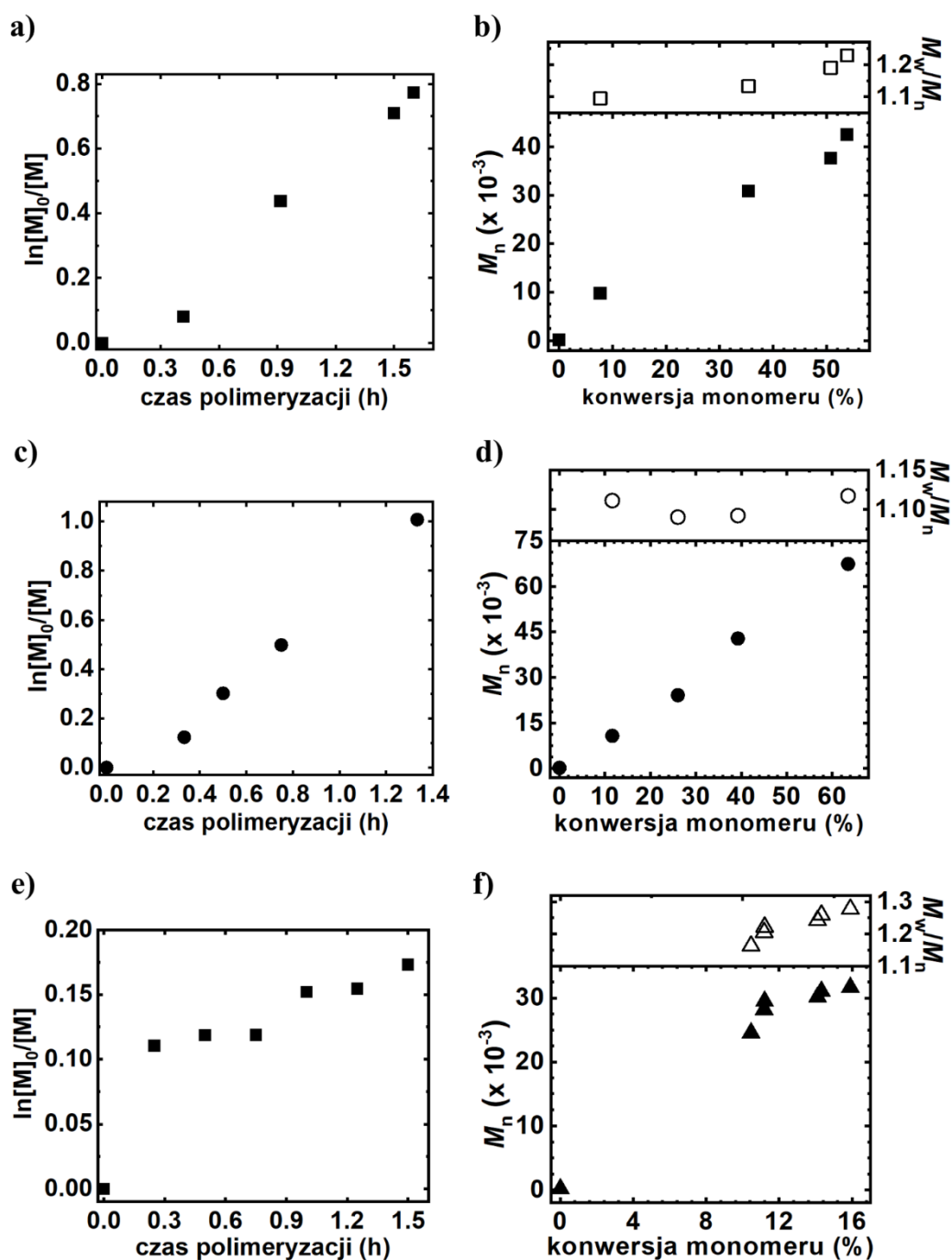
⁶Wysokość szczotek polimerowych (h_{dry}) mierzona w stanie suchym na materiale referencyjnym (płytki krzemowe szczepione polimerami), wyznaczona stosując metodę AFM (wartości odnoszą się do całkowitej wysokości warstwy polimeru wraz z warstwą bromosilanową);

⁷Gęstość szczepienia (σ) łańcuchów polimerowych obliczona z równania: $\sigma = N_A \cdot h_{dry} \cdot \rho / M_n$, uwzględniając liczbę Avogadro (N_A), grubość warstwy szczotek polimerowych mierzona w stanie suchym (h_{dry}), gęstość odpowiednich polimerów (PnBA: ρ = 1,08 g/cm³ [188], PtBA: ρ = 1,00 g/cm³ [188], PMMA: ρ = 1,18 g·cm⁻³ [189]) oraz liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) polimeru powstałego w roztworze uzyskaną w wyniku pomiarów GPC (dla polimerów liniowych rosnących w roztworze, zakłada się więc, że kinetyka polimeryzacji w procesie inicjowanym powierzchniowo i polimeryzacja w roztworze są zbliżone);

⁸Kąty zwilżania (Θ) wodą zmierzone w temperaturze 22°C (po 120 s), a otrzymane obrazy poddano analizie w programie Kropla, stanowią one średnią z trzech próbek;

⁹Wysokość szczotek kopolimerowych PnBA-*b*-PtBA wyznaczona stosując metodę AFM.

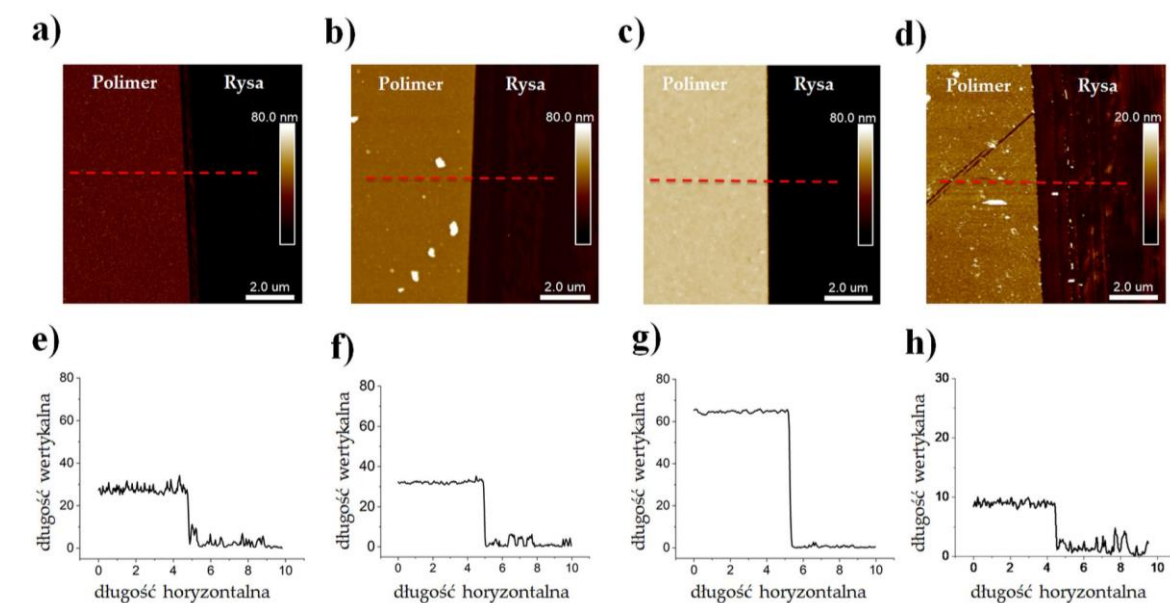
Ze względu na właściwości estetyczne oraz wytrzymałościowe drewno jodłowe jest materiałem powszechnie stosowanym w budownictwie oraz do produkcji mebli. Niemniej jednak w wyniku procesów degradacji fizycznej, chemicznej i mechanicznej traci swoje unikalne właściwości jakościowe. Dlatego dąży się do poszukiwania nowych koncepcji modyfikacji, które redukują zdolność drewna do absorpcji wody [190]. W związku z powyższym, w pracy [D2] przeprowadzono polimeryzację monomerów hydrofobowych: akrylanu *n*-butylu, akrylanu *tert*-butylu oraz metakrylanu metylu z próbek drewna jodłowego poprzez zastosowanie techniki SI-SARA ATRP. Do skutecznej redukcji dezaktywatora – Cu^{II}, do aktywnej formy katalizatora – Cu^I, wykorzystano metaliczną miedź, która redukuje kompleks katalityczny i pełni funkcję pomocniczego aktywatora zgodnie z mechanizmem komproporcjonowania oraz dysproporcjonowania [182]. Wskazana charakterystyka umożliwia ustalenie dynamicznej równowagi pomiędzy dwiema postaciami katalizatora, zapewniając kontrolowaną polimeryzację. Opracowana koncepcja powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji akrylanów ze struktur drewna jodłowego zapewniła kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji, co obrazują liniowe zależności logarytmu ze stężenia monomeru w funkcji czasu polimeryzacji, liniowy przyrost M_n powstającego polimeru w funkcji konwersji monomeru oraz wąskie rozrzuty mas cząsteczkowych produktów końcowych ($M_w/M_n = 1,23$ oraz $1,12$ kolejno dla PnBA oraz PnBA-*b*-PtBA) (**Rys. 10a, b**). Analogicznie na materiale referencyjnym uzyskano szczotki polimerowe PnBA o wysokości $37,8 \pm 1,2$ nm (**Rys. 11a, e**) oraz kopolimerowe o wysokości $64,5 \pm 0,5$ nm (**Rys. 11c, g**).



Rys. 10. Polimeryzacja monomerów hydrofobowych, (a, b) nBA, (c, d) tBA oraz (e, f) MMA, z udziałem niskocząsteczkowego inicjatora (EBiB) w obecności drewna jodłowego. Wykresy zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji (a, c, e) oraz M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru (b, d, f) [D2]. Opublikowane za zgodą Elsevier Ltd, Copyright 2021.

Obrazy AFM (**Rys. 11**) topografii modyfikowanego materiału referencyjnego potwierdziły efektywną modyfikację jego powierzchni oraz umożliwiły wyznaczenie grubości szczotek polimerowych. Wysokość szczotek zbudowanych z kopolimeru blokowego PnBA-*b*-PtBA ($l = 64,5 \pm 0,5$ nm) jest w przybliżeniu równa sumie wysokości szczotek homopolimerów PnBA ($l = 37,8 \pm 1,2$ nm) i PtBA ($l = 25,3 \pm 1,0$ nm), co jednocześnie wskazuje na zachowaną w pełni

funkcyjności halogenkowych grup końcowych pierwszego bloku polimerowego zbudowanego z podjednostek *n*BA.

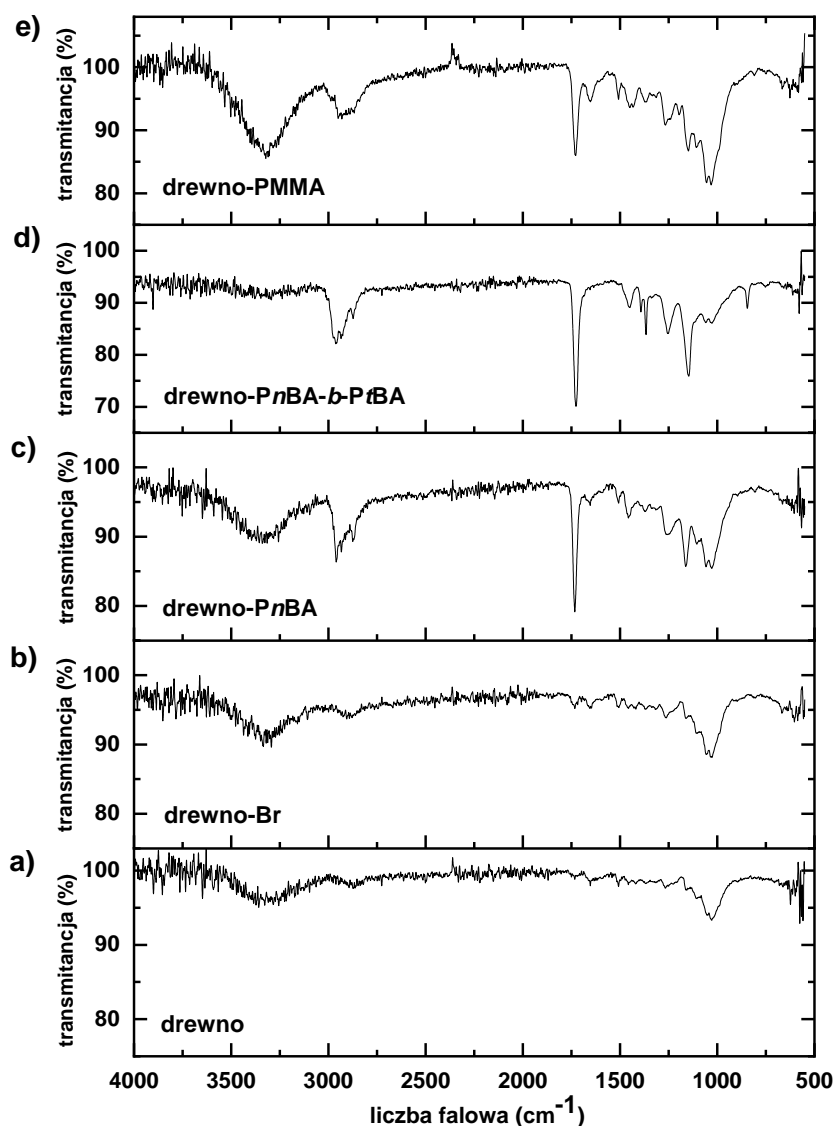


Rys. 11. Obrazy AFM topografii powłok **a)** PnBA; **b)** PtBA; **c)** PnBA-b-PtBA; **d)** PMMA szczepionych z powierzchni płytek krzemowych oraz odpowiadające im profile przekroju poprzecznego uchwycone w miejscach oznaczonych czerwoną przerywaną linią – odpowiednio: **e)** PnBA, **f)** PtBA, **g)** PnBA-b-PtBA, **h)** PMMA [D2]. Opublikowano za zgodą Elsevier Ltd, Copyright 2021.

W odróżnieniu od polimeryzacji akrylanów, dla syntezy PMMA zaobserwowano nieliniową zależność logarymiczną, świadczącą o zmiennym stężeniu propagujących rodników w analizowanym czasie polimeryzacji, co wskazuje na mało efektywną redukcję $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}-\text{X}$ do $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$. Jak również nie zaobserwowano liniowego przyrostu M_n powstającego polimeru w funkcji konwersji monomeru (**Rys. 10e, f**). Omawiany proces charakteryzował się gwałtownym zużyciem monomeru w początkowym etapie polimeryzacji, po czym nastąpiło zahamowanie zarówno konwersji monomeru, jak i wzrostu długości łańcuchów polimerowych uzyskanego produktu. Wobec powyższego podjęto próby optymalizacji szczepienia szczotek poli(metakrylanu metylu) z powierzchni drewna w toku dalszych prac badawczych [D3].

Modyfikację chemiczną drewna jodłowego, podobnie jak pozostałych typów drewna – opisaną w dalszej części rozprawy doktorskiej – potwierdzono stosując spektroskopię FT-IR, analizując zarówno drewno przed modyfikacją, jak i szczepione inicjatorem ATRP oraz szczotkami polimerowymi (**Rys. 12**). Na widmach FT-IR bromowanego drewna (**Rys. 12b**) obserwuje się pasma 667 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających C–Br, co świadczy o jego modyfikacji inicjatorem ATRP, gdyż pasma te nie są widoczne w przypadku próbek drewna

niezmodyfikowanego (**Rys. 12a**). Dodatkowa obecność pasma przy 796 cm^{-1} świadczy o występowaniu drgań zginających ugrupowań C–H w grupach $-\text{CH}_3$ cząstek wbudowanego bromku. Widoczne są również pasma pochodzące od drgań rozciągających C=O przy 1740 cm^{-1} . Wspomniane pasmo występuje zarówno w drewnie niezmodyfikowanym, jak i zmodyfikowanym bromem, jednakże widoczny jest zauważalny wzrost intensywności absorpcji ze względu na obecność ugrupowań bromkowych [73]. W widmach FT-IR próbek szczepionych poli(met)akrylanami widoczne są charakterystyczne pasma absorpcji dla PnBA (**Rys. 12c**), PtBA (**Rys. 12d**) i PMMA (**Rys. 12e**). W wyniku wbudowania do podjednostek inicjatora ATRP – osadzonego na powierzchni drewna – segmentów pochodzących od poli(met)akrylanów zaobserwowano wzrost intensywności pasm drgań rozciągających C–H grup metylenowych i grup metylowych (w zakresie $2870\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$) oraz pasm drgań rozciągających C=O i C–O–C w grupach estrowych (odpowiednio przy 1740 cm^{-1} i 1160 cm^{-1}). Ponadto charakterystyczne dla akrylanów pasmo absorpcji widoczne jest przy 1457 cm^{-1} , co odpowiada drganiom zginającym C–H grup $-\text{CH}_3$ oraz $-\text{CH}_2$. Natomiast pasma absorpcji charakterystyczne dla poli(akrylanu *tert*-butylu) obecne są przy 1367 cm^{-1} , co z kolei przypisano drganiom zginającym C–H grup metylenowych ugrupowań *tert*-butylowych.



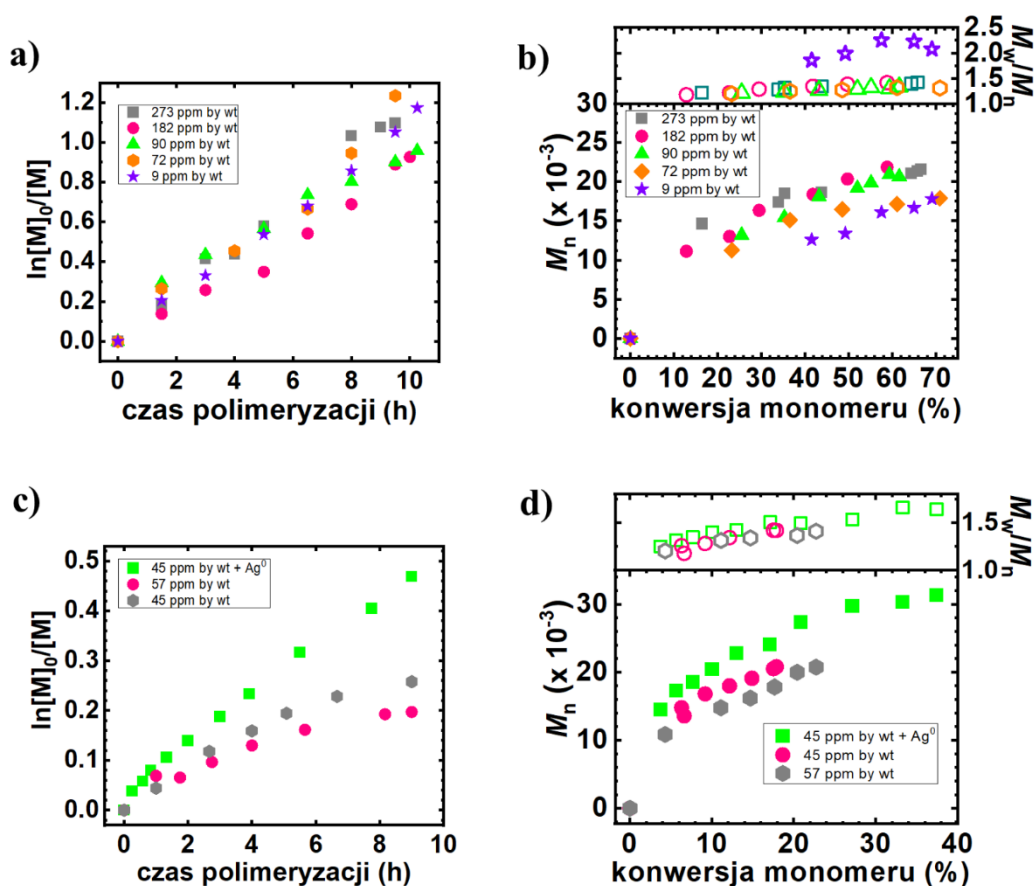
Rys. 12. Widma FT-IR: **a)** drewna niezmodyfikowanego, **b)** drewna estryfikowanego inicjatorem ATRP (drewno-Br) i **c)** drewna szczepionego PnBA (drewno-PnBA), a następnie **d)** PtBA (drewno-PnBA-b-PtBA) oraz **e)** PMMA (drewno-PMMA) [D2]. Opublikowane za zgodą Elsevier Ltd, Copyright 2021.

W pracy [D3] podjęto próby optymalizacji procesu szczepienia PMMA z powierzchni drewna jesionowego poprzez użycie powierzchniowo inicjowanej techniki ARGET ATRP, stosując metaliczne srebro (Ag^0) w roli czynnika redukującego kompleks dezaktywatora do aktywatora. W przeciwieństwie do metali stosowanych w metodzie SARA ATRP srebro pełni wyłącznie funkcję związku redukującego, nie wywołując reakcji ubocznych [113, 173, 191]. Redukcja $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ z użyciem metalicznego srebra jest procesem jedno-elektronowym, nie aktywuje więc dodatkowej ilości $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$, przez co może znacznie zredukować udział wspomnianych reakcji ubocznych. Ponadto Ag^0 jest stosunkowo obojętne wobec typowych odczynników mieszaniny reakcyjnej do polimeryzacji, co może minimalizować niepożądane

powstawanie rodników lub przedwczesne zakańczanie łańcuchów polimerowych, powszechnie obserwowane gdy stosuje się przykładowo technikę SARA ATRP [192, 193].

Tymczasem na wybór drewna jesionowego jako potencjalnego kandydata do modyfikacji wpłynęła jego wysoka elastyczności, lekkość, odporności na wstrząsy, jak i estetyczny wygląd. W rezultacie równie istotnym celem przedstawionych badań oprócz nadania właściwości hydrofobowych, było uzyskanie powierzchni antybakteryjnych poprzez szczepienie poli(metakrylanem 2-dimetyloaminoetylu).

W pierwszej kolejności przeprowadzono serię syntez PMMA mających na celu zredukowanie stężenia kompleksu katalitycznego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$, przy założonym stopniu polimeryzacji ($\text{DP}_{\text{zał.}}$) równym 600, definiowanym jako stosunek molowy monomeru do niskocząsteczkowego inicjatora ATRP (**Rys. 13a, b**).



