

Dr inż. Izabela Zaborniak

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Fizycznej

AUTOREFERAT

Spis treści

1. Dane personalne	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.....	4
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)	5
a) Tytuł osiągnięcia naukowego	5
b) Wykaz jednotematycznych publikacji stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego	5
c) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	14
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	80
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę	86
7. Inne informacje dotyczące kariery zawodowej niewymienione w pkt. 1-6.....	109

1. Dane personalne

Izabela Zaborniak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- **Stopień naukowy doktora nauk inżynieryjno-technicznych**

Rok uzyskania: 2021

Dyscyplina: *Inżynieria chemiczna*

Podmiot nadający stopień/tytuł: *Rada Dyscypliny Inżynieria Chemiczna (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza)*

Promotor: *prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz*

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Synteza polimerów z wykorzystaniem struktur pochodzenia naturalnego metodami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu*

- **Tytuł zawodowy magistra inżyniera**

Rok uzyskania: 2017

Podmiot nadający stopień/tytuł: *Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza*

Kierunek: *Biotechnologia*

Specjalność: *Oczyszczanie i analiza produktów biotechnologicznych*

Opiekun pracy: *prof. dr hab. inż. Tomasz Ruman*

Temat pracy: *Synteza nowych związków boru do BNCT*

- **Tytuł zawodowy inżyniera**

Rok uzyskania: 2016

Podmiot nadający stopień/tytuł: *Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza*

Kierunek: *Biotechnologia*

Specjalność: *Oczyszczanie i analiza produktów biotechnologicznych*

Opiekun pracy: *prof. dr hab. inż. Tomasz Ruman*

Temat pracy: *Borowe nukleozydy do BNCT*

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

01.04.2019 r. – obecnie	Adiunkt w grupie pracowników badawczo-dydaktycznych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza
01.04.2022 r. – 30.09.2022 r.	Wykonawca w projekcie SONATA BIS 6 (UMO-2016/22/E/NZ7/00641, kierownik projektu: prof. dr hab. Izabela Sadowska-Bartosz), Pracownia Biochemii Analitycznej, Instytut Technologii Żywności i Żywienia, Kolegium Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Rzeszowski
01.01.2019 r. – 31.03.2019 r.	Kierownik projektu PRELUDIUM 19 (UMO-2020/37/N/ST4/01991), Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Opracowanie ekonomicznych i ekologicznych koncepcji polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w syntezie zaawansowanych materiałów polimerowych

b) Wykaz jednotematycznych publikacji stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

- H1. Małgorzata Klamut, **Izabela Zaborniak**, Joanna Bałbustyn, Martyna Niemiec, Ewa Ciszkowicz, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarczyk^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, „Precise tailoring of thermoresponsive characteristics: Revealing ATRP opportunities for controlled poly(ethylene glycol)-based monomers composition in cyclodextrin-containing polymers”, *Polymer* 2024, 312, 127645(1-11).

DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127645

Impact Factor₂₀₂₃: 4,1; Impact Factor_{5-letni}: 3,9; Liczba cytowań: 0; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, współplanowaniu eksperymentów syntezy polimerów o rdzeniu β -cyklodekstryny, współprowadzeniu analiz kinetyki polimeryzacji oraz właściwości polimerów wrażliwych na zmiany temperatury poprzez pomiar transmitancji wodnych roztworów polimerów oraz zmian średnicy hydrodynamicznej polimerów, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H2. Angelika Macior, **Izabela Zaborniak**, Karol Wolski, Kaja Spilarewicz, Joanna Raczkowska, Natalia Janiszewska, Kamil Awiśnik, Paweł Chmielarczyk^{*}: „Synthesis of hydrophobic and antifouling wood-polymer materials through SI-ATRP: Exploring a versatile pathway for wood functionalization”, *ACS Applied Polymer Materials* 2024, 6, 18, 11427–11443.