Rys. 13. Wpływ stężenia kompleksu katalitycznego na polimeryzację (a, b) MMA oraz (c, d) DMAEMA techniką ARGET ATRP. Wykresy zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji (a, c) oraz M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru (b, d) [D3]. Opublikowano za zgodą MPDI, Basel, Switzerland, Copyright 2021.

Zastosowanie stężenia katalizatora w zakresie od 273 ppm^γ do 72 ppm^γ, zapewniło kontrolowaną polimeryzację metakrylanu metylu. Zarówno wykres logarytmiczny (**Rys. 13a**) oraz zależność przyrostu masy cząsteczkowej polimeru w funkcji konwersji monomeru wykazują przebieg liniowy (**Rys. 13b**). W tym przypadku otrzymano polimery o wąskim rozkładzie mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1,31-1,44$). Kontrolę nad polimeryzacją utracono stosując bardzo niskie stężenie katalizatora, rzędu 9 ppm^γ wagowych, na co wskazuje wysoka dyspersyjność produktu końcowego ($D = 2,08$).

Ponadto w pracy [**D3**] przedstawiono koncepcję polimeryzacji DMAEMA – monomeru posiadającego trzeciorzędową grupę aminową w łańcuchu bocznym. W wyniku czwartorzędowania grup aminowych istnieje możliwość uzyskania funkcjonalnego materiału o właściwościach antybakteryjnych. Początkowo w celu polimeryzacji DMAEMA również zastosowano technikę Ag⁰ ARGET ATRP. Polimeryzację charakteryzowała liniowa zależność $\ln([M]_0/[M])$ –czas trwania procesu (**Rys. 13c**), osiągając około 37% konwersji monomeru w końcowym jej etapie. Jak pokazano na wykresie zależności M_n w funkcji konwersji DMAEMA (**Rys. 13d**), na początkowym etapie syntezy masa cząsteczkowa polimeru gwałtownie wzrastała, po czym zaobserwowano odchylenie od liniowości w kierunku niższych mas cząsteczkowych, zatrzymując przyrost M_n przy około 30% konwersji monomeru – masa molowa polimeru nieznacznie wzrastała pomimo zużycia monomeru (**Rys. 13c, d**). W wyniku syntezy uzyskano końcowy produkt polimerowy o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1,64$).

W kolejnym etapie zaproponowano koncepcję polimeryzacji DMAEMA bez konieczności wprowadzania zewnętrznego czynnika redukującego, zakładając w tym przypadku właściwości redukujące samego monomeru – redukcja dezaktywatora do aktywatora za sprawą monomeru (**Rys. 13c, d**) [94, 98, 194]. Dodatkowo potwierdzono, że metakrylan 2-dimetyloaminoetylu w obecności kompleksu katalitycznego Cu^{II} (dezaktywatora) może uczestniczyć w polimeryzacji jako inimer, co w tym przypadku oznacza, że jednocześnie pełni rolę inicjatora i monomeru. Dzieje się tak, ponieważ aminy trzeciorzędowe, jak chociażby DMAEMA, mogą być utleniane przez nadtlarki i kationy metali przejściowych na wyższych stopniach utlenienia do rodników, które w takim układzie są zdolne do inicjowania polimeryzacji. W związku z powyższym w systemie polimeryzacyjnym, w którym obecny jest jon Cu²⁺ oraz metakrylan 2-dimetyloaminoetylu tworzy się para redoks inicjująca polimeryzację, w której to DMAEMA pełni równocześnie funkcję

^γ W publikacjach [**D1, D2**] stężenie katalizatora definiowano jako stosunek molowy katalizatora do monomeru, natomiast w pracach [**D3, D4**] stężenie kompleksu podawano jako stężenie wagowe – stosunek masy katalizatora do masy wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej.

czynnika redukującego oraz inicjatora [195-198]. W rezultacie synteza, w której zastosowano 45 ppm⁷ katalizatora bez dodatku metalicznego srebra charakteryzowała się stałym stężeniem propagujących rodników (liniowa zależność $\ln([M]_0/[M])$ –czas polimeryzacji), jednakże zaobserwowano blisko dwukrotnie niższą szybkość polimeryzacji (porównano wartości k_p^{app} poszczególnych reakcji). Niemniej jednak brak Ag^0 w mieszaninie reakcyjnej skutkowało otrzymaniem końcowego produktu o węższym rozrzucie mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1,42$). Zwiększenie stężenia katalizatora do 57 ppm⁷ wagowo skutkowało większą szybkością polimeryzacji, uzyskując konwersję monomeru na poziomie 23%, jednak miało to nieznaczny wpływ na jakość końcowego związku wielkocząsteczkowego, ponieważ uzyskano polimer o porównywalnej rozrzucie mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1,41$).

W efekcie przeprowadzonych syntez optymalizacyjnych zaplanowano polimeryzację MMA oraz DMAEMA w warunkach optymalnych (**Tabela 2, Rys. 14**).

Tabela 2. Synteza polimerów hydrofobowych oraz antybakteryjnych w roztworze oraz szczepienie szczotek polimerowych z powierzchni drewna i materiału referencyjnego techniką ARGET ATRP.¹

Nr syntezy	Monomer	[Cu ^{II} Br ₂] ₀ [ppm wagowy]	Czynnik redukujący	Konwersja monomeru ² [%]	k_p^{app} ³ [h ⁻¹]	DP _{n,theo} ² (na łańcuch)	$M_{n,theo}$ ⁴ (x10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁵ (x10 ⁻³)	M_w/M_n ⁵
1	MMA	72	Ag ⁰	71	0,120	426	42,8	17,9	1,31
2 ⁶	DMAEMA	45	-	20	0,027	120	19,1	20,2	1,41

¹Warunki reakcji: T = 50°C; V_{tot} = 15 mL; t = 9,5 h dla syntezy 1, t = 9,0 h dla syntezy 2; [Monomer]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂/TPMA]₀ = 600/1/0,048. SI-ARGET ATRP z zastosowaniem metalicznego srebra o wymiarach: d = 0,05 cm, l = 80 cm (synteza 1) lub monomeru (synteza 2) w roli czynnika redukującego;

²Konwersja monomeru oraz teoretyczny stopień polimeryzacji (DP_{n,theo}) zostały obliczone na podstawie analizy ¹H NMR próbek mieszaniny reakcyjnej pobieranych w odstępach czasu, DP_{n,theo} = (Konwersja monomeru · [Monomer]₀)/[EBiB]₀ [187];

³Pozorna stała szybkości propagacji równa współczynnikowi kierunkowemu prostej zależności $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$ zobrazowanej na **Rys. 14** [187];

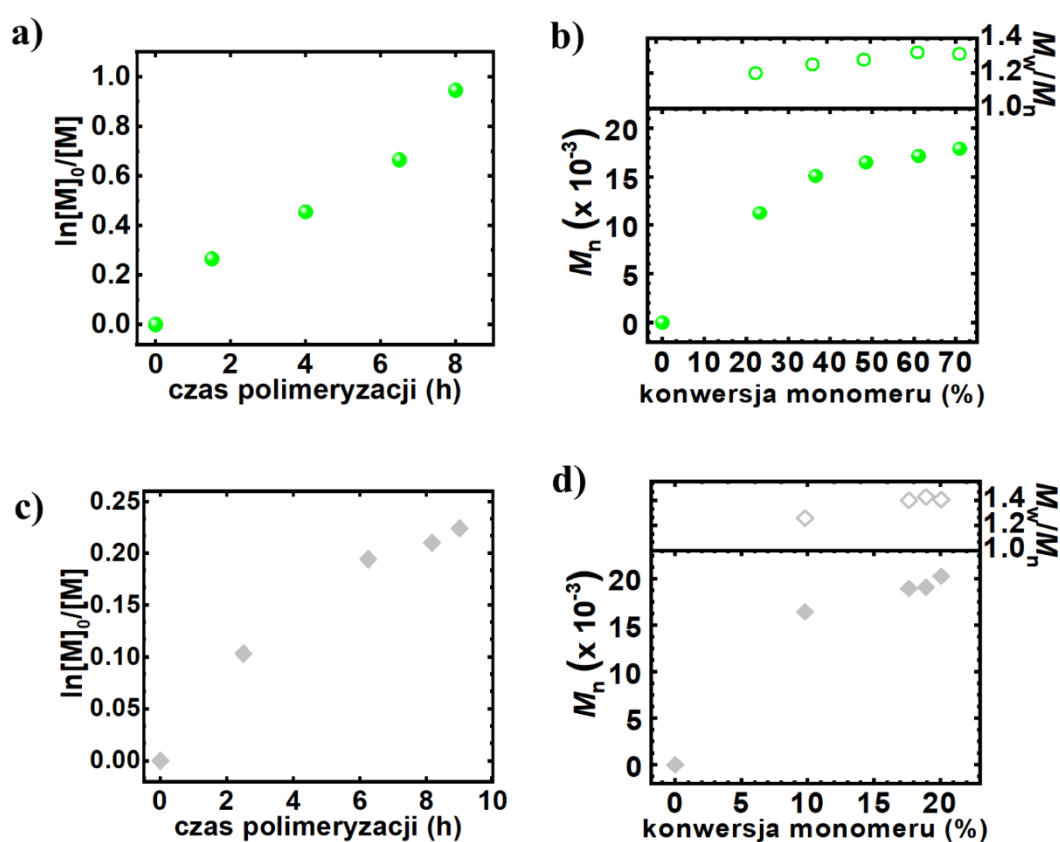
⁴ $M_{n,theo} = ([Monomer]_0/[EBiB]_0) \cdot Konwersja\ monomeru \cdot M_{Monomer} + M_{EBiB}$;

⁷ W publikacjach [D1, D2] stężenie katalizatora definiowano jako stosunek molowy katalizatora do monomeru, natomiast w pracach [D3, D4] stężenie kompleksu podawano jako stężenie wagowe – stosunek masy katalizatora do masy wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej.

⁵ $M_{n,app}$ oraz M_w/M_n wyznaczono stosując technikę GPC;

⁶Drewno modyfikowane PMMA w syntezie 1 zostało zastosowane w roli inicjatora do syntezy bloku PDMAEMA.

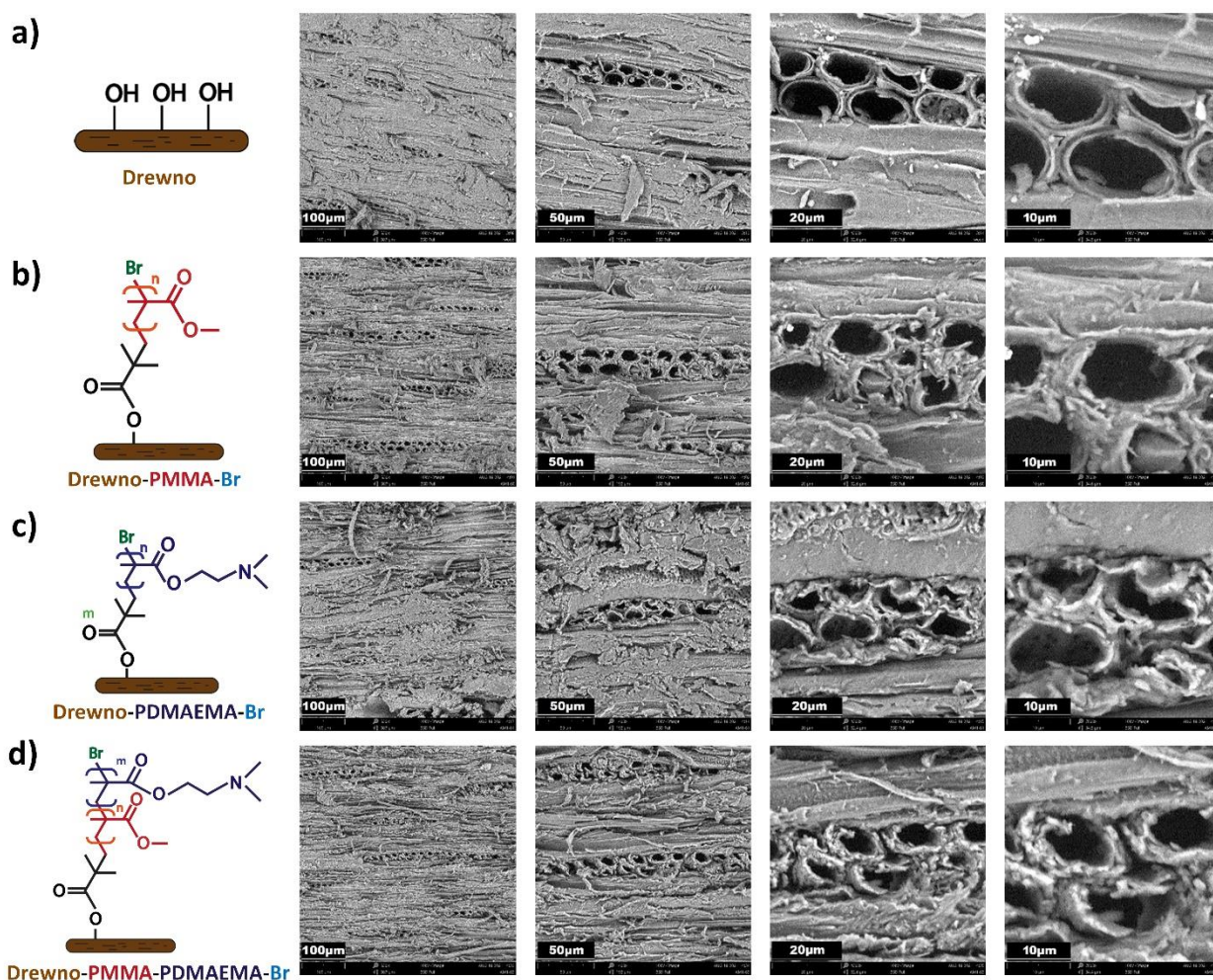
W obu syntezach zaobserwowano liniowy przebieg zależności logarytmicznej $\ln([M]_0/[M])$ –czas polimeryzacji, jak i zbliżony do liniowego przebiegu przyrost mas cząsteczkowych polimeru w funkcji konwersji monomeru (**Rys. 14**). Wyniki badań kinetycznych wskazują na kontrolowaną polimeryzację MMA i DMAEMA, prowadzącą do uzyskania polimeru o niskiej dyspersyjności na każdym etapie polimeryzacji ($M_w/M_n = 1,31$ i $1,41$ odpowiednio dla PMMA i PDMAEMA).



Rys. 14. Polimeryzacja MMA (a, b) oraz DMAEMA (c, d) z udziałem niskocząsteczkowego inicjatora (EBiB) w obecności drewna jesionowego. Wykresy zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji (a, c) oraz M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru (b, d) [D3]. Opublikowano za zgodą MPDI, Basel, Switzerland, Copyright 2021.

Struktury łańcuchów PMMA i PDMAEMA rosnących w mieszaninie reakcyjnej zostały potwierdzone z wykorzystaniem techniki ^1H NMR. Natomiast morfologię włókien drewna, zarówno przed, jak i po modyfikacji szczotkami polimerowymi, przeanalizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (**Rys. 15**). Ponadto w celu potwierdzenia modyfikacji

drewna polimerami zastosowano technikę FT-IR ATR, identyfikując różnice w strukturze chemicznej drewna na każdym etapie modyfikacji. Szczegółowe wyniki wraz z wykresami oraz analizę wyników ujęto w pracy [D3]. Obraz SEM drewna modyfikowanego PMMA prezentuje ciągłą warstwę polimeru w strukturze drewna (**Rys. 15b**). Analogiczną morfologię powierzchni zaobserwowano dla szczotek PDMAEMA przytwierdzonych do bromowanego drewna (**Rys. 15c**). Wyraźną różnicę zaobserwowano analizując morfologię powierzchni drewna niezmodyfikowanego a sfunkcjonalizowanego polimerami. Analiza powierzchni drewna zarówno przed, jak i po modyfikacji, jednoznacznie potwierdza obecność struktur polimerowych na powierzchni zmodyfikowanego drewna jesionowego (**Rys. 15b-d**). Duża ilość materiału polimerowego widoczna jest na ścianach naczyń drewna, co jest szczególnie wyraźne na mikrografii SEM o dużym powiększeniu. Szczepienie polimerów ze struktury drewna nie jest przestrzennie jednorodne ze względu na zróżnicowanie w modyfikacji powierzchni inicjatorem ATRP w związku z porowatą strukturą materiału.



Rys. 15. Obraz SEM topografii powierzchni (a) drewna niezmodyfikowanego, drewna sfunkcjonalizowanego (b) PMMA, (c) PDMAEMA oraz (d) PMMA-b-PDMAEMA [D3]. Opublikowano za zgodą MPDI, Basel, Switzerland, Copyright 2021.

Kolejny projekt opisany w pracy [D4] obejmował syntezę poli(metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego) (**Tabela 3**) oraz poli(akrylanu *n*-butylu) (**Tabela 4**) ze struktur ściany komórkowej pięciu gatunków drewna europejskiego (dąb, orzech, wiśnia, modrzew i klon) oraz dwóch gatunków drewna egzotycznego (merbau i jatoba), mając na celu uzyskanie powierzchni przeciwporostowych o zredukowanej hydrofilowości.

Tabela 3. Synteza polimerów przeciwporostowych w roztworze oraz szczepienie szczotek polimerowych z powierzchni różnego rodzaju drewna i materiału referencyjnego techniką SARA ATRP.¹

Nr syntezy	Rodzaj drewna	Konwersja monomeru ² [%]	k_p^{app} ³ [h ⁻¹]	DP _{n,theo} ² (na łańcuch)	$M_{n,theo}$ ⁴ (x10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁵ (x10 ⁻³)	M_w/M_n ⁵	Wysokość szczotek polimerowych ⁶ (nm)	σ^7 (nm ⁻²)
1	dąb	21,6	0,149	151	45,6	22,3	1,29	13,1 ± 0,1	0,38
2	orzech	20,5	0,150	144	43,3	25,3	1,38	15,8 ± 0,1	0,41
3	wiśnia	31,5	0,181	220	66,3	34,7	1,42	31,7 ± 0,1	0,60
4	klon	24,5	0,167	172	51,6	20,7	1,31	13,7 ± 0,1	0,43
5	modrzew	28,2	0,188	198	59,4	24,7	1,32	15,7 ± 0,1	0,41
6	merbau	20,6	0,143	144	43,4	23,3	1,25	12,6 ± 0,1	0,35
7	jatoba	24,6	0,172	172	51,8	25,3	1,31	13,7 ± 0,1	0,35

¹Warunki reakcji: T = 50°C; V_{tot} = 50 mL; t = 2 h; [OEGMA₃₀₀]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂/TPMA]₀ = 700/1/0,2. SARA ATRP z zastosowaniem metalicznej miedzi w roli czynnika redukującego o wymiarach: d = 0,1 cm, l = 50 cm; [Cu^{II}Br₂]₀ = 101 ppm⁷;

²Konwersja monomeru oraz teoretyczny stopień polimeryzacji (DP_{n,theo}) zostały obliczone na podstawie analizy ¹H NMR próbek mieszaniny reakcyjnej pobieranych w odstępach czasu, DP_{n,theo} = (Konwersja OEGMA₃₀₀ · [OEGMA₃₀₀]₀/[EBiB]₀) [187];

³Pozorna stała szybkości propagacji równa współczynnikowi kierunkowemu prostej zależności ln([M]₀/[M]) = f(t) zobrazowanej na **Rys. 16** [187];

⁴M_{n,theo} = ([OEGMA₃₀₀]₀/[EBiB]₀) · Konwersja monomeru · M_{POEGMA} + M_{EBiB};

⁵M_{n,app} oraz M_w/M_n wyznaczono stosując technikę GPC.

⁶Wysokość szczotek polimerowych (h) na materiale referencyjnym (płytki krzemowe szczepione polimerami) wyznaczona stosując elipsometrię (wartości odnoszą się do całkowitej wysokości warstwy polimeru wraz z warstwą bromosilanową, stanowią średnią wartość dwóch pomiarów);

⁷ W publikacji [D4] stężenie kompleksu katalitycznego podawano jako stężenie wagowe – stosunek masy katalizatora do masy wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej.

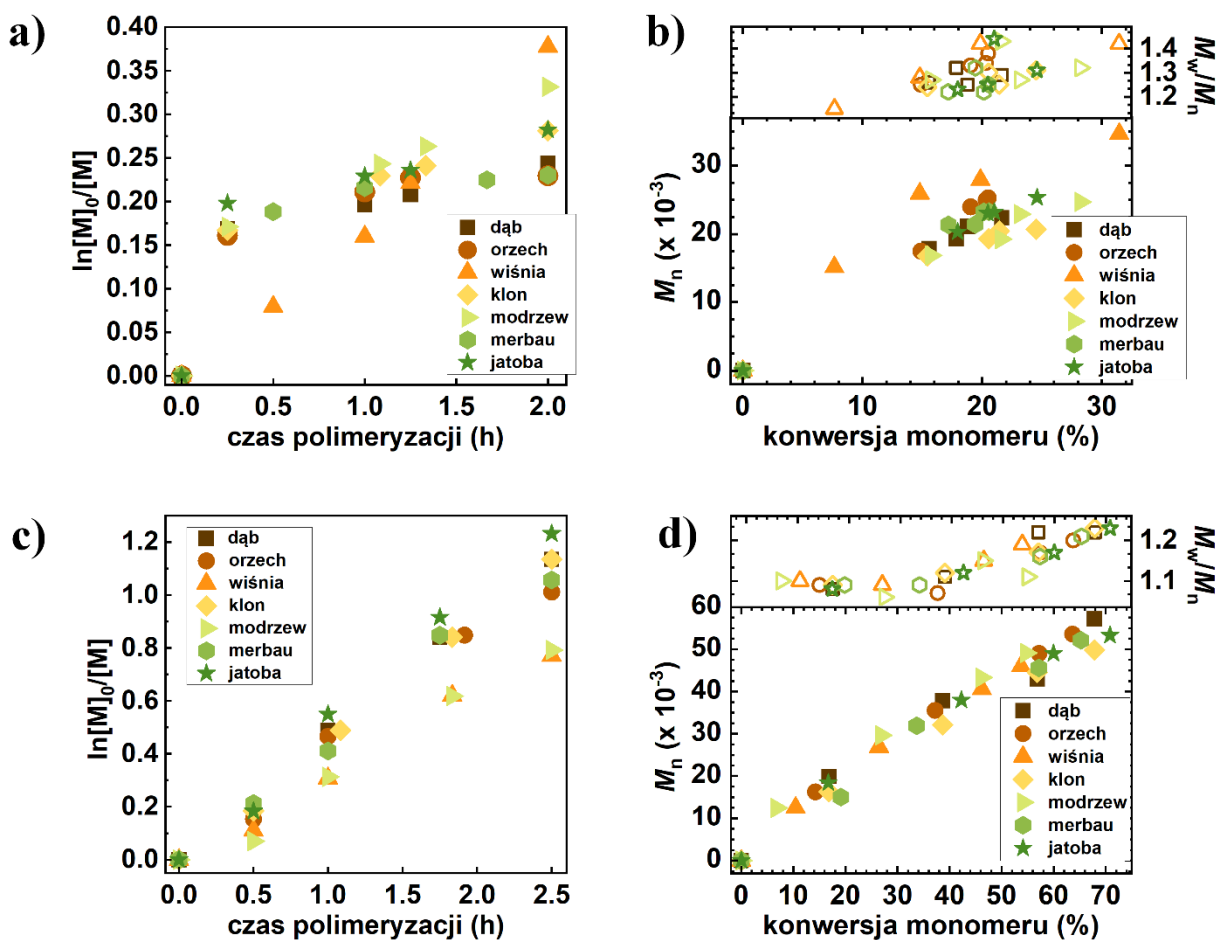
⁷Gęstość szczeplenia (σ) łańcuchów polimerowych obliczona z równania: $\sigma = N_A \cdot h \cdot \rho / M_n$, uwzględniając liczbę Avogadro (N_A), grubość warstwy szczotek polimerowych określoną za pomocą pomiarów elipsometrycznych (h), gęstość POEGMA: $\rho = 1,08 \text{ g/cm}^3$ [199] oraz liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) polimeru powstałego w roztworze uzyskaną w wyniku pomiarów GPC (dla polimerów liniowych rosnących w roztworze, zakłada się więc, że kinetyka polimeryzacji w procesie inicjowanym powierzchniowo i polimeryzacja w roztworze są zbliżone).