DOI: 10.1021/acsapm.4c02034

^{*} Autor korespondencyjny

Impact Factor₂₀₂₃: 4,5; Impact Factor_{5-letni}: 4,7; Liczba cytowań: 0; punkty MNiSW: 20

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów funkcjonalizacji drewna oraz analiz, współplanowaniu eksperymentów syntezy szczotek polimerowych na powierzchni drewna oraz powierzchni referencyjnej oraz charakterystyki drewna, współinterpretacji wyników kinetyki polimeryzacji, pomiarów kątów zwilżania wodą oraz wyników pomiarów absorpcji wody i wodnych roztworów kwasu i woli przez drewno na każdym etapie funkcjonalizacji, współpracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji, opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H3. Giacomo Damonte, **Izabela Zaborniak**, Małgorzata Klamut, Donatella Di Lisa, Laura Pastorino, Kamil Awskiuk, Karol Wolski, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Orietta Monticelli^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: „Development of functionalized poly(lactide) films with chitosan via SI-SARA ATRP as scaffolds for neuronal cell growth”, *International Journal of Biological Macromolecules* 2024, 273, 132768(1-12).

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.132768

Impact Factor₂₀₂₃: 7,7; Impact Factor_{5-letni}: 7,7; Liczba cytowań: 0; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów funkcjonalizacji PLA oraz analiz, współplanowaniu eksperymentów syntezy szczotek polimerowych na powierzchni PLA oraz powierzchni referencyjnej, analizie wyników kinetyki polimeryzacji, interpretacji, współpracowaniu i zwizualizowaniu wyników analizy kinetyki polimeryzacji GMA z powierzchni PLA w postaci wykresów, współredagowaniu publikacji, opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H4. Katarzyna Kisiel, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz^{*}: „Advances in the textile industry through surface-initiated reversible deactivation radical polymerization: Exploring the latest advances, opportunities, and future directions in precise

^{*} Autor korespondencyjny

tailoring textile properties by well-defined polymers”, *Polymer* 2024, 306, 127206(1-22).

DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127206

Impact Factor₂₀₂₃: 4,1; Impact Factor_{5-letni}: 3,9; Liczba cytowań: 0; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji publikacji, redagowaniu publikacji, współprzygotowaniu schematów, rysunków oraz współpracowaniu recenzji i końcowej wersji publikacji.

- H5. **Izabela Zaborniak**, Małgorzata Klamut, Cicely M. Warne, Katarzyna Kisiel, Martyna Niemiec, Paweł Błoniarz, Alessandro Pellis^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Krzysztof Matyjaszewski^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: „Controlled polymer synthesis toward green chemistry: Deep Insight into ATRP in bio-based substitutes for polar aprotic solvents”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2024, 12, 4933–4945.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c07993

Impact Factor₂₀₂₃: 7,1; Impact Factor_{5-letni}: 7,9; Liczba cytowań: 3; punkty MNiSW: 140

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów w nietoksycznych rozpuszczalnikach oraz ich toksycznych odpowiednikach, współprowadzeniu analiz kinetyki polimeryzacji, opracowaniu i wizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H6. Małgorzata Sroka, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz^{*}, Justyna Bała, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Kamil Awiuk, Joanna Raczkowska: „Grafting of multifunctional polymer brushes from a glass surface: Surface-initiated atom transfer radical polymerization as a versatile tool for biomedical materials engineering”, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2024, 225, 2300284 (1-14).

DOI: 10.1002/macp.202300284

Impact Factor₂₀₂₃: 2,5; Impact Factor_{5-letni}: 2,5; Liczba cytowań: 4; punkty MNiSW: 70

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, współplanowaniu oraz współprowadzeniu eksperymentów syntezy szczotek polimerowych na powierzchni szkła, współinterpretacji wyników analiz kinetyki polimeryzacji, struktur fizykochemicznej utworzonych szczotek polimerowych, kinetyk wzrostu szczotek polimerowych oraz ich właściwości, współopracowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H7. **Izabela Zaborniak**, Martyna Korbecka, Zuzanna Michno, Paweł Chmielarz^{**}, Krzysztof Matyjaszewski^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: „Vegetable oil as continuous phase in inverse emulsion: ARGET ATRP for synthesis of water-soluble polymers”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023, 11, 17440-17450.
DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c05421
Impact Factor₂₀₂₃: 7,1; Impact Factor_{5-letni}: 7,9; Liczba cytowań: 4; punkty MNiSW: 140