Polimeryzacja OEGMA₃₀₀ ze struktury wiśni charakteryzowała się liniowym przebiegiem zależności logarytmu ze stężenia monomeru w funkcji czasu polimeryzacji oraz przyrostu mas cząsteczkowych w funkcji konwersji monomeru (**Rys. 16a, b**). W przypadku polimeryzacji wskazanego monomeru z innych typów drewna również obserwowano liniowe zależności $\ln([M]_0/[M])$ –czas polimeryzacji i M_n –konwersja monomeru, z niewielkim odchyleniem ku niższym masom cząsteczkowym w końcowym etapie reakcji. Analizując charakterystykę produktu końcowego polimeryzacji, zaobserwowano zawyżoną teoretyczną masę cząsteczkową w porównaniu z rzeczywistą masą cząsteczkową polimerów rosnących w mieszaninie reakcyjnej. Różnica ta związana jest ze zużyciem monomeru przez inicjator przyłączony do powierzchni. Stwierdzono znikomy wpływ zużycia monomeru przez płytkę krzemową, ze względu na stosunkowo niską liczbę miejsc inicjacji ATRP na 1 cm^2 płaskiej powierzchni, wynoszącą około 10^{13} – 10^{14} cząsteczek zawierających atomy Br^x [200]. Przy uwzględnieniu powierzchni płytki krzemowej równej $0,5 \text{ cm}^2$ używanej w reakcji, szacuje się, iż do powierzchni wskazanej płytki przyłączono $\sim 1,7 \cdot 10^{-17}$ mola inicjatora, natomiast w mieszaninie reakcyjnej stężenie niskocząsteczkowego inicjatora (α -bromoizomaślanu etylu) wynosi $\sim 1,4 \cdot 10^{-4}$ mola. Ukazuje to znaczną różnicę wynoszącą 13 rzędów wielkości, sugerując, że zużycie monomeru przez inicjator przyłączony do powierzchni płaskich jest nieznaczące. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę porowatą charakterystykę drewna, można przypuszczać, iż w jego strukturze znajduje się znacznie więcej kowalencyjnie związanego inicjatora, co w efekcie prowadzi do zaobserwowanego zwiększonego zużycia monomeru. Opisane zjawisko widoczne było również w naszych wcześniejszych pracach dotyczących funkcjonalizacji drewna PnBA, PtBA [D2] lub PMMA [D3]. W przypadku POEGMA różnica pomiędzy $M_{n,theo}$ oraz $M_{n,app}$ była już wyższa, co wynikało z długości łańcucha bocznego samego monomeru. W omawianym przykładzie masa cząsteczkowa polimerów wyznaczana jest z wykorzystaniem chromatografii żelowej w odniesieniu do polistyrenowych wzorców liniowych, w których masa podjednostki monomeru jest znacznie niższa w porównaniu do masy cząsteczkowej OEGMA₃₀₀.

^x Przy założeniu że 1 atom Br przypada na 1 nm^2 powierzchni płytki krzemowej.

Warto zauważyć, że polimeryzacja z drewna wiśni, oprócz osiągnięcia najefektywniejszego przereagowania monomeru, skutkowała uzyskaniem najwyższych szczotek polimerowych na powierzchni referencyjnej – $31,7 \pm 1,8$ nm. Wskazana wartość jest znacznie wyższa w porównaniu do szczotek polimerowych uzyskanych w obecności innych rodzajów drewna. Przykładowo, pomimo przereagowania monomeru na poziomie 28% podczas polimeryzacji w obecności drewna dębowego, grubość uzyskanej warstwy wynosiła zaledwie 15 nm. Wartości gęstości szczepienia warstw polimerowych na płytkach krzemowych w obecności wszystkich rodzajów drewna, z wyłączeniem drewna wiśni, mieszczą się w porównywalnym zakresie od $0,35$ nm⁻² do $0,43$ nm⁻². Jedynie w trakcie polimeryzacji z powierzchni drewna wiśni uzyskano znacznie wyższą wartość równą $0,60$ nm⁻². Wyniki gęstości szczepienia są porównywalne z wartościami literaturowymi dla szczotek POEGMA wytwarzanych na płytkach krzemowych za pomocą techniki SI-ATRP, w której aktywatory regenerowane są przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą z wykorzystaniem metalicznej miedzi [201].

Różnice w charakterystyce polimeryzacji w zależności od rodzaju modyfikowanego drewna wynikają niewątpliwie z obecności substancji chemicznych w jego strukturze. Wskazane substancje mogą przyspieszać bądź opóźniać cały proces, pełniąc rolę przeciwutleniaczy, które działają jako pomocnicze czynniki redukujące X–Cu^{II}/L do Cu^I/L, lub jako związki chemiczne, które są zdolne do kompleksowania jonów miedzi, a tym samym dezaktywowania katalizatora.



Rys. 16. Szczepienie przeciwporostowych szczotek POEGMA z inicjatora ATRP przytwierdzonego do porowatej powierzchni różnych gatunków drewna (**a, b**) oraz hydrofobowych szczotek PnBA z drewna uprzednio zmodyfikowanego POEGMA (**c, d**). Wykresy zależności $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu trwania polimeryzacji (**a, c**) oraz M_n i M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru (**b, d**) [D4].

Aby utworzyć dwufunkcyjne szczotki polimerowe o właściwościach przeciwporostowych oraz hydrofobowych na powierzchniach drewnianych i jednocześnie zweryfikować funkcjonalność grup końcowych łańcuchów POEGMA przytwierdzonych do struktury różnych gatunków drewna dobudowano kolejny blok polimerowy – PnBA (**Tabela 4**).

Tabela 4. Synteza bloku PnBA z powierzchni kompozytów drewno polimer (drewno-g-POEGMA) i materiału referencyjnego techniką SI-SARA ATRP.¹

Nr syntezy	Rodzaj drewna	Konwersja monomeru ² [%]	k_p^{app} ³ [h ⁻¹]	DP _{n,theo} ² (na łańcuch)	$M_{n,theo}$ ⁴ (x10 ⁻³)	$M_{n,app}$ ⁵ (x10 ⁻³)	M_w/M_n ⁵	Wysokość szczotek polimerowych ⁶ (nm)	σ^7 (nm ⁻²)	Wysokość szczotek polimerowych ⁸ (nm)
1	dąb	67,85	0,46	678	87,1	57,2	1,22	47,5 ± 0,1	0,54	36,2 ± 0,1
2	orzech	63,63	0,42	636	81,8	53,6	1,20	40,5 ± 0,6	0,49	24,2 ± 0,1
3	wiśnia	53,73	0,32	537	69,1	46,0	1,19	36,2 ± 0,7	0,51	44,9 ± 0,1
4	klon	67,85	0,45	678	87,1	49,8	1,23	41,1 ± 0,3	0,54	24,5 ± 0,1
5	modrzew	54,72	0,32	547	70,3	49,1	1,11	35,7 ± 0,1	0,47	30,5 ± 0,7
6	merbau	65,25	0,44	653	83,8	52,1	1,21	42,0 ± 0,2	0,52	25,5 ⁹
7	jatoba	70,83	0,50	708	91,0	53,3	1,23	44,1 ± 0,2	0,54	45,5 ± 0,6

¹Warunki reakcji: T = 50°C; V_{tot} = 50 mL; t = 2,5 h; [nBA]₀/[EBiB]₀/[Cu^{II}Br₂/TPMA]₀ = 1000/1/0,2. SARA ATRP z zastosowaniem druta miedzianego w roli czynnika redukującego o wymiarach: d = 0,1 cm, l = 40 cm; [Cu^{II}Br₂]₀ = 138 ppm⁷;

²Konwersja monomeru oraz teoretyczny stopień polimeryzacji (DP_{n,theo}) zostały obliczone na podstawie analizy ¹H NMR próbek mieszaniny reakcyjnej pobieranych w odstępach czasu, DP_{n,theo} = (Konwersja nBA · [nBA]₀)/[EBiB]₀ [187];

³Pozorna stała szybkości propagacji równa współczynnikowi kierunkowemu prostej zależności ln([M]₀/[M]) = f(t) zobrazowanej na **Rys. 16c** [187];

⁴M_{n,theo} = ([nBA]₀/[EBiB]₀) · Konwersja monomeru · M_{nBA} + M_{EBiB};

⁵M_{n,app} oraz M_w/M_n wyznaczono stosując technikę GPC;

⁶Wysokość szczotek polimerowych na materiale referencyjnym (płytki krzemowe szczepione polimerami) wyznaczona stosując elipsometrię (wartości odnoszą się do całkowitej wysokości warstwy polimeru wraz z warstwą bromosilanową, stanowią średnią wartość dwóch pomiarów);

⁷Gęstość szczepienia (σ) łańcuchów polimerowych obliczona z równania: σ = N_A · h · ρ / M_n, uwzględniając liczbę Avogadro (N_A), grubość warstwy szczotek polimerowych określoną za pomocą pomiarów elipsometrycznych (h), gęstość PnBA: ρ = 1,08 g/cm³ [188] oraz liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) polimeru powstałego w roztworze uzyskaną w wyniku pomiarów GPC (dla polimerów liniowych rosnących w roztworze, zakłada się więc, że kinetyka polimeryzacji w procesie inicjowanym powierzchniowo i polimeryzacja w roztworze są zbliżone);

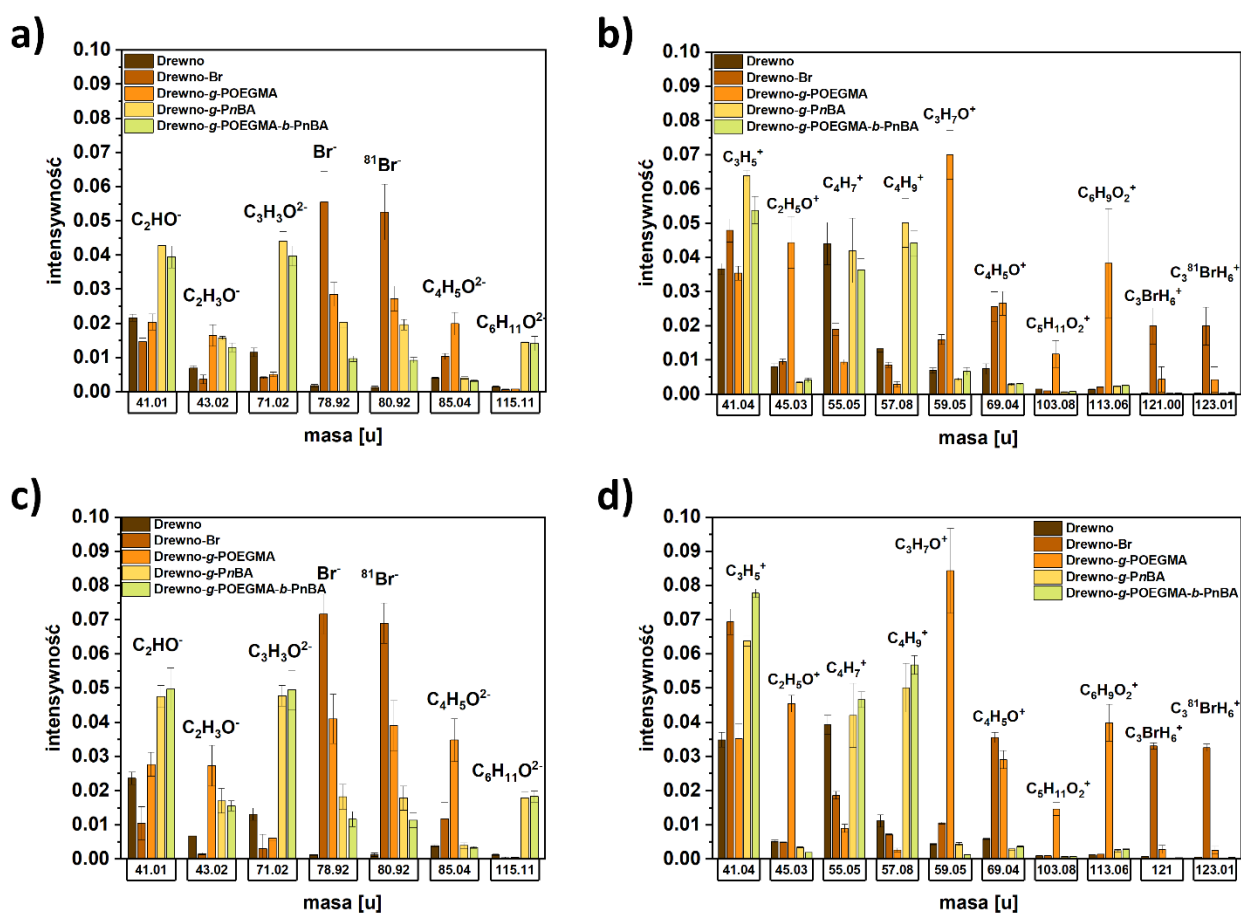
⁷ W publikacji [D4] stężenie kompleksu katalitycznego podawano jako stężenie wagowe – stosunek masy katalizatora do masy wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej.

⁸Wysokość szczotek kopolimerowych *PnBA-b-PtBA* na materiale referencyjnym (płytki krzemowe szczepione polimerami) wyznaczona stosując elipsometrię (wartości odnoszą się do całkowitej wysokości warstwy bloku polimerowego wraz z warstwą bromosilanową, stanowią średnią wartość dwóch pomiarów)

⁹Wysokość szczotek polimerowych wyznaczona w jednym miejscu pomiarowym.

Syntezy poliakrylanów charakteryzowały się liniowymi zależnościami $\ln([M]_0/[M])$ –czas polimeryzacji i M_n –konwersja monomeru (**Rys. 16c**), potwierdzającymi odpowiednio, występowanie stałego stężenia propagujących rodników w analizowanym czasie polireakcji i zachowanie kontroli nad polimeryzacją *nBA* zarówno z inicjatora o niskiej masie cząsteczkowej, jak i z inicjatora przytwierdzonego do powierzchni drewna oraz materiału referencyjnego, przy jednoczesnym zachowaniu niskiej dyspersyjności produktu polimerowego ($D = 1,15$ – $1,22$). Niemniej jednak zaobserwowano zawyżone wartości $M_{n,theo}$ w stosunku do wartości $M_{n,app}$, jednakże różnice były mniejsze niż w przypadku polimeryzacji OEGMA₃₀₀. Wartości gęstości szczepienia były porównywalne dla każdego typu drewna, jak również są porównywalne do wartości literaturowych [**D2**].

Ponadto, w przypadku modyfikowanego drewna dębu oraz jatoba przeprowadzono analizę elementarną stosując technikę spektrometrii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS), celem uzupełnienia analiz spektroskopowych potwierdzających funkcjonalizację drewna na każdym etapie jego modyfikacji (**Rys. 17**).

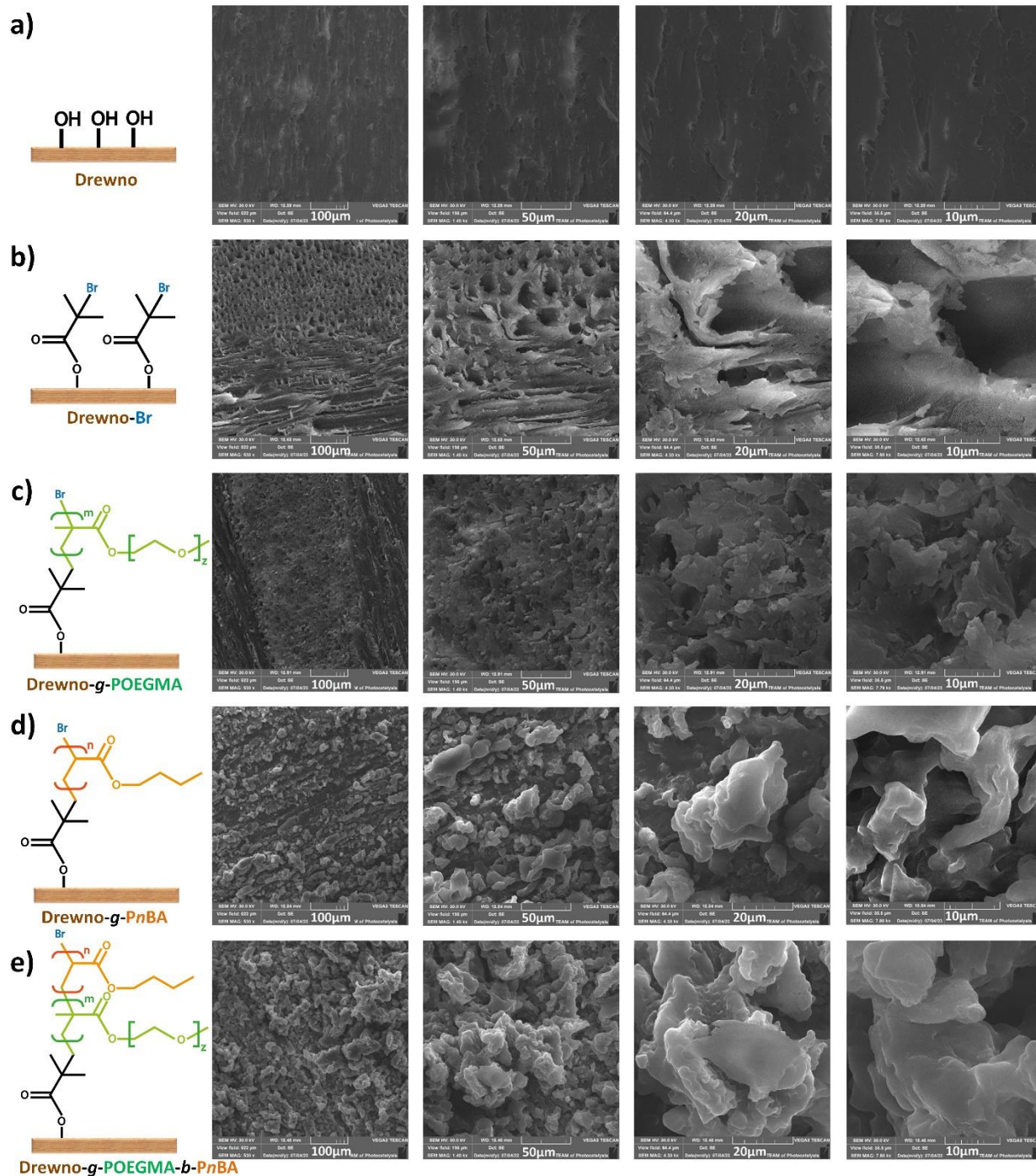


Rys. 17. Wykresy kolumnowe przedstawiające intensywność (a, c) dodatnich i (b, d) ujemnych jonów wtórnych ToF-SIMS w próbkach sfunkcjonalizowanego drewna (a, b) dębu i (c, d) jatoba [D4].