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów w odwróconej emulsji, współprowadzeniu syntez oraz analiz kinetyki polimeryzacji, interpretacji, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H8. **Izabela Zaborniak**, Natalia Pieńkowska, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Grzegorz Bartosz, Andrzej Dziejcz, Izabela Sadowska-Bartosz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: „Nitroxide-containing amphiphilic polymers prepared by simplified electrochemically mediated ATRP as candidates for therapeutic antioxidants”, *Polymer* 2023, 273, 125885(1-9).
DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125885
Impact Factor₂₀₂₃: 4,1; Impact Factor_{5-letni}: 3,9; Liczba cytowań: 1; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów syntezy polimerów amfifilowych oraz tworzenia miceli, wyznaczeniu średnicy

* Autor korespondencyjny

hydrodynamicznej utworzonych miceli, prowadzeniu analiz kinetyki polimeryzacji, interpretacji, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H9. **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: “Polymer-modified regenerated cellulose membranes: following the atom transfer radical polymerization concepts consistent with the principles of green chemistry”, *Cellulose* 2023, 30, 1-38.

DOI: 10.1007/s10570-022-04880-4

Impact Factor₂₀₂₃: 4,9; Impact Factor_{5-letni}: 5,3; Liczba cytowań: 7; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstaniu artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji publikacji, przeglądu literatury w temacie funkcjonalizacji membran celulozowych technikami ATRP, redagowaniu publikacji, współprzygotowaniu schematów, rysunków oraz współpracowaniu recenzji i końcowej wersji publikacji.

H10. **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: „How we can improve ARGET ATRP in an aqueous system: Honey as an unusual solution for polymerization of (meth)acrylates”, *European Polymer Journal* 2023, 183, 111735 (1-12).

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111735

Impact Factor₂₀₂₂: 6,0; Impact Factor_{5-letni}: 5,3; Liczba cytowań: 12; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstaniu artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów w układach wodnych i roztworach różnego rodzaju miodu, przeprowadzeniu syntez oraz analizy kinetyki polimeryzacji, jak również wszelkich analiz dotyczących charakterystyki układu reakcyjnego, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H11. Rongguan Yin, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, **Izabela Zaborniak**, Yuqi Zhao, Grzegorz Szczepaniak, Zongyu Wang, Tong Liu, Yi Wang, Mingkan Sun,

Hanshu Wu, Jirameth Tarnsangpradit, Michael R. Bockstaller, Krzysztof Matyjaszewski^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}: „Miniemulsion SI-ATRP by interfacial and ion-pair catalysis for the synthesis of nanoparticle brushes”, *Macromolecules* 2022, 55, 6332–6340.

DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01114

Impact Factor₂₀₂₂: 5,5; Impact Factor_{5-letni}: 5,1; Liczba cytowań: 20; punkty MNiSW: 140

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, współplanowaniu i przeprowadzeniu części eksperymentów syntezy organiczno-nieorganicznych materiałów polimerowych, charakterystyki układu dyspersyjnego poprzez wyznaczanie średnicy hydrodynamicznej miceli w układach reakcyjnych, w których prowadziłam syntezy, prowadzeniu analiz kinetyki polimeryzacji, interpretacji, opracowaniu wyników analiz z przeprowadzonych syntez w postaci wykresów, współredagowaniu publikacji.

H12. **Izabela Zaborniak**, Małgorzata Sroka, Paweł Chmielarz^{*}: „Lemonade as a rich source of antioxidants: Polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate in lemon extract”, *Polymer* 2022, 254, 125099(1-9).

DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125099

Impact Factor₂₀₂₂: 4,6; Impact Factor_{5-letni}: 3,9; Liczba cytowań: 13; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów w układach wodnych oraz ekstrakcie z cytryny, współprowadzeniu syntez, analiz kinetyki polimeryzacji oraz eksperymentów dotyczących charakterystyki układu reakcyjnego, interpretacji, opracowaniu i wizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H13. Angelika Macior, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „A new protocol for ash wood modification: Synthesis of hydrophobic and

^{*} Autor korespondencyjny

antibacterial brushes from the wood surface”, *Molecules* 2022, 27, 890(1-23) (artykuł na zaproszenie).

DOI: 10.3390/molecules27030890

Impact Factor₂₀₂₂: 4,6; Impact Factor_{5-letni}: 4,6; Liczba cytowań: 11; punkty MNiSW: 140

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów funkcjonalizacji drewna oraz analiz, współplanowaniu eksperymentów syntezy szczotek polimerowych na powierzchni drewna oraz powierzchni referencyjnej oraz metodyki analizy właściwości zmodyfikowanego drewna, współinterpretacji wyników kinetyki polimeryzacji; współpracowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji, opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H14. Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Karol Wolski, Gabriela Grześ, Zongyu Wang, Anna Górka, Kinga Pielichowska, Krzysztof Matyjaszewski: „Maltotriose-based star polymers as self-healing materials”, *European Polymer Journal* 2022, 64, 110972(1-10).

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110972

Impact Factor₂₀₂₂: 6,0; Impact Factor_{5-letni}: 5,3; Liczba cytowań: 5; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów w układach wodnych oraz ekstrakcie z cytryny, przeprowadzeniu syntez polimerów o strukturze rozgałęzionej o rdzeniu maltotriozy, analizie kinetyki polimeryzacji, interpretacji, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H15. Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz^{*}: „Comestible curcumin: From kitchen to polymer chemistry as a photocatalyst in metal-free ATRP of (meth)acrylates”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2022, 105, 481-490.

DOI: 10.1016/j.jiec.2021.10.001

^{*} Autor korespondencyjny

Impact Factor₂₀₂₂: 6,1; Impact Factor_{5-letni}: 5,3; Liczba cytowań: 19; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów z zagotowaniem kurkuminy w roli fotokatalizatora, przeprowadzeniu syntez oraz analizy kinetyki polimeryzacji, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H16. **Izabela Zaborniak**, Angelika Macior, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Joanna Smenda, Karol Wolski: „Hydrophobic modification of fir wood surface via low ppm ATRP strategy”, *Polymer* 2021, 228, 123942(1-9).
DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123942
Impact Factor₂₀₂₁: 4,432; Impact Factor_{5-letni}: 3,9; Liczba cytowań: 17; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów funkcjonalizacji drewna oraz analiz, współplanowaniu eksperymentów syntezy szczotek polimerowych na powierzchni drewna oraz powierzchni referencyjnej oraz metodyki analizy właściwości zmodyfikowanego drewna, przeprowadzeniu eksperymentów modyfikacji drewna polimerami o charakterystyce hydrofobowej oraz współprowadzeniu ekskrementów analizy właściwości drewna poprzez pomiar kątów zwilżania i absorpcji wody i wodnego roztworu kwasu, interpretacja wyników kinetyki polimeryzacji; współpracowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji, opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

H17. **Izabela Zaborniak**, Angelika Macior, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, „Smart, naturally-derived macromolecules for controlled drug release”, *Molecules* 2021, 26, 1918(1-18) (artykuł na zaproszenie).
DOI: 10.3390/molecules26071918
Impact Factor₂₀₂₁: 4,927; Impact Factor_{5-letni}: 4,6; Liczba cytowań: 6; punkty MNiSW: 140

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów o rdzeniu treokserutyny, współprowadzeniu syntez, analiz kinetyki polimeryzacji