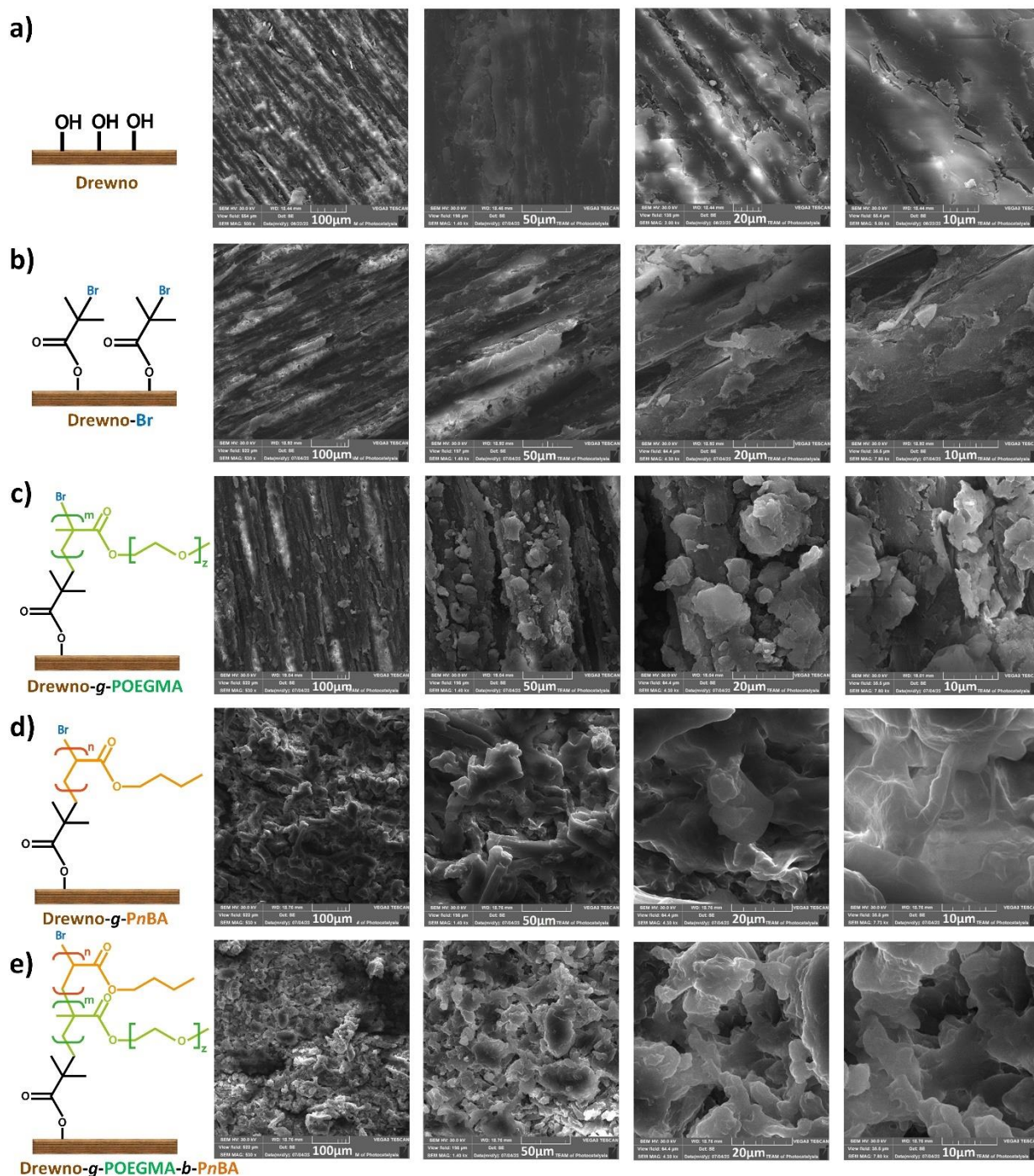
W celu kompleksowej analizy specyficznych sygnały zarówno dla jonów dodatnich, jak i ujemnych zarejestrowanych dla drewna niezmodyfikowanego, drewna modyfikowanego inicjatorem ATRP (drewno-Br), drewna modyfikowanego poli(metakrylanem glikolu oligoetylenowego) (drewno-g-POEGMA), drewna modyfikowanego poli(akrylanem *n*-butylu) (drewno-g-PnBA) i drewna sfunkcjonalizowanego kopolimerem blokowym (drewno-g-POEGMA-*b*-PnBA), utworzono wykresy kolumnowe wyników ToF-SIMS dla reprezentatywnego rodzaju drewna europejskiego i egzotycznego – odpowiednio drewna dębowego i jatoba (**Rys. 17**). Potwierdzenie wprowadzenia inicjatora ATRP do struktury drewna ilustruje pojawienie się sygnałów o dużej intensywności z dwóch stabilnych izotopów bromu na widmach jonów ujemnych ToF-SIMS (odpowiednio $^{79}\text{Br}^-$ i $^{81}\text{Br}^-$, $m/z = 78,92$ i $80,92$) [202]. Zidentyfikowano również jony dodatnie zawierające izotopy bromu, takie jak C_3BrH_6^+ oraz $\text{C}_3^{81}\text{BrH}_6^+$. Intensywność wskazanych pików zmniejsza się po kowalencyjnym przyłączeniu szczotek polimerowych, co jednoznacznie potwierdza proces szczipienia. Analiza widm ToF-SIMS próbek zmodyfikowanych polimerami ukazuje szereg sygnałów jonów dodatnich

(tj. $C_2H_5O^+$, $C_3H_7O^+$, $C_4H_5O^+$ [203], $C_5H_{11}O_2^+$, $C_6H_9O_2^+$ [203]) i sygnałów jonów ujemnych (C_2HO^- , $C_2H_3O^-$, $C_4H_5O_2^-$ [204]) charakterystycznych dla POEGMA. Dalszą modyfikację łańcuchami PnBA potwierdza obecność sygnałów jonów dodatnich, takich jak $C_3H_5^+$ i $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$ [205] oraz sygnałów jonów ujemnych C_2HO^- , $C_3H_3O_2^-$ i $C_6H_{11}O_2^-$ [206]. Przedstawione wyniki potwierdziły skuteczną funkcjonalizację drewna zarówno przez homopolimer, jak i szczotki zbudowane z kopolimeru POEGMA-*b*-PnBA.

Reprezentatywne gatunki drewna zwizualizowano również za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) celem analizy morfologii oraz składu powierzchni drewna na każdym etapie modyfikacji (**Rys. 18** oraz **19**). Na wszystkich widmach EDX stwierdzono obecność pierwiastków C oraz O, które odnoszą się do składników włókien drzewnych oraz wbudowanych szczotek polimerowych, natomiast widma EDX bromowanego drewna obrazują również obecność bromu w jego strukturze, co potwierdza efektywnie przeprowadzoną funkcjonalizację inicjatorem ATRP. Skaningowy mikroskop elektronowy pozwolił także na zobrazowanie cech morfologicznych sfunkcjonalizowanych powierzchni, co jednoznacznie potwierdza przyrost masy polimerowej w strukturze drewna wraz z przyłączeniem kolejnych łańcuchów polimerowych.



Rys. 18. Obraz SEM topografii powierzchni (a) dębu niezmodyfikowanego, dębu sfunkcjonalizowanego (b) inicjatorem ATRP, (c) POEGMA, (d) PnBA oraz (e) POEGMA-b-PnBA [D4].



Rys 19. Obraz SEM topografii powierzchni (a) drewna jatoba niezmodyfikowanego, drewna jatoba sfunkcjonalizowanego (b) inicjatorem ATRP, (c) POEGMA, (d) PnBA oraz (e) POEGMA-b-PnBA [D4].

W związku z powyższym nie ulega wątpliwości, iż opisane w dysertacji techniki ATRP charakteryzujące się niskim stężeniem katalizatora stanowią innowacyjne narzędzie do modyfikacji polimerami różnego rodzaju powierzchni płaskich i porowatych, zapewniając jednocześnie precyzyjnie kontrolowaną polimeryzację. Ponadto opracowane układy reakcyjne zmniejszają udział metali przejściowych w produkcie końcowym oraz mogą zostać wykorzystanie

na skalę przemysłową ze względu na uproszczoną metodologię zaproponowanych syntez szczotek polimerowych z powierzchni płaskich.

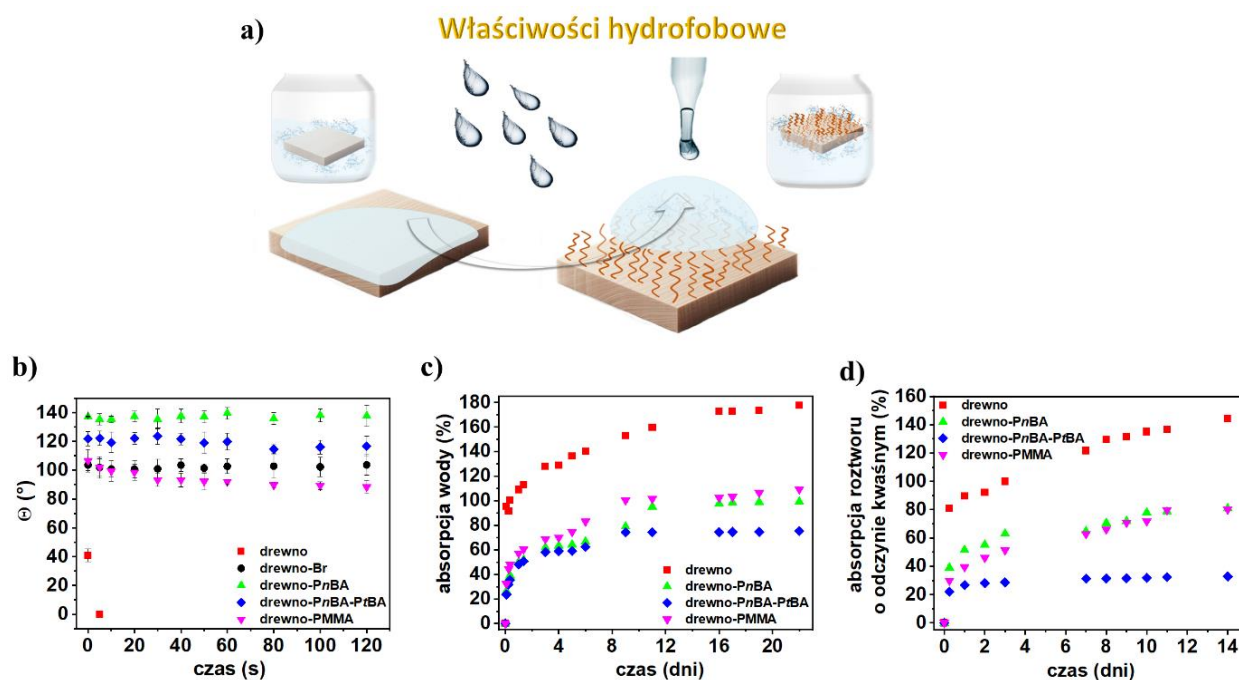
3. Właściwości kompozytów drewno-polimer

W niniejszym podrozdziale przedstawiono charakterystykę właściwości uzyskanych kompozytów drewno-polimer. Istotnym aspektem opisanych prac badawczych było potwierdzenie hydrofobowości otrzymanych kompozytów poprzez pomiary kąta zwilżania wodą (Θ) [D2, D3, D4]. Dodatkowo przeprowadzono badania adsorpcji wody, roztworu kwasowego imitującego kwaśne deszcze (pH = 4,5) [D2] oraz wodnego roztworu chlorku sodu (imitując poziom zasolenia 7‰ Morza Bałtyckiego) [D3] próbek drewna surowego i modyfikowanego polimerami. W kolejnym etapie prac potwierdzono, iż przyłączone do drewna szczotki polimerowe, ze względu na unikalną kompozycję, wykazują działanie antybakteryjne [D3] oraz przeciwporostowe [D4].

Jednym z najistotniejszych rezultatów badań prezentowanych w ramach rozprawy doktorskiej jest szczepienie hydrofobowych szczotek polimerowych, które redukują absorpcję wody w strukturę drewna, jak i chronią drewno przed czynnikami atmosferycznymi przez długi okres użytkowania. Zagadnienie to jest niezwykle istotne, gdyż długotrwałe przechowywanie drewna w wilgotnych warunkach powoduje pęcznienie drugorzędowych ścian komórkowych i prowadzi do powolnej hydrolizy węglowodanów, co skutkuje rozluźnieniem jego włóknistej struktury i degradacją, natomiast poddane suszeniu ulega ekstremalnemu skurczowi i ma tendencję do pęknięcia, wypaczania i kruszenia się [52, 207].

Mając na uwadze powyższe przeprowadzono szczepienie poli(akrylanu *n*-butylu), poli(akrylanu *tert*-butylu) i poli(metakrylanu metylu) ze struktury jodły, celem zredukowania właściwości hydrofilowych wspomnianego rodzaju drewna. Pomiary kąta zwilżania, jak również testy adsorpcji wody, roztworu kwasowego (roztwór wodny H₂SO₄, pH =4.5) oraz roztworu wodnego chlorku sodu (NaCl), potwierdziły właściwości hydrofobowe modyfikowanego drewna. Wartość kątów zwilżania wodą utrzymywała się bez zauważalnych zmian na poziomie ~117–138° przez 120 s ekspozycji na powierzchni drewna modyfikowanego szczotkami polimerowymi złożonymi z podjednostek *n*BA oraz kopolimerów blokowych *Pn*BA-*b*-*Pt*BA (Rys. 20b). W porównaniu do wyżej opisanych materiałów, modyfikacja drewna jodłowego szczotkami polimerowymi złożonymi z podjednostek MMA skutkowałą uzyskaniem materiału drewno-polimer o słabszych właściwościach hydrofobowych i mniejszej stabilności wartości Θ w czasie (wartość kąta zwilżania została zredukowana z około ~107° do ~88° po 120 s ekspozycji na wodę). Zjawisko to wynika z niższej wydajności inicjowania podczas polimeryzacji MMA, dlatego też uzyskano znacznie niższe szczotki polimerowe PMMA na płytkach krzemowych będących

materiałem referencyjnym do drewna ($\sim 7,7$ nm w porównaniu do $\sim 37,8$ nm i $\sim 64,5$ nm dla szczotek homo- i kopolimerowych o strukturze akrylanów, **Tabela 1**) oraz niższą wartość gęstości szczepienia (parametr σ w **Tabeli 1**).



Rys. 20. (a) Schematyczne przedawnienie właściwości drewna po szczepieniu polimerami hydrofobowymi z wykorzystaniem technik SI-ATRP; (b) Kąty zwilżania (θ) wodą próbki niezmodyfikowanego drewna, drewna bromowanego oraz drewna pokrytego szczotkami polimerowymi złożonymi z homopolimerów oraz kopolimerów; Analiza adsorpcji (c) wody oraz (d) roztworu o odczynie kwasowym przez próbkę niezmodyfikowanego drewna oraz drewna pokrytego szczotkami polimerowymi złożonymi z homopolimerów oraz kopolimerów [D2]. Opublikowane za zgodą Elsevier Ltd, Copyright 2021.

Przeprowadzono również analizę absorpcji wody przez drewno surowe, jak i modyfikowane polimerami (**Rys. 20c**). Wartości nasiąkliwości przez niemodyfikowaną próbkę drewna wzrastały z 95% po 2 godzinach do 178% po 22 dniach ekspozycji na wodę. Modyfikacja drewna polimerami znacznie zredukowała nasiąkliwość wody. Drewno modyfikowane PnBA absorbowало wodę w zakresie od 26% po 2 h do 99% po 22 dniach ekspozycji. Wprowadzenie bloku polimerowego PtBA zredukowało nasiąkliwość próbek, w zakresie od 24% po 2 godzinach do 75% po 22 dniach. Próbki pokryte PMMA chłoniły wodę szybciej niż drewno modyfikowane akrylanami – absorpcja wody od 32% po 2 h do 109% po 22 dniach. Łatwości przenikania wody sprzyjała cieńsza warstwa PMMA i niższa gęstość szczepienia polimerem, tworząc puste przestrzenie. Ponadto warto zaznaczyć, iż drewno modyfikowane szczotkami polimerowymi ma potencjalne zastosowanie w inżynierii lądowej i przemysłowej,

a także do produkcji mebli narażonych na działanie warunków środowiskowych. Z tego powodu otrzymane próbki drewna modyfikowanego polimerami inkubowano w roztworze kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4) o pH równym 4,5, imitując warunki kwaśnych opadów (**Rys. 20d**). Drewno surowe charakteryzowało się wysoką absorpcją roztworu o odczynie kwasowym – od 81% po 6 h, aż do 144% po 14 dniach ekspozycji. Drewno modyfikowane PnBA i PMMA wykazywało porównywalne właściwości nasiąkliwości, absorbując odpowiednio 81% i 80% roztworu po 14 dniach. Natomiast próbki modyfikowane kopolimerami charakteryzowały się najniższą absorpcją, zaledwie 33% po 14 dniach, co w efekcie daje nawet 4,4-krotnie niższą wartość w porównaniu do drewna niemodyfikowanego. Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują, że próbki drewna modyfikowane kopolimerami o strukturze akrylanów są najbardziej odporne na absorpcję wody i roztworów o odczynie kwasowym.

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania nowymi materiałami oraz rozwiązaniami ograniczającymi rozwój czynników patogennych. Stąd w pracy [D3] porowatą powierzchnię drewna jesionowego poddano funkcjonalizacji poli(metakrylanem 2-dimetyloaminoetylu) w celu uzyskania kompozytu o właściwościach antybakteryjnych. Trzeciorzędowe grupy aminowe łańcuchów bocznych podjednostek DMAEMA zostały poddane czwartorzędowaniu stosując halogenek alkilu – bromoetan. Uzyskana postać szczotek polimerowych wykazuje właściwości antybakteryjne, które analizowano względem bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*) i Gram-ujemnych (*Escherichia coli*) (**Tabela 5, Rys. 21**). Aktywność przeciwbakteryjną uzyskanych materiałów polimerowych zweryfikowaną poprzez analizę liczby bakterii metodą płytkową [208] oraz przez obliczenie stopnia zahamowania wzrostu bakterii testowych jako różnicę pomiędzy liczbą kolonii w próbie właściwej a liczbą kolonii w próbie kontrolnej.

Tabela 5. Współczynniki redukcji liczby bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* po 24-godzinnej inkubacji w temperaturze 37°C w porównaniu z żywymi bakteriami w próbce kontrolnej drewna.

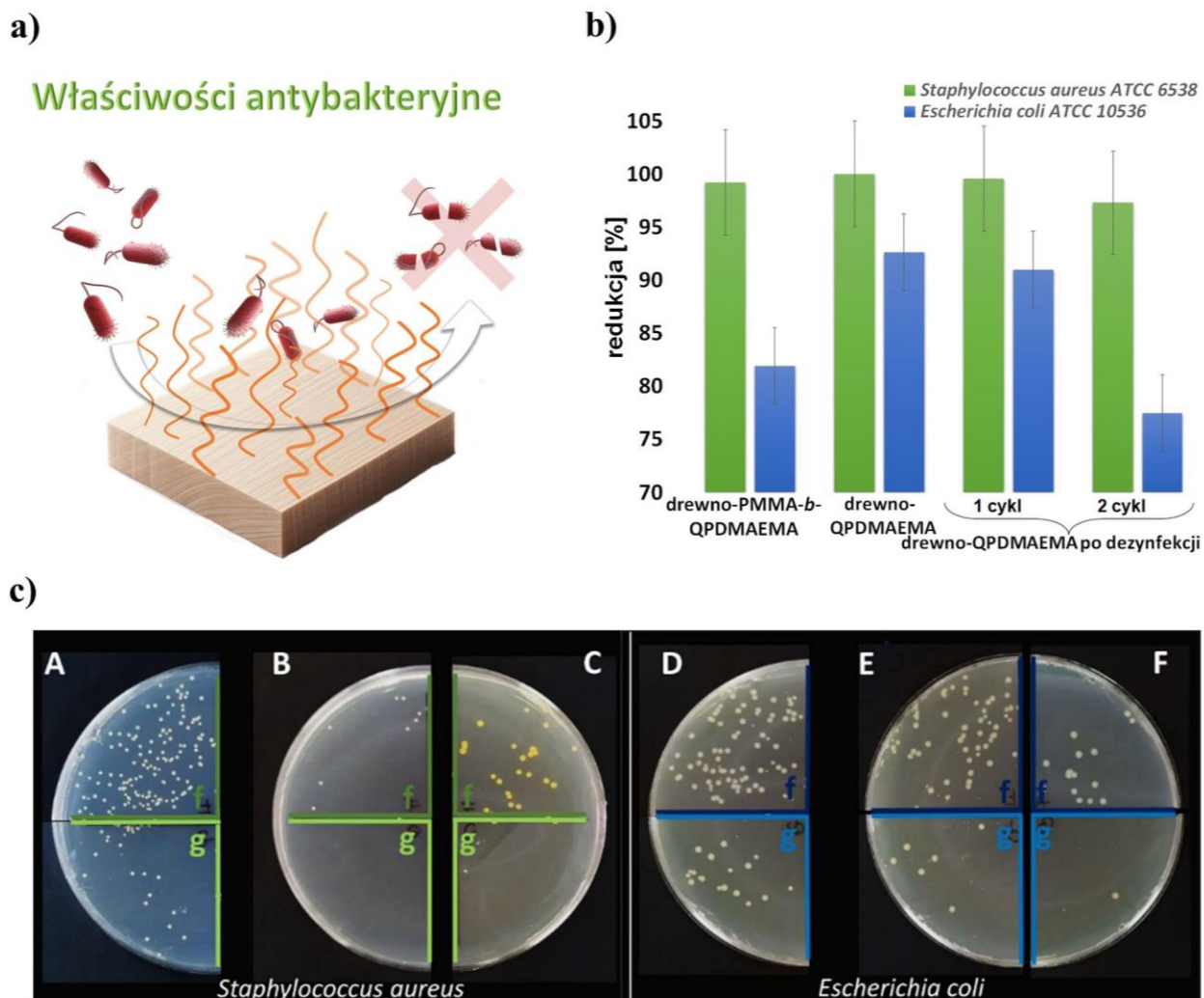
Próbka	Ilość cykli dezynfekcji	Frakcja przeżywalności	Logarytmiczny wskaźnik redukcji [CFU/mL] ¹	Wskaźnik procentowej redukcji [%]
<i>Gram-dodatnie – Staphylococcus aureus</i>				
drewno-PMMA- <i>b</i> -QPDMAEMA-Br	- ²	0,008 ± 0,0005	1,9	99,17 ± 0,08
drewno-QPDMAEMA-Br	- ²	0,00003 ± 0,0003	3,95	99,997 ± 0,13
	1	0,0046 ± 0,0005	2,32	99,54 ± 0,15
	2	0,027 ± 0,001	1,4	97,28 ± 0,83
<i>Gram-ujemne – Escherichia coli</i>				
drewno-PMMA- <i>b</i> -QPDMAEMA-Br	- ²	0,18 ± 0,02	0,73	81,88 ± 1,68
drewno-QPDMAEMA-Br	- ²	0,07 ± 0,002	1,12	92,58 ± 0,54
	1	0,09 ± 0,001	1,04	90,97 ± 0,82
	2	0,23 ± 0,001	0,64	77,46 ± 0,54

¹Logarytmiczny wskaźnik redukcji (LR) liczby zdolnych do życia bakterii w stosunku do wartości uzyskanej dla inokulum, wyrażony jako liczba komórek w 1 mL posianej zawiesiny;

²Drewno poddano jedynie promieniowaniu UV (30 minut).

Wartość logarytmicznego wskaźnika redukcji większą niż 2 uważa się za działanie bakteriobójcze [208], zatem wyniki analiz uzyskane dla próbki drewna modyfikowanego szczotkami polimerowymi QPDMAEMA wskazują na jego silne właściwości antybakteryjne względem bakterii Gram-dodatnich – wartość LR ~ 4, wskazując na 99,99% skuteczność w aktywności bakteriobójczej. Bardziej odporny szczep – *Escherichia coli*, wykazuje niższy wskaźnik procentowej redukcji wzrostu bakterii, jednakże podobnie jak w przypadku bakterii Gram-dodatnich, jest on wyższy dla drewna szczepionego jedynie czwartorzędową PDMAEMA. Niższa efektywność szczotek kopolimerowych może wynikać z niższej gęstości szczepienia drugiego bloku polimerowego, który stanowi PDMAEMA na uprzednio zaszczepionym bloku PMMA. Ponadto po dezynfekcji drewna modyfikowanego QPDMAEMA poprzez zanurzenie w etanolu i ekspozycję na promieniowanie UV, frakcja przeżywalności bakterii była wyższa. Obserwuje się również spadek, odpowiednio o 3% i 15% w stosunku do *Staphylococcus aureus* i

Escherichia coli, właściwości antybakteryjnych modyfikowanego drewna, w zależności od liczby cykli sterylizacji.



Rys. 21. Ocena właściwości przeciwbakteryjnych powierzchni drewna jesionowego otrzymanych w wyniku polimeryzacji DMAEMA. (a) Graficzne przedstawienie antybakteryjnych właściwości powierzchni drewna; (b) Wykres obrazujący wskaźnik procentowej redukcji gęstości hodowli *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* po 24 godz. inkubacji w 37°C dla próbki drewna zmodyfikowanej szczotkami złożonymi z kopolimerów blokowych zawierających blok PMMA oraz QPDMAEMA, QPDMAEMA przed i po dezynfekcji; (c) Aktywność przeciwbakteryjna pożywek zawierających polimery antybakteryjne z seryjnymi rozcieńczeniami kultur: *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* odzyskanych: dla kontrolnej próbki drewna (A, D), drewno-QPDMAEMA (B, E) oraz drewno-PMMA-b-QPDMAEMA (C, F), gdzie: f i g oznaczają odpowiednio – 10^5 i 10^6 -krotne rozcieńczenia hodowli bakteryjnej [D3]. Opublikowano za zgodą MPDI, Basel, Switzerland, Copyright 2021.

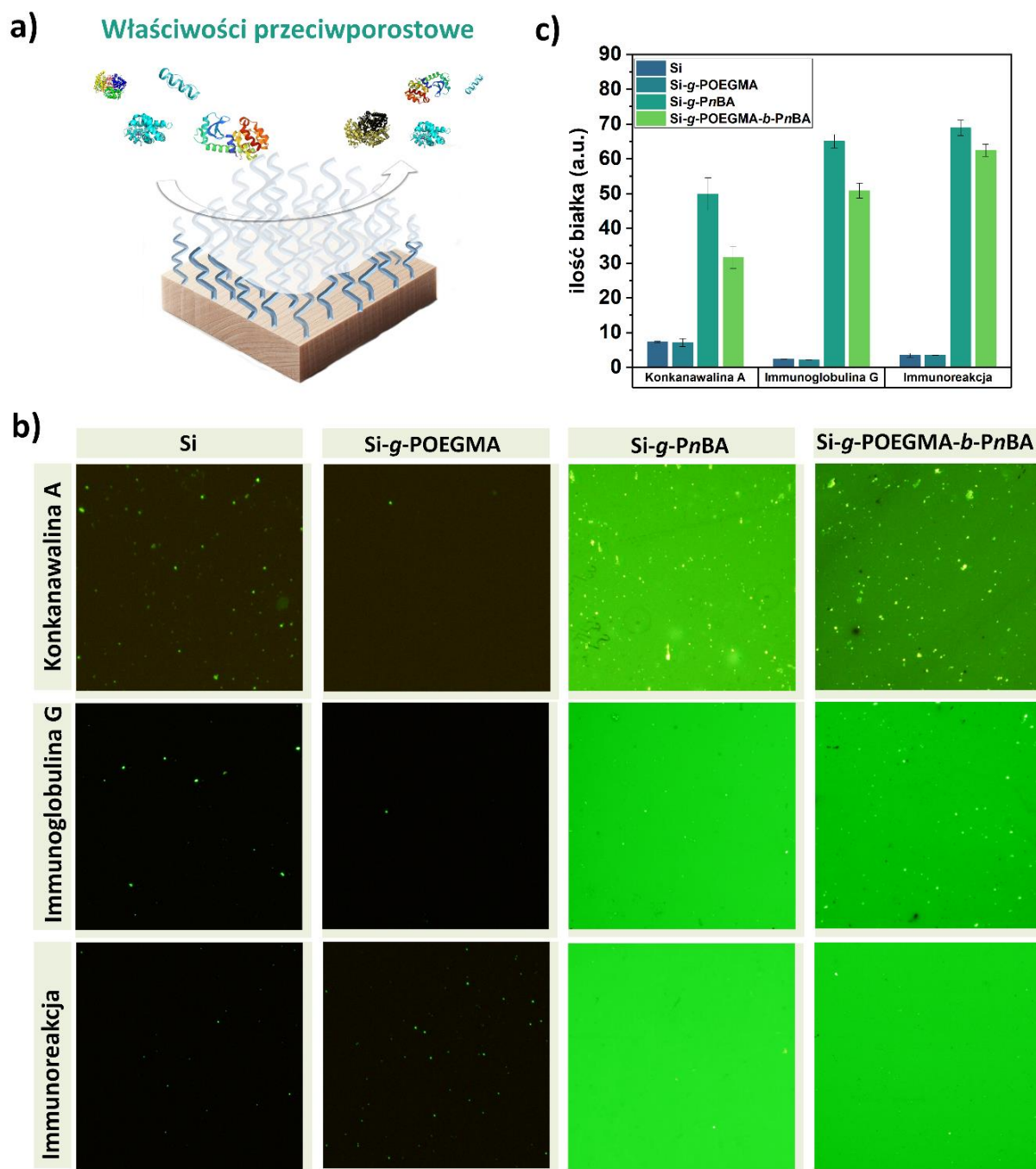
Powłoki hamujące rozwój glonów oraz porostów na materiałach drewnianych mają równie istotne znaczenie, jak te które redukują absorpcję wody czy wykazują właściwości antybakteryjne. Powłoki przeciwporostowe służą do zapobiegania erozji biologicznej, obejmującej procesy rozkładu i namnażania się grzybów, które mogą powodować uszkodzenia poszycia statków, a także pogorszać estetykę elementów konstrukcyjnych, przykładowo altan, ławek czy poręczy. Wskazana problematyka była motywacją do szczepienia szczotek polimerowych o właściwościach przeciwporostowych – złożonych z podjednostek metakrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego (OEGMA₃₀₀) oraz hydrofobowych (PnBA) ze struktury różnych gatunków drewna występującego w Polsce (dąb szypułkowy, dąb czerwony, modrzew, wiśnia, klon i orzech) oraz gatunków drewna egzotycznego (tj. jatoba i merbau) [D4].

W celu analizy właściwości przeciwporostowych uzyskanych kompozytów drewno-polimer, materiał referencyjny – modyfikowane płytki krzemowe, inkubowano w roztworze znakowanego białka roślinnego – konkanawalina A i białka zwierzęcego – immunoglobulina G (IgG). Dodatkowo, aktywność biologiczną zaadsorbowanej IgG analizowano stosując białko znakowane Alexa Fluor 488 – znacznik fluorescencyjny (**Rys. 22b**).

Analiza właściwości przeciwporostowych bezpośrednio na próbce modyfikowanego drewna była niemożliwa, ponieważ ściany komórkowe drewna emitują fluorescencję w wyniku wzbudzenia światłem UV i światłem widzialnym, wskutek obecności ligniny, zatem zaciemniają obraz fluorescencji białek. Dodatkowo fluorescencję ścian komórkowych mogą indukować kwasy fenolowe, takie jak ferulan, suberyna oraz kutyna, czyli ekstrakty fenolowe, terpenoidowe lub flawonoidowe, które można otrzymać z żywic lub garbników [209].

Obrazy fluorescencyjne wykazały znaczną adsorpcję białek na powierzchniach modyfikowanych poli(akrylanem *n*-butylu). Natomiast próbki modyfikowane szczotkami homopolimerowymi poli(metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego), jak i próba kontrolna wykazywały odporność na adhezję białek, co wynikało z ich ograniczonej przyczepności. Warto zauważyć, że powłoki zawierające bloki POEGMA wykazały zwiększoną odporność na adsorpcję białka roślinnego (konkanawalina A). Hydrofilowe podjednostki OEGMA stanowią barierę ochronną, zapobiegając niepożądanym adsorpcji białek. Natomiast szczotki PnBA mogą adsorbować białka, które na wspomnianej powierzchni ulegają znacznym zmianom w konformacji i w efekcie tracą swoją bioaktywność. Ponadto polimery hydrofobowe mogą adsorbować białka w sposób nieselektywny [210]. Jednakże głównym celem pracy było stworzenie powłoki zarówno hydrofobowej, jak i przeciwporostowej poprzez szczepienie kopolimerów blokowych. W tym przypadku górna warstwa PnBA tworzy barierę hydrofobową. Niemniej jednak, pomimo adsorpcji białek na tej warstwie, białka nie wnikną w drewno, biorąc

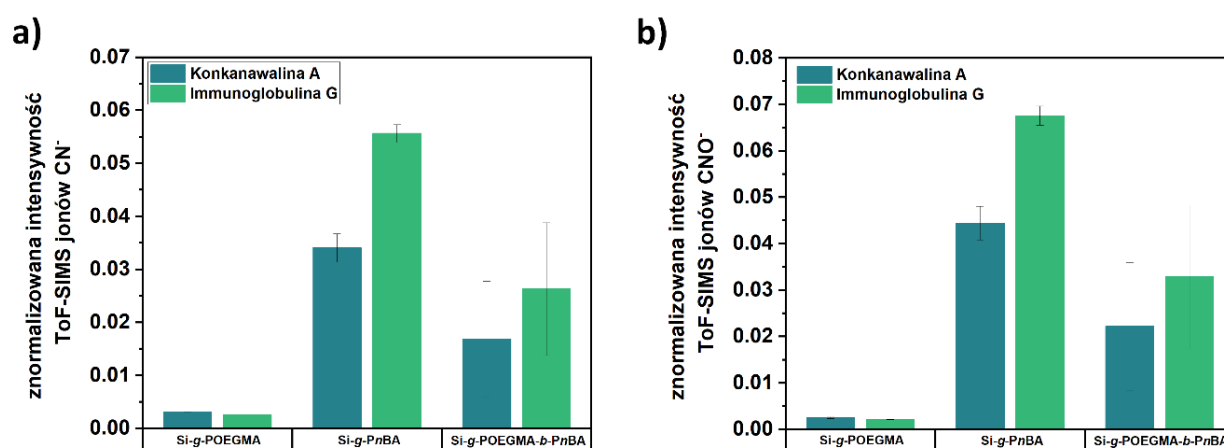
pod uwagę udowodniony hamujący wpływ warstwy POEGMA na adhezję białek. Ponadto przeprowadzono półilościową analizę prezentowanych obrazów fluorescencyjnych (Rys. 22c), analizując stosunek intensywności fluorescencji do ilości zaadsorbowanych białek. Pomimo iż analiza ta nie podaje bezwzględnej ilości białka na powierzchni, jest istotna w aspekcie charakterystyki względnych zmian w adsorpcji białka w różnych próbkach, umożliwiając porównanie ilościowe [211]. Nadmienione pomiary potwierdziły efektywność szczotek POEGMA w zakresie odporności na adsorpcję białek roślinnych i zwierzęcych.



Rys. 22. a) Graficzne przedstawienie właściwości przeciwporostowych powierzchni modyfikowanego drewna; b) Natężenie fluorescencji białek zaadsorbowanych na powierzchni

materiału referencyjnego przed oraz po funkcjonalizacji polimerami, kolejno POEGMA, PnBA oraz kopolimerem blokowym POEGMA-*b*-PnBA; c) Analiza ilości białka na próbkach materiału referencyjnego po każdym etapie modyfikacji [D4].

Dodatkowo, w celu analizy intensywności adsorpcji biomolekuł i określenia specyficznych różnic pomiędzy powierzchniami sfunkcjonalizowanymi POEGMA i PnBA ze sprzężonymi peptydami wykonano analizę ToF-SIMS powierzchni zmodyfikowanych szczotkami polimerowymi (Rys. 23). Metoda ta charakteryzuje się dużą czułością i precyzją w identyfikacji określonych fragmentów strukturalnych, zwłaszcza sygnałów molekularnych zawierających azot. Do wielowymiarowej analizy zaadsorbowanych białek na modyfikowanym materiale referencyjnym wybrano piki jonów ujemnych, takich jak CN⁻ i CNO⁻, przypisane do szkieletu peptydowego białka.



Rys. 23. Ocena intensywności jonów ujemnych, a) CN⁻ oraz b) CNO⁻ na powierzchni natywnych i sfunkcjonalizowanych płytek krzemowych (materiał referencyjny), które odpowiadają konkanawalinie A oraz immunoglobulinie G [D4].

Analiza intensywności jonów pochodzenia białkowego –CN⁻ i –CNO⁻ dla powierzchni modyfikowanej POEGMA wykazała niski poziom adsorpcji białek, weryfikując odporność tych warstw na ich adsorpcję. Intensywność sygnałów dla jonów CN⁻ i CNO⁻ pochodzących z obu białek na powierzchni PnBA była większa w porównaniu z kopolimerem POEGMA-*b*-PnBA. Zjawisko to wskazuje na przeciwporostowe działanie bloku POEGMA znajdującego się pod warstwą PnBA. Ogólnie białka zaadsorbowane na powierzchniach pokrytych polimerem hydrofobowym (Si-g-PnBA) wykazywały zwiększoną znormalizowaną intensywność ToF-SIMS wskazanych jonów ujemnych, co implikuje większą adhezję specyficzną niezależnie od rodzaju białka. Pokrycie powierzchni hydrofilowo-hydrofobowej białkiem nie jest już tak proste, co ilustruje zredukowana intensywność wspomnianych jonów ujemnych. Zaprezentowane wyniki

jednoznacznie potwierdzają właściwości przeciwporostowe powierzchni po wszczepieniu szczotek POEGMA.

Badania weryfikacji efektu wprowadzonych zmian w wyniku szczepienia polimerów ze struktury drewna potwierdzają, iż nowe kompozyty posiadają potencjał do zastosowań w pomieszczeniach o wysokiej wilgotności, np. jako elementy składowe wnętrza łazienek, w szpitalach, w przemyśle spożywczym do pakowania żywności, czy w roli elementów konstrukcyjny sprzętu sportowego. Drewno szczepione antybakteryjnymi oraz przeciwporostowymi związkami wielkocząsteczkowymi może pełnić rolę wielofunkcyjnych kompozytów, które hamują rozwój bakterii, wirusów i grzybów oraz mikroorganizmów, a ze względu na redukcję adsorpcji wody przez polimery hydrofobowe otrzymane materiały nadają się do długotrwałego użytkowania.

V. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej zaprezentowano rezultaty badań dotyczące modyfikacji komponentów ściany komórkowej drewna oraz surowego drewna technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm) lub bez udziału metalicznego katalizatora. Opracowano metodologię modyfikacji ligniny oraz szczepienia związków wielkocząsteczkowych z naturalnych włókien surowego drewna, wskazując tym samym obiecującą koncepcję ulepszenia właściwości oraz wydłużenia czasu użytkowania materiałów drewnopochodnych. Badania zrealizowano w kilku etapach.

W pierwszym etapie prowadzonych badań podjęto zagadnienie badawcze dotyczące możliwości wykorzystania szeroko dostępnej ligniny do syntezy związków wielkocząsteczkowych, jako struktur wielofunkcyjnych do zastosowań w systemach dostarczania leków do komórek docelowych z możliwością kontrolowanego ich uwalniania. W tym kontekście wykorzystano przyjazny dla środowiska proces modyfikacji ligniny szczepiąc termoczułe polimery –POEGMA z jej struktury, stosując fotoindukowaną polimeryzację rodnikową zastępując metaliczny katalizator dwuskładnikowym układem fotokatalitycznym składającym się z witamin – B₂ (ryboflawina) w roli fotokatalizatora oraz C (kwas askorbinowy) w roli donora elektronu.

Ponadto, niewątpliwie jednym z przełomowych osiągnięć prezentowanych w niniejszej dysertacji jest zmodyfikowanie komponentów ściany komórkowej surowego drewna (7 gatunków europejskich – jodła, jesion, dąb, modrzew, wiśnia, klon i orzech oraz 2 gatunków egzotycznych – jatoba i merbau) poprzez kowalencyjne przyłączenie polimerów o właściwościach hydrofobowych (szczotki polimerowe PnBA, PnBA-*b*-PtBA oraz PMMA), antybakteryjnych (PDMAEMA po czwartorzędowaniu grup aminowych obecnych w łańcuchach bocznych podjednostek monomeru) oraz przeciwporostowych (POEGMA) stosując techniki SI-ATRP ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm). Szczepienie polimerów z powierzchni drewna możliwe było za sprawą obecności grup hydroksylowych pochodzących z komponentów ściany komórkowej drewna – celulozy, hemicelulozy oraz ligniny, które przekształcono na drodze estryfikacji do α -bromoestrów, umożliwiając tym samym wprowadzenie struktur inicjujących przebieg polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Należy podkreślić, iż w pracy zastosowano szereg technik analizy instrumentalnej, zarówno metod spektroskopowych, takich jak fourierowską spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FT-IR ATR), spektroskopię Ramana, jak również spektrometrię mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS), czy technik mających na celu zobrazowanie morfologii powierzchni

wraz z jej analizą pierwiastkową, tj. skaningowa mikroskopia elektronowa wyposażona w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX). Ponadto wyznaczono grubości szczotek polimerowych stosując mikroskopię sił atomowych (AFM) i elipsometrię. Szeroki przekrój stosowanych metod jednoznacznie potwierdza skuteczność przeprowadzonych modyfikacji.

Podsumowując, techniki ATRP stanowią wszechstronne i przyjazne dla środowiska narzędzia do modyfikacji komponentów ściany komórkowej drewna, czyniąc je cennymi materiałami do szerszego zakresu zastosowań, przy jednoczesnym rozwiązywaniu problemów związanych ze zrównoważonym rozwojem. Wyniki omówionych powyżej badań, biorąc pod uwagę wysoką wartość już otrzymanych właściwości materiałów drzewnych, stały się przedmiotem czterech publikacji [**D1**, **D2**, **D3**, **D4**] w międzynarodowych czasopismach.

VI. Literatura

- [1] T.-C. Wang, T.-X. Fan, D. Zhang, G.-D. Zhang, D.-S. Xiong, Thermal conductivity and thermal expansions of aluminum/carbon composites based on wood templates, *Mater. Lett.* 61(8) (2007) 1849-1854. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.144>.
- [2] J. Song, C. Chen, C. Wang, Y. Kuang, Y. Li, F. Jiang, Y. Li, E. Hitz, Y. Zhang, B. Liu, A. Gong, H. Bian, J.Y. Zhu, J. Zhang, J. Li, L. Hu, Superflexible wood, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(28) (2017) 23520-23527. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06529>.
- [3] Q. Fu, Y. Chen, M. Sorieul, Wood-based flexible electronics, *ACS Nano* 14(3) (2020) 3528-3538. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09817>.
- [4] O. Vay, K. De Borst, C. Hansmann, A. Teischinger, U. Müller, Thermal conductivity of wood at angles to the principal anatomical directions, *Wood Sci. Technol.* 49(3) (2015) 577-589. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0716-x>.
- [5] E.S. Nouemsi, Z.N.M. Ngouloure, J.C. Bidoung, E. Kamseu, S. Rossignol, C. Leonelli, Dependence of the insulating behavior of some common woods to the pore network and packing density of their fibers: a microstructural approach, *Transp. Porous Media* 138(2) (2021) 309-336. <https://doi.org/10.1007/s11242-021-01610-5>.
- [6] M.H. Ramage, H. Burrige, M. Busse-Wicher, G. Fereday, T. Reynolds, D.U. Shah, G. Wu, L. Yu, P. Fleming, D. Densley-Tingley, J. Allwood, P. Dupree, P.F. Linden, O. Scherman, The wood from the trees: The use of timber in construction, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 68 (2017) 333-359. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.107>.
- [7] R. Mülhaupt, Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality, *Macromol. Chem. Phys.* 214(2) (2013) 159-174. <https://doi.org/10.1002/macp.201200439>.
- [8] H. Suopajarvi, T. Fabritius, Towards more sustainable ironmaking – an analysis of energy wood availability in Finland and the economics of charcoal production, *Sustainability*, 2013, pp. 1188-1207.
- [9] F. Cherubini, S. Ulgiati, Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study, *Appl. Energy* 87(1) (2010) 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.08.024>.
- [10] M. Fredriksson, M. Rüggeberg, T. Nord-Larsen, G. Beck, E.E. Thybring, Water sorption in wood cell walls—data exploration of the influential physicochemical characteristics, *Cellulose* 30(3) (2023) 1857-1871. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04973-0>.
- [11] M. Broda, S.F. Curling, M.J. Spear, C.A.S. Hill, Effect of methyltrimethoxysilane impregnation on the cell wall porosity and water vapour sorption of archaeological waterlogged oak, *Wood Sci. Technol.* 53(3) (2019) 703-726. <https://doi.org/10.1007/s00226-019-01095-y>.

- [12] M. Broda, S.F. Curling, M. Frankowski, The effect of the drying method on the cell wall structure and sorption properties of waterlogged archaeological wood, *Wood Sci. Technol.* 55(4) (2021) 971-989. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01294-6>.
- [13] C. Brischke, G. Alfredsen, Wood-water relationships and their role for wood susceptibility to fungal decay, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 104(9) (2020) 3781-3795. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10479-1>.
- [14] A.A.P. Imken, C. Brischke, S. Kögel, K.C. Krause, C. Mai, Resistance of different wood-based materials against mould fungi: a comparison of methods, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 78(4) (2020) 661-671. <https://doi.org/10.1007/s00107-020-01554-5>.
- [15] M. Eder, W. Schäffner, I. Burgert, P. Fratzl, Wood and the activity of dead tissue, *Adv. Mater.* 33(28) (2021) 2001412. <https://doi.org/10.1002/adma.202001412>.
- [16] K. Jin, Z. Qin, M.J. Buehler, Molecular deformation mechanisms of the wood cell wall material, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 42 (2015) 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.11.010>.
- [17] F. Jiang, T. Li, Y. Li, Y. Zhang, A. Gong, J. Dai, E. Hitz, W. Luo, L. Hu, Wood-based nanotechnologies toward sustainability, *Adv. Mater.* 30(1) (2018) 1703453. <https://doi.org/10.1002/adma.201703453>.
- [18] A. Bergander, L. Salmén, Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers, *J. Mater. Sci.* 37(1) (2002) 151-156. <https://doi.org/10.1023/A:1013115925679>.
- [19] P.E. Marriott, L.D. Gómez, S.J. McQueen-Mason, Unlocking the potential of lignocellulosic biomass through plant science, *New Phytol.* 209(4) (2016) 1366-1381. <https://doi.org/10.1111/nph.13684>.
- [20] C. Somerville, S. Bauer, G. Brininstool, M. Facette, T. Hamann, J. Milne, E. Osborne, A. Paredez, S. Persson, T. Raab, S. Vorwerk, H. Youngs, Toward a systems approach to understanding plant cell walls, *Science* 306(5705) (2004) 2206-2211. <https://doi.org/10.1126/science.1102765>.
- [21] A. Ibn Yaich, U. Edlund, A.-C. Albertsson, Transfer of biomatrix/wood cell interactions to hemicellulose-based materials to control water interaction, *Chem. Rev.* 117(12) (2017) 8177-8207. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00841>.
- [22] E. Miedes, R. Vanholme, W. Boerjan, A. Molina, The role of the secondary cell wall in plant resistance to pathogens, *Front. Plant Sci.* 5 (2014) 358. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00358>.
- [23] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44(22) (2005) 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.