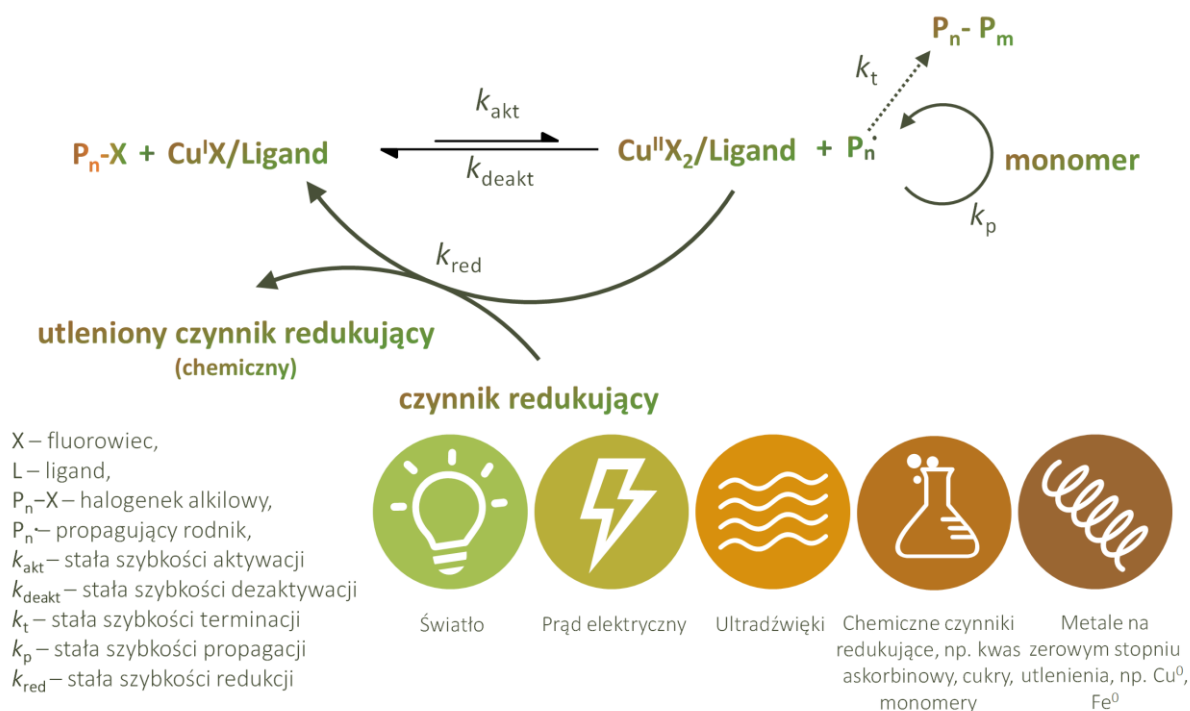
oraz eksperymentów dotyczących charakterystyki właściwości pH-czułych uzyskanych polimerów, interpretacji, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

- H18. **Izabela Zaborniak**, Angelika Macior, Paweł Chmielarz^{Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.}, Marleny Caceres Najarro, Joseph Iruthayaraj: „Lignin-based thermoresponsive macromolecules via vitamin-induced metal-free ATRP”, *Polymer* 2021, 219, 123537(1-11).
DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123537
Impact Factor₂₀₂₃: 4,432; Impact Factor_{5-letni}: 3,9; Liczba cytowań: 24; punkty MNiSW: 100

Mój udział w powstanie artykułu polegał na współtworzeniu koncepcji projektu oraz metodyki przeprowadzonych eksperymentów oraz analiz, planowaniu eksperymentów syntezy polimerów o rdzeniu ligniny, współprowadzeniu syntez, analiz kinetyki polimeryzacji oraz przeprowadzeniu eksperymentów dotyczących charakterystyki właściwości termoczułych uzyskanych polimerów, interpretacji, opracowaniu i zwizualizowaniu wyników analiz w postaci wykresów i schematów, współredagowaniu publikacji oraz opracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy.

c) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Synteza coraz bardziej zaawansowanych materiałów polimerów stosując przy tym ekonomiczne i ekologiczne procesy stanowi wyzwanie dla współczesnej chemii polimerów. Naprzeciw tym zagadnieniom wychodzą techniki polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP), w tym metoda polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) [1]. Koncepcje te umożliwiają syntezę precyzyjnie zdefiniowanych polimerów o różnorodnej topologii i składzie, charakteryzujących się niską dyspersyjnością i predeterminowaną strukturą [2]. Istotą ATRP jest odwracalna dezaktywacja centrów aktywnych w trakcie polimeryzacji dzięki zastosowaniu kompleksu metalu przejściowego pełniącego funkcję katalizatora, co umożliwia syntezę makrocząsteczek (P_n - P_m) o zdefiniowanej strukturze. We wskazanej technice inicjatory polimeryzacji – halogenki alkilowe (głównie chlorki i bromki) zdolne są do homolizy wiązania P_n -X oraz stabilizacji powstałego w ten sposób rodnika alkilowego inicjatora lub uśpionej formy rosnącego łańcucha polimerowego (P_n -X). Wówczas następuje przeniesienie atomu fluorowca na kompleks katalityczny złożony z jonów metalu przejściowego (najczęściej miedzi) i organicznego liganda. W wyniku tego procesu powstają zdolne do propagacji rodniki (P_n^*). Opisana reakcja jest odwracalna – atom fluorowca może zostać przeniesiony z powrotem z kompleksu katalitycznego na makrorodnik, co powoduje odtworzenie formy uśpionej łańcucha polimerowego zakończonego atomem fluorowca i w konsekwencji dezaktywację wzrostu makrocząsteczki (**Schemat 1**) [3].