- [24] R.M. Brown Jr, Cellulose structure and biosynthesis: What is in store for the 21st century?, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42(3) (2004) 487-495. <https://doi.org/10.1002/pola.10877>.
- [25] D.J. Cosgrove, Re-constructing our models of cellulose and primary cell wall assembly, *Curr. Opin. Plant Biol.* 22 (2014) 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2014.11.001>.
- [26] E.J. Mellerowicz, B. Sundberg, Wood cell walls: Biosynthesis, developmental dynamics and their implications for wood properties, *Curr. Opin. Plant Biol.* 11(3) (2008) 293-300. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.003>.
- [27] M. Mutwil, S. Debolt, S. Persson, Cellulose synthesis: a complex complex, *Curr. Opin. Plant Biol.* 11(3) (2008) 252-257. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.007>.
- [28] L. Negahdar, I. Delidovich, R. Palkovits, Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: Insights into the kinetics and reaction mechanism, *Appl. Catal. B: Environ.* 184 (2016) 285-298. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.039>.
- [29] L.H. Thomas, V.T. Forsyth, A. Šturcová, C.J. Kennedy, R.P. May, C.M. Altaner, D.C. Apperley, T.J. Wess, M.C. Jarvis, Structure of cellulose microfibrils in primary cell walls from collenchyma, *Plant Physiol.* 161(1) (2013) 465-476. <https://doi.org/10.1104/pp.112.206359>.
- [30] X. Qian, S.-Y. Ding, M.R. Nimlos, D.K. Johnson, M.E. Himmel, Atomic and electronic structures of molecular crystalline cellulose I β : A first-principles investigation, *Macromolecules* 38(25) (2005) 10580-10589. <https://doi.org/10.1021/ma051683b>.
- [31] O. Chaikumpollert, P. Methacanon, K. Suchiva, Structural elucidation of hemicelluloses from Vetiver grass, *Carbohydr. Polym.* 57(2) (2004) 191-196. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.011>.
- [32] X. Zhou, W. Li, R. Mabon, L.J. Broadbelt, A critical review on hemicellulose pyrolysis, *Energy Technol.* 5(1) (2017) 52-79. <https://doi.org/10.1002/ente.201600327>.
- [33] I. Haq, P. Mazumder, A.S. Kalamdhad, Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications – A review, *Bioresour. Technol.* 312 (2020) 123636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123636>.
- [34] T.I. Korányi, B. Fridrich, A. Pineda, K. Barta, Development of ‘lignin-first’ approaches for the valorization of lignocellulosic biomass, *Molecules*, 2020, p. 2815.
- [35] Y.-Y. Wang, X. Meng, Y. Pu, A. J. Ragauskas, Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials, *Polymers*, 2020, p. 2277.
- [36] C. Chio, M. Sain, W. Qin, Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 107 (2019) 232-249. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>.
- [37] J. Karthäuser, V. Biziks, C. Mai, H. Militz, Lignin and lignin-derived compounds for wood applications - A review, *Molecules*, 2021, p. 2533.

- [38] T.-P. Wang, H. Li, J.-M. Yuan, W.-X. Li, K. Li, Y.-B. Huang, L.-P. Xiao, Q. Lu, Structures and pyrolytic characteristics of organosolv lignins from typical softwood, hardwood and herbaceous biomass, *Ind. Crops Prod.* 171 (2021) 113912. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113912>.
- [39] P. Greil, Biomorphous ceramics from lignocellulosics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21(2) (2001) 105-118. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00179-5).
- [40] S. Pandey, Climatic influence on tree wood anatomy: a review, *J. Wood Sci.* 67(1) (2021) 24. <https://doi.org/10.1186/s10086-021-01956-w>.
- [41] R. Aloni, Ecophysiological implications of vascular differentiation and plant evolution, *Trees* 29(1) (2015) 1-16. <https://doi.org/10.1007/s00468-014-1070-6>.
- [42] J. Agustí, M.A. Blázquez, Plant vascular development: Mechanisms and environmental regulation, *Cell. Mol. Life Sci.* 77(19) (2020) 3711-3728. <https://doi.org/10.1007/s00018-020-03496-w>.
- [43] E.-S. Jang, J.-H. Yuk, C.-W. Kang, An experimental study on change of gas permeability depending on pore structures in three species (hinoki, Douglas fir, and hemlock) of softwood, *J. Wood Sci.* 66(1) (2020) 78. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01925-9>.
- [44] A. Temiz, N. Terziev, M. Eikenes, J. Hafren, Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood, *Appl. Surf. Sci.* 253(12) (2007) 5355-5362. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.005>.
- [45] J.M. Jones, K.D. Heath, A. Ferrer, S.P. Brown, T. Canam, J.W. Dalling, Wood decomposition in aquatic and terrestrial ecosystems in the tropics: contrasting biotic and abiotic processes, *FEMS Microbiol. Ecol.* 95(1) (2019) fiy223. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiy223>.
- [46] G. Kirker, J. Winandy, Above ground deterioration of wood and wood-based materials, *Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials*, American Chemical Society 2014, pp. 113-129.
- [47] K. Gradeci, N. Labonnote, B. Time, J. Köhler, Mould growth criteria and design avoidance approaches in wood-based materials – A systematic review, *Constr. Build. Mater.* 150 (2017) 77-88. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.204>.
- [48] T. Zhan, J. Lyu, M. Eder, In situ observation of shrinking and swelling of normal and compression Chinese fir wood at the tissue, cell and cell wall level, *Wood Sci. Technol.* 55(5) (2021) 1359-1377. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01321-6>.
- [49] J. Klemenc, M. Humar, G. Fajdiga, Influence of insect damage to the fatigue life of an old larch wood, *Constr. Build. Mater.* 375 (2023) 130976. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130976>.

- [50] R. Stirling, R.N. Sturrock, A. Braybrooks, Fungal decay of western redcedar wood products—a review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 125 (2017) 105-115. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.09.001>.
- [51] B. Goodell, J.E. Winandy, J.J. Morrell, Fungal degradation of wood: Emerging data, new insights and changing perceptions, *Coatings*, 2020, p. 1210.
- [52] K. Kránitz, W. Sonderegger, C.-T. Bues, P. Niemz, Effects of aging on wood: A literature review, *Wood Sci. Technol.* 50(1) (2016) 7-22. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0766-0>.
- [53] S.M. Cragg, G.T. Beckham, N.C. Bruce, T.D.H. Bugg, D.L. Distel, P. Dupree, A.G. Etxabe, B.S. Goodell, J. Jellison, J.E. McGeehan, S.J. McQueen-Mason, K. Schnorr, P.H. Walton, J.E.M. Watts, M. Zimmer, Lignocellulose degradation mechanisms across the Tree of Life, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 29 (2015) 108-119. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2015.10.018>.
- [54] K.K. Pandey, A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood, *Polym. Degrad. Stab.* 87(2) (2005) 375-379. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.007>.
- [55] A.L. Catto, L.S. Montagna, R.M.C. Santana, Abiotic and biotic degradation of post-consumer polypropylene/ethylene vinyl acetate: Wood flour composites exposed to natural weathering, *Polym. Compos.* 38(3) (2017) 571-582. <https://doi.org/10.1002/pc.23615>.
- [56] H. Sivrikaya, H. Hafizoglu, A. Yasav, D. Aydemir, Natural weathering of oak (*Quercus petrae*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes, *Color Res. Appl.* 36(1) (2011) 72-78. <https://doi.org/10.1002/col.20581>.
- [57] D. Kržišnik, B. Lesar, N. Thaler, M. Humar, Influence of natural and artificial weathering on the colour change of different wood and wood-based materials, *Forests*, 2018, p. 488.
- [58] P. Karinkanta, A. Ämmälä, M. Illikainen, J. Niinimäki, Fine grinding of wood – Overview from wood breakage to applications, *Biomass Bioenergy* 113 (2018) 31-44. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.03.007>.
- [59] A.A. Chiniforush, A. Akbarnezhad, H. Valipour, S. Malekmohammadi, Moisture and temperature induced swelling/shrinkage of softwood and hardwood glulam and LVL: An experimental study, *Constr. Build. Mater.* 207 (2019) 70-83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.114>.
- [60] F. Asdrubali, B. Ferracuti, L. Lombardi, C. Guattari, L. Evangelisti, G. Grazieschi, A review of structural, thermo-physical, acoustical, and environmental properties of wooden materials for building applications, *Build. Environ.* 114 (2017) 307-332. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.12.033>.

- [61] A.R. Ojo, Determination of the utilization potentials of the wood of *Borassus aethiopum* Mart. through its strength properties, *J. Indian Acad. Wood Sci.* 17(2) (2020) 123-130. <https://doi.org/10.1007/s13196-020-00263-z>.
- [62] L. Passauer, J. Prieto, M. Müller, M. Rössler, J. Schubert, M. Beyer, Novel color stabilization concepts for decorative surfaces of native dark wood and thermally modified timber, *Prog. Org. Coat.* 89 (2015) 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.017>.
- [63] E.D. Tomak, F. Arican, O. Gonultas, E.D. Sam Parmak, Influence of tannin containing coatings on weathering resistance of wood: Water based transparent and opaque coatings, *Polym. Degrad. Stab.* 151 (2018) 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.011>.
- [64] M. Legg, S. Bradley, Measurement of stiffness of standing trees and felled logs using acoustics: A review, *J. Acoust. Soc. Am.* 139(2) (2016) 588-604. <https://doi.org/10.1121/1.4940210>.
- [65] E. Matsubara, N. Matsui, T. Ohira, Evaluation of the psychophysiological effects of the Cupressaceae family wood odor, *Wood Sci. Technol.* 54(1) (2020) 269-286. <https://doi.org/10.1007/s00226-019-01151-7>.
- [66] H. Chen, Y. Zhang, T. Zhong, Z. Wu, X. Zhan, J. Ye, Thermal insulation and hydrophobization of wood impregnated with silica aerogel powder, *J. Wood Sci.* 66(1) (2020) 81. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01927-7>.
- [67] M. Wieruszewski, K. Mydlarz, The influence of habitat conditions on the properties of pinewood, *Forests*, 2021, p. 1311.
- [68] T. Zhan, J. Jiang, J. Lu, Y. Zhang, J. Chang, Temperature-humidity-time equivalence and relaxation in dynamic viscoelastic response of Chinese fir wood, *Constr. Build. Mater.* 227 (2019) 116637. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.018>.
- [69] M. Fos, J.-V. Oliver-Villanueva, M. Vazquez, Radial variation in anatomical wood characteristics and physical properties of *Paulownia elongata* x *Paulownia fortunei* hybrid Cotevisa 2 from fast-growing plantations, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 81 (2023) 819–831. <https://doi.org/10.1007/s00107-023-01941-8>.
- [70] H. Zhang, H. Yoshino, K. Hasegawa, Assessing the moisture buffering performance of hygroscopic material by using experimental method, *Build. Environ.* 48 (2012) 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.08.012>.
- [71] J.P. Almeida, K. Beyer, R. Brunner, T. Wenk, Characterization of mortar–timber and timber–timber cyclic friction in timber floor connections of masonry buildings, *Mater. Struct.* 53(3) (2020) 51. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01483-y>.

- [72] A. Temiz, U.C. Yildiz, I. Aydin, M. Eikenes, G. Alfredsen, G. Çolakoglu, Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test, *Appl. Surf. Sci.* 250(1) (2005) 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.019>.
- [73] E. Cabane, T. Keplinger, T. Künniger, V. Merk, I. Burgert, Functional lignocellulosic materials prepared by ATRP from a wood scaffold, *Sci. Rep.* 6(1) (2016) 31287. <https://doi.org/10.1038/srep31287>.
- [74] H. Kolya, C.-W. Kang, Oxidation treatment on wood cell walls affects gas permeability and sound absorption capacity, *Carbohydr. Polym.* 276 (2022) 118874. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118874>.
- [75] C. Mai, H. Militz, Modification of wood with silicon compounds. inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review, *Wood Sci. Technol.* 37(5) (2004) 339-348. <https://doi.org/10.1007/s00226-003-0205-5>.
- [76] I. Burgert, E. Cabane, C. Zollfrank, L. Berglund, Bio-inspired functional wood-based materials – hybrids and replicates, *Int. Mater. Rev.* 60(8) (2015) 431-450. <https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000009>.
- [77] M.A. Ermeýdan, M. Babacan, E.D. Tomak, Evaluation of dimensional stability, weathering and decay resistance of modified pine wood by in-situ polymerization of styrene, *J. Wood Chem. Technol.* 40(5) (2020) 294-305. <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1786127>.
- [78] M. Awais, M. Altgen, T. Belt, V. Teräväinen, M. Mäkelä, D. Altgen, M. Nopens, L. Rautkari, Wood–water relations affected by anhydride and formaldehyde modification of wood, *ACS Omega* 7(46) (2022) 42199-42207. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04974>.
- [79] O. Kolyaganova, V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, M.D. Le, V.O. Kharlamov, E.B. Bryuzgina, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov, Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 139(7) (2022) 51636. <https://doi.org/10.1002/app.51636>.
- [80] B. Jambreković, E. Govorčin Bajsić, N. Španić, T. Sedlar, T. Sinković, Viscoelastic and thermal properties of styrene modified fir wood, *Polymers*, 2022, p. 786.
- [81] T. Keplinger, E. Cabane, M. Chanana, P. Hass, V. Merk, N. Gierlinger, I. Burgert, A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls, *Acta Biomater.* 11 (2015) 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.016>.
- [82] J. Yang, Y. Chen, X. Jia, Y. Li, S. Wang, H. Song, Wood-based solar interface evaporation device with self-desalting and high antibacterial activity for efficient solar steam generation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12(41) (2020) 47029-47037. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04974>.

- [83] X. Wu, Z. Kong, X. Yao, J. Gan, X. Zhan, Y. Wu, Transparent wood with self-cleaning properties for next-generation smart photovoltaic panels, *Appl. Surf. Sci.* 613 (2023) 155927. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155927>.
- [84] L. Chen, X. Wei, F. Wang, S. Jian, W. Yang, C. Ma, G. Duan, S. Jiang, In-situ polymerization for mechanical strong composite actuators based on anisotropic wood and thermoresponsive polymer, *Chin. Chem. Lett.* 33(5) (2022) 2635-2638. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.09.075>.
- [85] Y. Li, Q. Fu, S. Yu, M. Yan, L. Berglund, Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: Combining functional and structural performance, *Biomacromolecules* 17(4) (2016) 1358-1364. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00145>.
- [86] Y. Li, Q. Fu, X. Yang, L. Berglund, Transparent wood for functional and structural applications, *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.* 376(2112) (2017) 20170182. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0182>.
- [87] K. Parkatzidis, H.S. Wang, N.P. Truong, A. Anastasaki, Recent developments and future challenges in controlled radical polymerization: A 2020 update, *Chem* 6(7) (2020) 1575-1588. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.014>.
- [88] N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, C.J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer, Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications, *Prog. Polym. Sci.* 111 (2020) 101311. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311>.
- [89] M. Sun, G. Szczepaniak, S. Dadashi-Silab, T.-C. Lin, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, Cu-Catalyzed atom transfer radical polymerization: The effect of cocatalysts, *Macromol. Chem. Phys.* 224(3) (2023) 2200347. <https://doi.org/10.1002/macp.202200347>.
- [90] T.G. Ribelli, S.M. Wahidur Rahaman, P. Krys, K. Matyjaszewski, R. Poli, Effect of ligand structure on the $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-R}$ OMRP dormant species and its consequences for catalytic radical termination in ATRP, *Macromolecules* 49(20) (2016) 7749-7757. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01334>.
- [91] K. Matyjaszewski, Advanced materials by atom transfer radical polymerization, *Adv. Mater.* 30(23) (2018) 1706441. <https://doi.org/10.1002/adma.201706441>.
- [92] P. Krys, K. Matyjaszewski, Kinetics of atom transfer radical polymerization, *Eur. Polym. J.* 89 (2017) 482-523. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034>.
- [93] K. Kapil, A.M. Jazani, G. Szczepaniak, H. Murata, M. Olszewski, K. Matyjaszewski, Fully oxygen-tolerant visible-light-induced ATRP of acrylates in water: Toward synthesis of protein-polymer hybrids, *Macromolecules* 56(5) (2023) 2017-2026. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c02537>.

- [94] I. Zaborniak, P. Chmielarz, How we can improve ARGET ATRP in an aqueous system: Honey as an unusual solution for polymerization of (meth)acrylates, *Eur. Polym. J.* 183 (2023) 111735. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111735>.
- [95] M. Flejszar, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, Following principles of green chemistry: Low ppm photo-ATRP of DMAEMA in water/ethanol mixture, *Polymer* 228 (2021) 123905. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123905>.
- [96] Y. Wang, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski, Atom transfer radical polymerization in dispersed media with low-ppm catalyst loading, *Polymer* 275 (2023) 125913. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125913>.
- [97] R. Yin, P. Chmielarz, I. Zaborniak, Y. Zhao, G. Szczepaniak, Z. Wang, T. Liu, Y. Wang, M. Sun, H. Wu, J. Tarnsangpradit, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, Miniemulsion SI-ATRP by interfacial and ion-pair catalysis for the synthesis of nanoparticle brushes, *Macromolecules* 55(15) (2022) 6332-6340. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01114>.
- [98] I. Zaborniak, M. Sroka, P. Chmielarz, Lemonade as a rich source of antioxidants: Polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate in lemon extract, *Polymer* 254 (2022) 125099. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125099>.
- [99] Y. Wang, Y. Kwak, J. Buback, M. Buback, K. Matyjaszewski, Determination of ATRP equilibrium constants under polymerization conditions, *ACS Macro Lett.* 1(12) (2012) 1367-1370. <https://doi.org/10.1021/mz3005378>.
- [100] C. Bian, Y.-N. Zhou, Z.-H. Luo, Double-external-field enables bulk controlled radical polymerization with narrow molecular weight distribution at high conversion, *AIChE Journal* 66(7) (2020) e16245. <https://doi.org/10.1002/aic.16245>.
- [101] G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari, K. Kapil, K. Matyjaszewski, Making ATRP more practical: Oxygen tolerance, *Acc. Chem. Res.* 54(7) (2021) 1779-1790. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00032>.
- [102] M. Destarac, Industrial development of reversible-deactivation radical polymerization: is the induction period over?, *Polym. Chem.* 9(40) (2018) 4947-4967. <https://doi.org/10.1039/C8PY00970H>.
- [103] F. Lorandi, K. Matyjaszewski, Why do we need more active ATRP catalysts?, *Isr. J. Chem.* 60(1-2) (2020) 108-123. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900079>.
- [104] P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A.A. Isse, A. Gennaro, A.J.D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski, Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (eATRP), *Prog. Polym. Sci.* 69 (2017) 47-78. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.005>.
- [105] I. Zaborniak, P. Chmielarz, Ultrasound-mediated atom transfer radical polymerization (ATRP), *Materials*, 2019, p. 3600.

- [106] I. Zaborniak, N. Pieńkowska, P. Chmielarz, G. Bartosz, A. Dziedzic, I. Sadowska-Bartosz, Nitroxide-containing amphiphilic polymers prepared by simplified electrochemically mediated ATRP as candidates for therapeutic antioxidants, *Polymer* 273 (2023) 125885. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125885>.
- [107] M. Borsari, N. Braidì, M. Buffagni, F. Ghelfi, F. Parenti, N. Porcelli, G. Serafini, A.A. Isse, L. Bonifaci, G. Cavalca, A. Longo, I. Morandini, N. Pettenuzzo, Copper-catalyzed ARGET ATRP of styrene from ethyl α -haloisobutyrate in EtOAc/EtOH, using ascorbic acid/ Na_2CO_3 as reducing system, *Eur. Polym. J.* 157 (2021) 110675. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110675>.
- [108] I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Wolski, Riboflavin-induced metal-free ATRP of (meth)acrylates, *Eur. Polym. J.* 140 (2020) 110055. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110055>.
- [109] I. Zaborniak, A. Macior, P. Chmielarz, M. Caceres Najarro, J. Iruthayaraj, Lignin-based thermoresponsive macromolecules via vitamin-induced metal-free ATRP, *Polymer* 219 (2021) 123537. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123537>.
- [110] I. Zaborniak, P. Chmielarz, Comestible curcumin: From kitchen to polymer chemistry as a photocatalyst in metal-free ATRP of (meth)acrylates, *J. Ind. Eng. Chem.* 105 (2022) 481-490. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.001>.
- [111] M. Vidiella del Blanco, V. Gomez, P. Fleckenstein, T. Keplinger, E. Cabane, Grafting of amphiphilic block copolymers on lignocellulosic materials via SI-ARGET-ATRP, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 57(8) (2019) 885-897. <https://doi.org/10.1002/pola.29340>.
- [112] P. Kryś, H. Schroeder, J. Buback, M. Buback, K. Matyjaszewski, The borderline between simultaneous reverse and normal initiation and initiators for continuous activator regeneration ATRP, *Macromolecules* 49(20) (2016) 7793-7803. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01765>.
- [113] I. Zaborniak, P. Chmielarz, M. Flejszar, K. Surmacz, R. Ostatek, Preparation of hydrophobic tannins-inspired polymer materials via low-ppm ATRP methods, *Polym. Adv. Technol.* 31(5) (2020) 913-921. <https://doi.org/10.1002/pat.4825>.
- [114] M. Shao, X. Yue, T. Yue, J. He, Regulating gelation time and kinetics analysis based on the ARGET ATRP mechanism, *J. Polym. Sci.* 58(4) (2020) 519-527. <https://doi.org/10.1002/pol.20190123>.
- [115] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W.A. Braunecker, N.V. Tsarevsky, Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents, *PNAS* 103(42) (2006) 15309-14. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602675103>.

- [116] S.R. Woodruff, B.J. Davis, N.V. Tsarevsky, Epoxides as reducing agents for low-catalyst-concentration atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* 35(2) (2014) 186-192. <https://doi.org/10.1002/marc.201300696>.
- [117] Y. Kwak, K. Matyjaszewski, ARGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of nitrogen-based ligands as reducing agents, *Polym. Int.* 58(3) (2009) 242-247. <https://doi.org/10.1002/pi.2530>.
- [118] A. Ramu, K. Rajendrakumar, Natural catalyst mediated ARGET and SARA ATRP of N-isopropylacrylamide and methyl acrylate, *Polym. Chem.* 11(3) (2020) 687-694. <https://doi.org/10.1039/C9PY01770D>.
- [119] M. Yuan, X. Cui, W. Zhu, H. Tang, Development of environmentally friendly atom transfer radical polymerization, *Polymers*, 2020, p. 1987.
- [120] I. Zaborniak, P. Chmielarz, M.R. Martinez, K. Wolski, Z. Wang, K. Matyjaszewski, Synthesis of high molecular weight poly(*n*-butyl acrylate) macromolecules *via se*ATRP: From polymer stars to molecular bottlebrushes, *Eur. Polym. J.* 126 (2020) 109566. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109566>.
- [121] L. Yan, L. Xu, Fluorescent nano-particles prepared by eATRP combined with self-assembly imprinting technology, *J. Polym. Sci.* 61(12) (2023) 1150-1161. <https://doi.org/10.1002/pol.20220651>.
- [122] T. Ding, R. Liu, X. Yan, Z. Zhang, F. Xiong, X. Li, Z. Wu, An electrochemically mediated ATRP synthesis of lignin-g-PDMAPS UCST-thermoreponsive polymer, *Int. J. Biol. Macromol.* 241 (2023) 124458. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124458>.
- [123] I. Zaborniak, K. Surmacz, P. Chmielarz, Synthesis of sugar-based macromolecules via sono-ATRP in miniemulsion, *Polym. Adv. Technol.* 31(9) (2020) 1972-1979. <https://doi.org/10.1002/pat.4921>.
- [124] A.R.S. Santha Kumar, A. Padmakumar, U. Kalita, S. Samanta, A. Baral, N.K. Singha, M. Ashokkumar, G.G. Qiao, Ultrasonics in polymer science: applications and challenges, *Prog. Mater. Sci.* 136 (2023) 101113. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101113>.
- [125] A.M. Jazani, D.J. Schild, J. Sobieski, X. Hu, K. Matyjaszewski, Visible light-ATRP driven by tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA) impurities in the open air, *Macromol. Rapid Commun.* 44(16) (2023) 2200855. <https://doi.org/10.1002/marc.202200855>.
- [126] Z. Wang, X. Pan, L. Li, M. Fantin, J. Yan, Z. Wang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, Enhancing mechanically induced ATRP by promoting interfacial electron transfer from piezoelectric nanoparticles to Cu catalysts, *Macromolecules* 50(20) (2017) 7940-7948. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01597>.

- [127] Y. Fu, G. Li, H. Yu, Y. Liu, Hydrophobic modification of wood via surface-initiated ARGET ATRP of MMA, *Appl. Surf. Sci.* 258(7) (2012) 2529-2533. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.087>.
- [128] M. Vidiella del Blanco, V. Gomez, T. Keplinger, E. Cabane, L.F.G. Morales, Solvent-controlled spatial distribution of SI-AGET-ATRP grafted polymers in lignocellulosic materials, *Biomacromolecules* 20(1) (2019) 336-346. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01393>.
- [129] Y. Zhou, K. Wang, D. Hu, High retreatability and dimensional stability of polymer grafted waterlogged archaeological wood achieved by ARGET ATRP, *Sci. Rep.* 9(1) (2019) 9879. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46366-7>.
- [130] S.L. Hilburg, A.N. Elder, H. Chung, R.L. Ferebee, M.R. Bockstaller, N.R. Washburn, A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties, *Polymer* 55(4) (2014) 995-1003. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.070>.
- [131] J. Yu, J. Wang, C. Wang, Y. Liu, Y. Xu, C. Tang, F. Chu, UV-absorbent lignin-based multi-arm star thermoplastic elastomers, *Macromol. Rapid Commun.* 36(4) (2015) 398-404. <https://doi.org/10.1002/marc.201400663>.
- [132] T. Shah, C. Gupta, R.L. Ferebee, M.R. Bockstaller, N.R. Washburn, Extraordinary toughening and strengthening effect in polymer nanocomposites using lignin-based fillers synthesized by ATRP, *Polymer* 72 (2015) 406-412. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.073>.
- [133] Q. Cao, Q. Wu, L. Dai, X. Shen, C. Si, A well-defined lignin-based filler for tuning the mechanical properties of polymethyl methacrylate, *Green Chem.* 23(6) (2021) 2329-2335. <https://doi.org/10.1039/D1GC00249J>.
- [134] Y.S. Kim, W.-J. Youe, S.J. Kim, O.-K. Lee, S.-S. Lee, Preparation of a thermoplastic lignin-based biomaterial through atom transfer radical polymerization, *J. Wood Chem. Technol.* 35(4) (2015) 251-259. <https://doi.org/10.1080/02773813.2014.937006>.
- [135] Y.S. Kim, J.F. Kadla, Preparation of a thermoresponsive lignin-based biomaterial through atom transfer radical polymerization, *Biomacromolecules* 11(4) (2010) 981-988. <https://doi.org/10.1021/bm901455p>.
- [136] G. Gao, J.I. Dalmeyer, J.F. Kadla, Synthesis of lignin nanofibers with ionic-responsive shells: Water-expandable lignin-based nanofibrous mats, *Biomacromolecules* 13(11) (2012) 3602-3610. <https://doi.org/10.1021/bm301039f>.
- [137] G. Gao, M.A. Karaaslan, J.F. Kadla, F. Ko, Enzymatic synthesis of ionic responsive lignin nanofibres through surface poly(N-isopropylacrylamide) immobilization, *Green Chem.* 16(8) (2014) 3890-3898. <https://doi.org/10.1039/C4GC00757C>.

- [138] L. Dai, Y. Li, F. Kong, K. Liu, C. Si, Y. Ni, Lignin-based nanoparticles stabilized pickering emulsion for stability improvement and thermal-controlled release of trans-resveratrol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7(15) (2019) 13497-13504. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02966>.
- [139] A. Dinari, M. Abdollahi, M. Sadeghizadeh, Design and fabrication of dual responsive lignin-based nanogel via “grafting from” atom transfer radical polymerization for curcumin loading and release, *Sci. Rep.* 11(1) (2021) 1962. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81393-3>.
- [140] Y. Qian, Q. Zhang, X. Qiu, S. Zhu, CO₂-responsive diethylaminoethyl-modified lignin nanoparticles and their application as surfactants for CO₂/N₂-switchable Pickering emulsions, *Green Chem.* 16(12) (2014) 4963-4968. <https://doi.org/10.1039/C4GC01242A>.
- [141] X. Liu, H. Yin, Z. Zhang, B. Diao, J. Li, Functionalization of lignin through ATRP grafting of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) for gene delivery, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 125 (2015) 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.018>.
- [142] X. Liu, H. Yin, X. Song, Z. Zhang, J. Li, Lignin-based nonviral gene carriers functionalized by poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]: Effect of grafting degree and cationic chain length on transfection efficiency, *Biomolecules*, 2022, p. 102.
- [143] S. Jiang, D. Kai, Q.Q. Dou, X.J. Loh, Multi-arm carriers composed of an antioxidant lignin core and poly(glycidyl methacrylate-co-poly(ethylene glycol)methacrylate) derivative arms for highly efficient gene delivery, *J. Mater. Chem. B* 3(34) (2015) 6897-6904. <https://doi.org/10.1039/C5TB01202C>.
- [144] D. Kai, Y.K. Chua, L. Jiang, C. Owh, S.Y. Chan, X.J. Loh, Dual functional anti-oxidant and SPF enhancing lignin-based copolymers as additives for personal and healthcare products, *RSC Adv.* 6(89) (2016) 86420-86427. <https://doi.org/10.1039/C6RA21433A>.
- [145] D. Jeong, J. Shim, H. Shin, J.-C. Lee, Sustainable lignin-derived cross-linked graft polymers as electrolyte and binder materials for lithium metal batteries, *ChemSusChem* 13(10) (2020) 2642-2649. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903466>.
- [146] X. Liu, J. Wang, J. Yu, M. Zhang, C. Wang, Y. Xu, F. Chu, Preparation and characterization of lignin based macromonomer and its copolymers with butyl methacrylate, *Int. J. Biol. Macromol.* 60 (2013) 309-315. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.06.005>.
- [147] Y. Wu, Y. Qian, A. Zhang, H. Lou, D. Yang, X. Qiu, Light color dihydroxybenzophenone grafted lignin with high UVA/UVB absorbance ratio for efficient and safe natural sunscreen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59(39) (2020) 17057-17068. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06970>.
- [148] M. Abdollahi, M. Mohsenpour, S.A. Mousavian, A. Varamesh, Synthesis and characterization of multiarm star-shaped water-soluble graft copolymer through atom transfer radical polymerization of acrylamide initiated from bio-based lignin macroinitiator, *Wood Sci. Technol.* 54(6) (2020) 1569-1585. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01231-z>.

- [149] C. Wang, R.A. Venditti, UV cross-linkable lignin thermoplastic graft copolymers, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3(8) (2015) 1839-1845. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00416>.
- [150] G. Gao, F. Ko, J.F. Kadla, Synthesis of noble monometal and bimetal-modified lignin nanofibers and carbon nanofibers through surface-grafted poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes, *Macromol. Mater. Eng.* 300(8) (2015) 836-847. <https://doi.org/10.1002/mame.201500006>.
- [151] N. Migliore, D.S. Zijlstra, T.G. Van Kooten, P.J. Deuss, P. Raffa, Amphiphilic copolymers derived from butanosolv lignin and acrylamide: Synthesis, properties in water solution, and potential applications, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2(12) (2020) 5705-5715. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01006>.
- [152] W. Huang, M. Wu, K. Rajan, Z. Wang, L. Zhou, Valorization of organosolv lignin: Architectural strategy to enhance mechanical strength and UV protection in self-healing polymers, *Ind. Crops Prod.* 159 (2021) 113062. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113062>.
- [153] R. Liu, T. Ding, P. Deng, X. Yan, F. Xiong, J. Chen, Z. Wu, Preparation of LCST regulable DES-lignin-g-PNVCL thermo-responsive polymer by ARGET-ATRP, *Int. J. Biol. Macromol.* 194 (2022) 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.077>.
- [154] R. Liu, T. Ding, P. Deng, X. Yan, F. Xiong, J. Chen, Z. Wu, Structure and properties of nanoparticles: DES-lignin-g-PNVCL coated aspirin by self-assembly, *Biomater. Sci.* 10(15) (2022) 4284-4292. <https://doi.org/10.1039/D2BM00325B>.
- [155] M. Wu, M. Wu, M. Zhang, F. Jiang, L. Zhou, Preparation of all biomass lignin-based thermoplastic elastomers by ARGET ATRP, *Ind. Crops Prod.* 193 (2023) 116236. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116236>.
- [156] Y.-M. Cho, J.-H. Kim, J.-H. Choi, J.-C. Kim, S.-M. Cho, S.-W. Park, H.W. Kwak, I.-G. Choi, Physicochemical characteristics of lignin-g-PMMA/PLA blend via atom transfer radical polymerization depending on the structural difference of organosolv lignin, *Int. J. Biol. Macromol.* 226 (2023) 279-290. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.316>.
- [157] H. Li, Z. Pang, P. Gao, L. Wang, Fe(III)-catalyzed grafting copolymerization of lignin with styrene and methyl methacrylate through AGET ATRP using triphenyl phosphine as a ligand, *RSC Adv.* 5(67) (2015) 54387-54394. <https://doi.org/10.1039/C5RA09237J>.
- [158] S. Soulis, E.P. Koumoulos, Strategies towards novel carbon fiber precursors: The research results on the synthesis of PAN copolymers via AGET ATRP and on lignin as a precursor, *NanoWorld J.* 1(3) (2015) 88-94. <https://doi.org/10.17756/nwj.2015-011>.
- [159] Z. Deng, J. Guo, L. Qiu, C. Yuan, Y. Zhou, F. Yan, Iron-mediated AGET ATRP of MMA with sulfosalicylic acid as a ligand, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51(3) (2013) 664-671. <https://doi.org/10.1002/pola.26417>.

- [160] W. Huang, M. Wu, W. Liu, Z. Hua, Z. Wang, L. Zhou, Value-adding of organosolv lignin: Designing mechanically robust UV-resistant polymeric glass via ARGET ATRP, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 302-311. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.266>.
- [161] M. Wu, M. Wu, M. Pan, F. Jiang, B. Hui, L. Zhou, Synthesization and characterization of lignin-graft-poly (lauryl methacrylate) via ARGET ATRP, *Int. J. Biol. Macromol.* 207 (2022) 522-530. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.169>.
- [162] Y.-F. Li, Y.-X. Liu, X.-M. Wang, Q.-L. Wu, H.-P. Yu, J. Li, Wood–polymer composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood, *J. Appl. Polym. Sci.* 119(6) (2011) 3207-3216. <https://doi.org/10.1002/app.32837>.
- [163] I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Matyjaszewski, Modification of wood-based materials by atom transfer radical polymerization methods, *Eur. Polym. J.* 120 (2019) 109253. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109253>.
- [164] C. Gusenbauer, D.S. Jakob, X.G. Xu, D.V. Vezenov, É. Cabane, J. Konnerth, Nanoscale chemical features of the natural fibrous material wood, *Biomacromolecules* 21(10) (2020) 4244-4252. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01028>.
- [165] H. Yu, Y. Fu, G. Li, Y. Liu, Antimicrobial surfaces of quaternized poly[(2-dimethyl amino)ethyl methacrylate] grafted on wood via ARGET ATRP, *Holzforschung* 67(4) (2013) 455-461. <https://doi.org/10.1515/hf-2012-0077>.
- [166] Y. Zhou, K. Wang, D. Hu, An aqueous approach to functionalize waterlogged archaeological wood followed by improved surface-initiated ARGET ATRP for maintaining dimensional stability, *Cellulose* 28(4) (2021) 2433-2443. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03664-y>.
- [167] Y. Zhou, K. Wang, D. Hu, Surface-initiated ARGET ATRP for maintaining the dimension of waterlogged archaeological wood (*Pinus massoniana*): polymer distribution behaviors and anti-shrinkage mechanism, *Wood Sci. Technol.* 56(1) (2022) 205-218. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01342-1>.
- [168] Y. Zhou, Y. Zhang, K. Wang, D. Hu, Well-controlled SI-ARGET ATRP of EGDMA for maintaining the dimensions of waterlogged archaeological wood, *Wood Sci. Technol.* 57(2) (2023) 523-535. <https://doi.org/10.1007/s00226-023-01454-w>.
- [169] Y. Cai, J. Wu, K. Wang, Y. Dong, J. Hu, J. Qu, D. Tian, J. Li, Q. Fu, Thermo-controlled, self-released smart wood tailored by nanotechnology for fast clean-up of highly viscous liquids, *SmartMat* 4(1) (2023) e1133. <https://doi.org/10.1002/smm2.1133>.
- [170] J. Wu, Z. Cui, Y. Yu, H. Han, D. Tian, J. Hu, J. Qu, Y. Cai, J. Luo, J. Li, A 3D smart wood membrane with high flux and efficiency for separation of stabilized oil/water emulsions, *J. Hazard. Mater.* 441 (2023) 129900. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129900>.

- [171] Y. Wang, Z. Tang, S. Lu, M. Zhang, K. Liu, H. Xiao, L. Huang, L. Chen, H. Wu, Y. Ni, Superhydrophobic wood grafted by poly(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate) via ATRP with self-cleaning, abrasion resistance and anti-mold properties, *Holzforschung* 74(8) (2020) 799-809. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0184>.
- [172] A. Kaur, T.G. Ribelli, K. Schröder, K. Matyjaszewski, T. Pintauer, Properties and ATRP activity of copper complexes with substituted tris(2-pyridylmethyl)amine-based ligands, *Inorg. Chem.* 54(4) (2015) 1474-1486. <https://doi.org/10.1021/ic502484s>.
- [173] S. Park, P. Chmielarz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, Simplified electrochemically mediated atom transfer radical polymerization using a sacrificial anode, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54(8) (2015) 2388-2392. <https://doi.org/10.1002/anie.201410598>.
- [174] P. Chmielarz, P. Kryszewski, Z. Wang, Y. Wang, K. Matyjaszewski, Synthesis of well-defined polymer brushes from silicon wafers *via* surface-initiated *se*ATRP, *Macromol. Chem. Phys.* 218(11) (2017) 1700106. <https://doi.org/10.1002/macp.201700106>.
- [175] S. Bhuyan, M. Yadav, S.J. Giri, S. Begum, S. Das, A. Phukan, P. Priyadarshani, S. Sarkar, A. Jayswal, K. Kabyashree, A. Kumar, M. Mandal, S.K. Ray, Microliter spotting and micro-colony observation: A rapid and simple approach for counting bacterial colony forming units, *J. Microbiol. Methods* 207 (2023) 106707. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2023.106707>.
- [176] Y. Hu, V. Darcos, S. Monge, S. Li, Thermo-responsive drug release from self-assembled micelles of brush-like PLA/PEG analogues block copolymers, *Int. J. Pharm.* 491(1) (2015) 152-161. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.06.020>.
- [177] A. Eraghi Kazzaz, Z. Hosseinpour Feizi, P. Fatehi, Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials, *Green Chem.* 21(21) (2019) 5714-5752. <https://doi.org/10.1039/C9GC02598G>.
- [178] C. Lu, C. Wang, J. Yu, J. Wang, F. Chu, Metal-free ATRP “grafting from” technique for renewable cellulose graft copolymers, *Green Chem.* 21(10) (2019) 2759-2770. <https://doi.org/10.1039/C9GC00138G>.
- [179] N. Beztsinna, M. Solé, N. Taib, I. Bestel, Bioengineered riboflavin in nanotechnology, *Biomaterials* 80 (2016) 121-133. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.11.050>.
- [180] H. Iida, S. Iwahana, T. Mizoguchi, E. Yashima, Main-chain optically active riboflavin polymer for asymmetric catalysis and its vapochromic behavior, *J. Am. Chem. Soc.* 134(36) (2012) 15103-15113. <https://doi.org/10.1021/ja306159t>.
- [181] I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Matyjaszewski, Synthesis of riboflavin-based macromolecules through low ppm ATRP in aqueous media, *Macromol. Chem. Phys.* 221(4) (2020) 1900496. <https://doi.org/10.1002/macp.201900496>.

- [182] P. Chmielarz, P. Kryś, S. Park, K. Matyjaszewski, PEO-*b*-PNIPAM copolymers via SARA ATRP and *e*ATRP in aqueous media, *Polymer* 71 (2015) 143-147. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.042>.
- [183] M.E. Abd El-Hack, M.T. El-Saadony, A.A. Swelum, M. Arif, M.M. Abo Ghanima, M. Shukry, A. Noreldin, A.E. Taha, K.A. El-Tarabily, Curcumin, the active substance of turmeric: its effects on health and ways to improve its bioavailability, *J. Sci. Food Agric.* 101(14) (2021) 5747-5762. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11372>.
- [184] M. Luzon, C. Boyer, C. Peinado, T. Corrales, M. Whittaker, L. Tao, T.P. Davis, Water-soluble, thermoresponsive, hyperbranched copolymers based on PEG-methacrylates: Synthesis, characterization, and LCST behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48(13) (2010) 2783-2792. <https://doi.org/10.1002/pola.24027>.
- [185] Y. Stetsyshyn, J. Raczowska, K. Harhay, K. Gajos, Y. Melnyk, P. Dąbczyński, T. Shevtsova, A. Budkowski, Temperature-responsive and multi-responsive grafted polymer brushes with transitions based on critical solution temperature: synthesis, properties, and applications, *Colloid Polym. Sci.* 299(3) (2021) 363-383. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04750-0>.
- [186] E. Erdenebileg, C. Wang, X. Ye, Q. Cui, J. Du, Z. Huang, G. Liu, J.H.C. Cornelissen, Multiple abiotic and biotic drivers of long-term wood decomposition within and among species in the semi-arid inland dunes: A dual role for stem diameter, *Funct. Ecol.* 34(7) (2020) 1472-1484. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.13559>.
- [187] P. Chmielarz, Synthesis of α -D-glucose-based star polymers through simplified electrochemically mediated ATRP, *Polymer* 102 (2016) 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.007>.
- [188] M. Flejszar, P. Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, S. Zapotoczny, Polymer brushes via surface-initiated electrochemically mediated ATRP: Role of a sacrificial initiator in polymerization of acrylates on silicon substrates, *Materials* 13(16) (2020) 3559. <https://doi.org/10.3390/ma13163559>.
- [189] M. Słowikowska, K. Chajec, A. Michalski, S. Zapotoczny, K. Wolski, Surface-initiated photoinduced iron-catalyzed atom transfer radical polymerization with ppm concentration of FeBr₃ under visible light, *Materials* 13(22) (2020) 5139. <https://doi.org/10.3390/ma13225139>.
- [190] T. Yilmaz Aydin, A. Ozveren, Effects of moisture content on elastic constants of fir wood, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 77(1) (2019) 63-70. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1363-3>.
- [191] P. Chmielarz, Synthesis of inositol-based star polymers through low ppm ATRP methods, *Polym. Adv. Technol.* 28(12) (2017) 1804-1812. <https://doi.org/10.1002/pat.4065>.

- [192] V.A. Williams, T.G. Ribelli, P. Chmielarz, S. Park, K. Matyjaszewski, A silver bullet: Elemental silver as an efficient reducing agent for atom transfer radical polymerization of acrylates, *J. Am. Chem. Soc.* 137(4) (2015) 1428-1431. <https://doi.org/10.1021/ja512519j>.
- [193] V.A. Williams, K. Matyjaszewski, Expanding the ATRP toolbox: Methacrylate polymerization with an elemental silver reducing agent, *Macromolecules* 48(18) (2015) 6457-6464. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01696>.
- [194] H. Dong, K. Matyjaszewski, ARGET ATRP of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as an intrinsic reducing agent, *Macromolecules* 41(19) (2008) 6868-6870. <https://doi.org/10.1021/ma8017553>.
- [195] X. Wang, L. Zhao, Q. Liu, J. Song, W. Huang, G. Zhai, Correlation of reactivity ratios, transition-metal salts and ester hydrolysis to radical polymerization of electron-deficient comonomers with 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate as the inimer, *Eur. Polym. J.* 100 (2018) 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.018>.
- [196] Y. Sun, G.-q. Zhai, CuSO₄-catalyzed self-initiated radical polymerization of 2-(*N,N*-dimethylamino) ethyl methacrylate as an intrinsically reducing inimer, *Chin. J. Polym. Sci.* 31 (2013) 1161-1172. <https://doi.org/10.1007/s10118-013-1317-5>.
- [197] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P. Chmielarz, K. Wolski, A.A. Isse, A. Gennaro, M. Wyrwal-Sarna, M. Oszejca, Working electrode geometry effect: A new concept for fabrication of patterned polymer brushes *via SI-seATRP* at ambient conditions, *Polymer* 255 (2022) 125098. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125098>.
- [198] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, M. Wyrwal-Sarna, M. Oszejca, SI-ATRP on the lab bench: A facile recipe for oxygen-tolerant PDMAEMA brushes synthesis using microliter volumes of reagents, *Polymer* 257 (2022) 125268. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125268>.
- [199] R.T. Guntur, N. Muzzio, M. Morales, G. Romero, Phase transition characterization of poly(oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) brushes using the quartz crystal microbalance with dissipation, *Soft Matter* 17(9) (2021) 2530-2538. <https://doi.org/10.1039/D0SM02169E>.
- [200] J.O. Zoppe, N.C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, Surface-initiated controlled radical polymerization: State-of-the-art, opportunities, and challenges in surface and interface engineering with polymer brushes, *Chem. Rev.* 117(3) (2017) 1105-1318. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00314>.
- [201] E.S. Dehghani, Y. Du, T. Zhang, S.N. Ramakrishna, N.D. Spencer, R. Jordan, E.M. Benetti, Fabrication and interfacial properties of polymer brush gradients by surface-initiated Cu(0)-

- mediated controlled radical polymerization, *Macromolecules* 50(6) (2017) 2436-2446. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00088>.
- [202] M. Sroka, I. Zaborniak, P. Chmielarz, J. Bała, K. Wolski, E. Ciszkowicz, K. Awwsiuk, J. Raczowska, Grafting of multifunctional polymer brushes from a glass surface: Surface-initiated atom transfer radical polymerization as a versatile tool for biomedical materials engineering, *Macromol. Chem. Phys.* 225(1) (2024) 2300284. <https://doi.org/10.1002/macp.202300284>.
- [203] M. Alvarez-Paino, M.H. Amer, A. Nasir, V. Cuzzucoli Crucitti, J. Thorpe, L. Burroughs, D. Needham, C. Denning, M.R. Alexander, C. Alexander, F.R.A.J. Rose, Polymer microparticles with defined surface chemistry and topography mediate the formation of stem cell aggregates and cardiomyocyte function, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11(38) (2019) 34560-34574. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04769>.
- [204] H.K. Shon, M. Son, K.M. Park, C.K. Rhee, N.W. Song, H.M. Park, D.W. Moon, T.G. Lee, ToF-SIMS imaging and spectroscopic analyses of PEG-conjugated AuNPs, *Surf. Interface Anal.* 43(1-2) (2011) 628-631. <https://doi.org/10.1002/sia.3508>.
- [205] K. Awwsiuk, Y. Stetsyshyn, J. Raczowska, O. Lishchynskiy, P. Dąbczyński, A. Kostruba, H. Ohar, Y. Shymborska, S. Nastyshyn, A. Budkowski, Temperature-controlled orientation of proteins on temperature-responsive grafted polymer brushes: Poly(butyl methacrylate) vs poly(butyl acrylate): morphology, wetting, and protein adsorption, *Biomacromolecules* 20(6) (2019) 2185-2197. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00030>.
- [206] A.J. Urquhart, M. Taylor, D.G. Anderson, R. Langer, M.C. Davies, M.R. Alexander, TOF-SIMS analysis of a 576 micropatterned copolymer array to reveal surface moieties that control wettability, *Anal. Chem.* 80(1) (2008) 135-142. <https://doi.org/10.1021/ac071560k>.
- [207] J.J. Łucejko, F. Modugno, E. Ribechini, D. Tamburini, M.P. Colombini, Analytical instrumental techniques to study archaeological wood degradation, *Appl. Spectrosc. Rev.* 50(7) (2015) 584-625. <https://doi.org/10.1080/05704928.2015.1046181>.
- [208] E. Koufakis, T. Manouras, S.H. Anastasiadis, M. Vamvakaki, Film properties and antimicrobial efficacy of quaternized PDMAEMA brushes: short vs long alkyl chain length, *Langmuir* 36(13) (2020) 3482-3493. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03266>.
- [209] L.A. Donaldson, K. Radotic, Fluorescence lifetime imaging of lignin autofluorescence in normal and compression wood, *J. Microsc.* 251(2) (2013) 178-187. <https://doi.org/10.1111/jmi.12059>.
- [210] X. Gao, S. Zhu, H. Sheardown, J.L. Brash, Nanoscale patterning through self-assembly of hydrophilic block copolymers with one chain end constrained to surface, *Polymer* 51(8) (2010) 1771-1778. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.02.021>.

[211] J. Zemła, M. Lekka, J. Wiltowska-Zuber, A. Budkowski, J. Rysz, J. Raczkowska, Integral geometry analysis of fluorescence micrographs for quantitative relative comparison of protein adsorption onto polymer surfaces, *Langmuir* 24(18) (2008) 10253-10258. <https://doi.org/10.1021/la801313u>.

VII. Streszczenie

Streszczenie w języku polskim

Rozprawa doktorska obejmuje wyniki badań ukazujące metodologię modyfikacji zarówno komponentów ściany komórkowej drewna – ligniny, jak i surowego drewna, stosując w tym celu techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm) lub bez udziału metalicznego katalizatora. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie ekonomicznej i zarazem efektywnej metodologii funkcjonalizacji produktu ubocznego przemysłu papierniczego – ligniny, aby ukazać możliwość dalszego jej zastosowania, jak i modyfikacji drewna w celu ulepszenia i nadania mu nowych właściwości fizykochemicznych.

Ligninę zmodyfikowano związkami wielkocząsteczkowymi uzyskując materiały termoczułe. W pierwszym etapie wspomnianą ligninę sfunkcjonalizowano inicjatorem ATRP, następnie tak przygotowany makroinicjator zastosowano w roli rdzenia w syntezie polimerów o centralnie usytuowanej ligninie i termoczułych ramionach poli(metakrylanu glikolu oligoetylenowego) (POEGMA). W tym aspekcie zastosowano fotoindukowaną polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu zastępując metaliczny katalizator dwuskładnikowym układem fotokatalitycznym składającym się z witamin – B₂ (ryboflawina) w roli fotokatalizatora, oraz C (kwas askorbinowy) w roli donora elektronu. Potwierdzono również potencjał opisanych związków wielkocząsteczkowych do uwalniania substancji aktywnych w zależności od zmian temperatury środowiska.

Niewątpliwie przełomowym osiągnięciem opisanym w niniejszej pracy jest zmodyfikowanie komponentów ściany komórkowej surowego drewna (7 gatunków europejskich – jodła, jesion, dąb, modrzew, wiśnia, klon i orzech, jak i 2 gatunków egzotycznych – jatoba i merbau) poprzez kowalencyjne przyłączenie szczotek polimerowych o właściwościach hydrofobowych, antybakteryjnych oraz przeciwpoporostowych, stosując techniki powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (SI-ATRP) ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm). Modyfikację drewna potwierdzono za pomocą szeregu metod analizy instrumentalnej, zarówno metod spektroskopowych, takich jak fourierowska spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FT-IR ATR), spektroskopia Ramana, jak również spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS), czy metod mających na celu zobrazowanie morfologii powierzchni wraz z jej analizą pierwiastkową tj. skaningowa mikroskopia elektronowa wyposażona w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX), oraz wyznaczenie grubości szczotek

polimerowych – mikroskopia sił atomowych (AFM) i elipsometria. Szeroki przekrój stosowanych metod jednoznacznie potwierdza przeprowadzone modyfikacje.

Podsumowując, techniki ATRP stanowią wszechstronne i przyjazne dla środowiska narzędzie do modyfikacji komponentów ściany komórkowej drewna, czyniąc go cennym materiałem do szerszego zakresu zastosowań, zarówno w wytwarzaniu przedmiotów codziennego użytku, jak i w budownictwie, produkcji mebli – w tym wyposażenia łodzi czy jachtów o właściwościach hydrofobowych i przeciwporostowych.

Streszczenie w języku angielskim

The doctoral dissertation includes research results showing the methodology of modifying both the wood cell wall components – lignin, and raw wood, using atom transfer radical polymerization (ATRP) techniques with a reduced catalyst concentration (low ppm) or without the use of a metal catalyst. The aim of the research was to develop an economical and effective methodology for the functionalization of a by-product of the paper industry – lignin, in order to show the possibilities of its further use and modification of wood in order to improve it and give it new physico-chemical properties.

Lignin was modified with macromolecular compounds to obtain thermosensitive materials. In the first stage, the mentioned lignin was functionalized with an ATRP initiator, then the macroinitiator prepared in this way was used as the core in the synthesis of polymers with centrally located lignin and thermosensitive arms of poly[oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] (POEGMA). In this aspect, photoinduced radical polymerization with atom transfer was used, replacing the metal catalyst with a two-component photocatalytic system consisting of vitamins – B₂ (riboflavin) as a photocatalyst, and C (ascorbic acid) as an electron donor. The potential of the described macromolecular compounds to release active substances depending on changes in environmental temperature was also confirmed.

Moreover, the undoubtedly groundbreaking achievement described in this work is the modification of the cell wall components of raw wood (7 European species – fir, ash, oak, larch, cherry, maple and walnut, as well as 2 exotic species – jatoba and merbau) by covalent attachment of polymer brushes with hydrophobic, antibacterial and antifouling properties, using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) techniques with reduced catalyst concentration (low ppm). Wood modification was confirmed using a number of instrumental analysis methods, both spectroscopic methods, such as Fourier attenuated total infrared reflectance spectroscopy (FT-IR ATR), Raman spectroscopy, as well as secondary ion mass spectrometry with time of flight ion analyzer (ToF-SIMS), or methods aimed at illustrating the surface morphology along with its elemental analysis, i.e. scanning electron microscopy equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (SEM-EDX), and determining the thickness of polymer brushes – atomic force microscopy (AFM) and ellipsometry. A wide range of methods used clearly confirms the modifications made.

To sum up, ATRP techniques are a versatile and environmentally friendly tool for modifying wood cell wall components, making it a valuable material for a wider range of applications, both in the production of everyday objects, as well as in construction and furniture production – including equipment for boats and yachts with hydrophobic properties and antifouling properties.

VIII. Wykaz osiągnięć naukowych

1. Publikacje

Wykaz artykułów naukowych należących do dorobku naukowego, których wyniki stanowią rozprawę doktorską.

[D1] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡], Marleny Caceres Najarro, Joseph Iruthayaraj: „Lignin-based thermoresponsive macromolecules *via* vitamin-induced metal-free ATRP”, *Polymer* 2021, 219, 123537.

DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123537

Impact Factor₂₀₂₁: 4,4; Impact Factor_{5-letni}: 4,2 ; Liczba cytowań: 20

[D2] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡], Joanna Smenda, Karol Wolski: „Hydrophobic modification of fir wood surface *via* low ppm ATRP strategy”, *Polymer* 2021, 228, 123942.

DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123942

Impact Factor₂₀₂₁: 4,4; Impact Factor_{5-letni}: 4,2; Liczba cytowań: 9

[D3] **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz[‡], Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „A new protocol for ash wood modification: Synthesis of hydrophobic and antibacterial brushes from the wood surface”, *Molecules* 2022, 27, 890 (invited research article).

DOI: 10.3390/molecules27030890

Impact Factor₂₀₂₂ 4,6; Impact Factor_{5-letni}: 4,9; Liczba cytowań: 7

[D4] **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Karol Wolski, Kaja Spilarewicz, Joanna Raczkowska, Natalia Janiszewska, Kamil Awsiuk, Paweł Chmielarz[‡]: „Synthesis of hydrophobic and antifouling wood-polymer materials through SI-ATRP: Explore a versatile engineering pathway for the functionalization of diverse wood types”, *ACS Applied Polymer Materials*, w recenzji.

DOI: n/a[†]

Impact Factor₂₀₂₂: 5,0; Impact Factor_{5-letni}: 5,1; Liczba cytowań: n/a[†]

[‡] autor korespondencyjny

[†] nie dotyczy

Wykaz artykułów naukowych należących do dorobku naukowego wynikających z dodatkowej aktywności naukowej.

- [P1] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡]: „Stimuli-responsive rifampicin-based macromolecules”, *Materials* 2020, 13, 3843 (invited research article).
DOI: 10.3390/ma13173843
Impact Factor₂₀₂₀: 3,6; Impact Factor_{5-letni}: 3,8; Liczba cytowań: 5
- [P2] Izabela Zaborniak, **Angelika Macior**, Paweł Chmielarz[‡]: „Smart, naturally-derived macromolecules for controlled drug release”, *Molecules* 2021, 26, 1918 (invited research article).
DOI: 10.3390/molecules26071918
Impact Factor₂₀₂₁: 4,9; Impact Factor_{5-letni}: 4,9; Liczba cytowań: 6
- [P3] Marco Fantin, Enrico Tognella, Andrea Antonello, Francesca Lorandi, Elia Calore, **Angelika Macior**, Christian Durante, Abdirisak A. Isse[‡]: „Effects of solvent and monomer on the kinetics of radical generation in atom transfer radical polymerization”, *ChemElectroChem* 2024, e202300662.
DOI: 10.1002/celec.202300662
Impact Factor₂₀₂₁: 4,0; Impact Factor_{5-letni}: 4,0; Liczba cytowań: 0

2. Patenty

- [PT1] Paweł Chmielarz, Izabela Zaborniak, Monika Flejszar, **Angelika Macior**: „Polimery gwiazdzące, sposób otrzymywania polimerów gwiazdzących oraz ich zastosowanie”, zgłoszenie patentowe nr P.440443 (2022), UPRP.

3. Staże naukowe

20.05.2022 – 18.06.2022 Staż naukowy w grupie badawczej prof. Abdirisaka Ahmeda Isse na Wydziale Chemicznym **University of Padova, Padwa (Włochy)**
Staż w ramach programu PROM współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego i Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA) pn. „Międzynarodowa

[‡] autor korespondencyjny

wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej” na podstawie umowy nr PPI/PRO/2019/1/00044/U/00001.

Tytuł projektu: „Synteza polimerów o zróżnicowanej architekturze w oparciu o struktury pochodzenia naturalnego metodami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowaną ilością katalizatora”

4. Seminaria naukowe i wykłady na zaproszenie

16.06.2022 – Seminarium naukowe ogłoszone na Wydziale Chemicznym University of Padova, Padwa (Włochy) pt. „Synthesis of macromolecular compounds grafted from organic surfaces” (wykład na zaproszenie)

5. Konferencje

- 1) **Milan Polymer Days – MIPOL2021 – Virtual Edition**, 6–8.07.2021, Mediolan, Włochy****
Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Karol Wolski, Joanna Smenda:
„Wood-polymer composites with hydrophobic properties”
data wystąpienia ustnego: 06.07.2021 r.
- 2) **X Kongres Technologii Chemicznej, Sekcja doktorancka**, 11–14.05.2022, Wrocław
Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „Szczepienie hydrofobowych i antybakteryjnych szczotek polimerowych z powierzchni drewna jesionowego”
data wystąpienia ustnego: 12.05.2022 r.
- 3) **VI Ogólnopolska Interdyscyplinarna Konferencja Naukowy Start**, 12.05.2022, Łódź****
Katarzyna Kisiel**, **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz: „Modyfikacja powierzchni drewna technikami ATRP”
data wystąpienia ustnego: 12.05.2022 r.

**** konferencja w formie wideokonferencji

** autor prezentujący referat

- 4) **XIII International Conference "Horizons of Science"**, 4–5.06.2022, Kraków****

Katarzyna Kisiel**, **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz: „Esterification of hydroxyl and phenolic groups as a way of introducing ATRP initiator functionality to the wood structure”

data wystąpienia posterowego: 05.06.2022 r.

6. Publikacje w wydawnictwach pokonferencyjnych

- 1) **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz*, Karol Wolski, Joanna Smenda: "Wood-polymer composites with hydrophobic properties", *Milan Polymer Days – MIPOL2021 – Virtual edition*, Milan 2021, 57.
- 2) **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz*, Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „Szczepienie hydrofobowych i antybakteryjnych szczotek polimerowych z powierzchni drewna jesionowego”, *X Kongres Technologii Chemicznej*, Wrocław 2022, 316.
(ISBN 978-83-7493-200-4)
- 3) Katarzyna Kisiel, **Angelika Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz*: „Esterification of hydroxyl and phenolic groups as a way of introducing ATRP initiator functionality to the wood structure”, *XIII International Conference "Horizons of Science"*, Kraków 2022, 91.

7. Projekty naukowe

02.05.2022 – 01.05.2023 Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym w ramach programu grantowego Ministerstwa Edukacji i Nauki (MEiN) pt. „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” realizowanym na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza

Tytuł projektu: **Synteza przewodzących materiałów polimerowych inspirowanych zasadami zielonej chemii**

Numer umowy: SKN/SP/534777/2022

Opiekun naukowy: Prof. dr. hab. inż. Paweł Chmielarz

**** konferencja w formie wideokonferencji

** autor prezentujący poster

* autor korespondencyjny

Wartość projektu: 69 861,00 PLN

18.06.2021 – 17.06.2022 Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym w ramach programu grantowego Ministerstwa Edukacji i Nauki (MEiN) pt. „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” realizowanym na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza

Tytuł projektu: **SI-ATRP w syntezie funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich**

Numer umowy: SKN/SP/496557/2021

Kierownik projektu: Prof. dr. hab. inż. Paweł Chmielarz

Wartość projektu: 67 135,00 PLN

01.06.2021 – 28.02.2022 Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym w ramach programu grantowego PCI pt. „Podkarpackie Centrum Innowacji” realizowanym na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza

Tytuł projektu: **Synteza hydrofobowych i antybakteryjnych ekologicznych powłok lakierniczych**

Numer umowy: 36/PRZ/1/DG/PCI/2020

Kierownik projektu: Prof. dr. hab. inż. Paweł Chmielarz

Wartość projektu: 199 833,53 PLN netto

8. Szkolenia i warsztaty realizowane w trakcie studiów doktoranckich

- Szkolenie z zakresu obsługi chromatografu żelowego (GPC) firmy Shimadzu LC-40-RDI-20A oraz oprogramowania LabSolutions. Szkolenie zorganizowane przez firmę „SHIM-POL A.M.Borzymowski”, Rzeszów, dn. 14.07.2021 r.
- Udział w warsztatach chromatograficznych z technik GPC/SEC i oprogramowania LabSolutions. Szkolenie zrealizowane przez firmę „SHIM-POL A.M Borzymowski”, Rzeszów, dn. 28.11.2022 r.

9. Inna działalność w okresie studiów doktoranckich

- Sekretarz Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” (od 30.06.2020 r. do chwili obecnej)

- Opieka laboratoryjna nad członkami zespołu „Wood Modification Minigroup” w grupie badawczej prof. dr. hab. inż. Pawła Chmielarza (Chmielarz Research Group; od 11.2021 do chwili obecnej)
- Opieka laboratoryjna nad dyplomantami realizującymi pracę magisterską (inż. Natalia Krawczyk, inż. Katarzyna Kędzior) oraz dyplomantami realizującymi pracę inżynierską (Martyna Niemiec, Natalia Krawczyk, Karolina Kocoń, Sylwia Tomaszek) w grupie badawczej prof. dr. hab. inż. Pawła Chmielarza
- Koordynowanie prac laboratoryjnych studentów programu Erasmus: inż. Mamdoh Al-Qadasi (2 miesiące), inż. Waleed Al-Mazgagi (2 miesiące) oraz inż. Moatasem Othman (2 miesiące) w grupie badawczej prof. dr. hab. inż. Pawła Chmielarza
- Uczestnictwo i reprezentowanie Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” podczas XX Konferencji „Dydaktyka Chemii” skierowanej do nauczycieli chemii szkół ponadpodstawowych (Rzeszów, dn. 09.12.2021)
- Uczestnictwo w „Nocy Odkrywców” – VI Nocne Spotkania z Nauką – wydarzenie adresowane do dzieci i młodzieży szkolnej, studentów oraz mieszkańców z terenu województwa podkarpackiego (Rzeszów, dn. 14.10.2022 r.)
- Uczestnictwo w XXIX Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół do uczniów szkół średnich (licealnych i techników) z terenu województwa podkarpackiego (Rzeszów, dn. 23-24.02.2023 r.)
- Uczestnictwo w XXX Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół do uczniów szkół średnich (licealnych i techników) z terenu województwa podkarpackiego (Rzeszów, dn. 24-25.01.2024 r.)

10. Przynależności do organizacji

- Członek Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” (od 30.06.2020 r. do chwili obecnej)
- Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego – sekcja „Elektrochemia” oraz sekcja „Polimery” (od 28.10.2020 r. do chwili obecnej)
- Członek European Chemical Society (od 28.10.2020 r. do chwili obecnej)

11. Zestawienie danych naukometrycznych

a) **Impact Factor** = **31*** (dla wszystkich publikacji wchodzących w skład dorobku naukowego, według bazy Web of Science)

praca	rok opublikowania	IF _{rok} opublikowania	IF _{5-letni}
[D1]	2021	4,4	4,2
[D2]	2021	4,4	4,2
[D3]	2022	4,6	4,9
[D4]	- [†]	5,0	5,1
[P1]	2020	3,6	3,8
[P2]	2021	4,9	4,9
[P3]	2024	4,0	4,0
Σ		30,9	31,1

b) **Liczba cytowań** = (według bazy Web of Science)

Liczba cytowań	wszystkie	47
	bez autocytowań	44

c) **Index Hirscha** = **5** (według bazy Web of Science)

* Z uwzględnieniem artykułu będącego w trakcie recenzji w czasopiśmie ACS Applied Polymer Materials.

[†] W trakcie recenzji w czasopiśmie ACS Applied Polymer Materials.