Schemat 1. Mechanizm technik ATRP charakteryzujących się zredukowanym stężeniem katalizatora.

Kluczowe dla techniki ATRP jest utrzymanie stanu równowagi dynamicznej znacznie przesuniętego w stronę dezaktywacji. Wówczas stężenie propagujących rodników w układzie reakcyjnym jest stosunkowo niskie, co znacznie ogranicza niepożądane procesy terminacji łańcucha. Pozwala to na kontrolę ich długości łańcuchów, równomierny wzrost i w konsekwencji uzyskanie polimerów o niskiej dyspersyjności (M_w/M_n , MWD) [4]. Zależność ta wynika z równania (1), zgodnie z którym wyższe stężenie $Cu^{II}-X_2/Ligand$ powoduje powstawanie polimerów o wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p [P_n-X]}{k_{deakt} [Cu^{II} X_2/Ligand]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1)$$

gdzie p oznacza konwersję monomeru.

W tym miejscu warto również nadmienić, iż wyższe stężenie kompleksu katalitycznego powoduje wzrost szybkości polimeryzacji (R_p), co związane jest z efektywniejszą redukcją $Cu^{II}-X_2/Ligand$ do $Cu^I-X/Ligand$, czego efektem jest wyższe stężenie propagujących rodników $[P_n^\bullet]$ zgodnie z równaniem (2) i (3).

$$R_p = k_p [M] [P_n^\bullet] = k_p [M] K_{ATRP} \frac{[P_n-X][Cu^I X/Ligand]}{[Cu^{II} X_2/Ligand]} \quad (2)$$

gdzie K_{ATRP} oznacza stałą równowagi ATRP.

$$[P_n^*] = \sqrt{\frac{k_{\text{red}}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{Ligand}]}{k_t}} \quad (3)$$

Początkowo opracowane techniki ATRP wymagały stosowania wysokiego stężenia katalizatora, jednak wraz z postępem prac badawczych w tej tematyce znacznie zredukowano ilość wymaganego kompleksu katalitycznego, poprzez zastosowanie układów o wyższej zdolności redukującej (zapewniającej większą szybkość polimeryzacji) oraz odpowiednich czynników redukujących dezaktywator do aktywatora. Do czynników redukujących należą związki chemiczne, w tym metalicznego srebra (Ag^0) [5], cukry [6], kwas askorbinowy (AsAc) [7], monomery [8] i ligandy [9], oraz metale na zerowym stopniu utlenienia, w tym Cu^0 czy Fe^0 [10, 11], jak również czynniki niechemiczne tj. prąd elektryczny [12, 13], promieniowanie w zakresie ultrafioletowym [14-16] oraz widzialnym [17, 18], czy ultradźwięki [19, 20] (**Schemat 1**). Do ostatnich osiągnięć w dziedzinie technik ATRP należy opracowanie nowego rozwiązania, które wyeliminowało katalizator z układu reakcyjnego poprzez zastosowanie organicznego fotokatalizatora – metal-free ATRP [15, 21, 22]. Kolejnym krokiem w rozwoju przyjaznych środowisku i ekonomicznych metod w syntezie polimerów jest zastosowanie szeroko dostępnych w przyrodzie substratów pochodzenia naturalnego, jak również wykorzystywanie biomasy w syntezie reagentów ATRP.

Wychodząc naprzeciw wyzwaniom współczesnej chemii polimerów, jak i zasadom zielonej chemii, które są nieodłącznym elementem zrównoważonego rozwoju, badania ujęte w cyklu prac podążają za najnowszymi trendami w zakresie konieczności projektowania syntez, które stosują wyżej wspomniane zasady, jak również są ekonomiczne dzięki zastosowaniu odnawialnych surowców pochodzenia naturalnego. Następnie opracowane koncepcje wykorzystano w syntezie polimerów o zróżnicowanej architekturze, w tym organiczno-nieorganicznych materiałach polimerowych oraz funkcjonalizacji powierzchni organicznych i nieorganicznych.

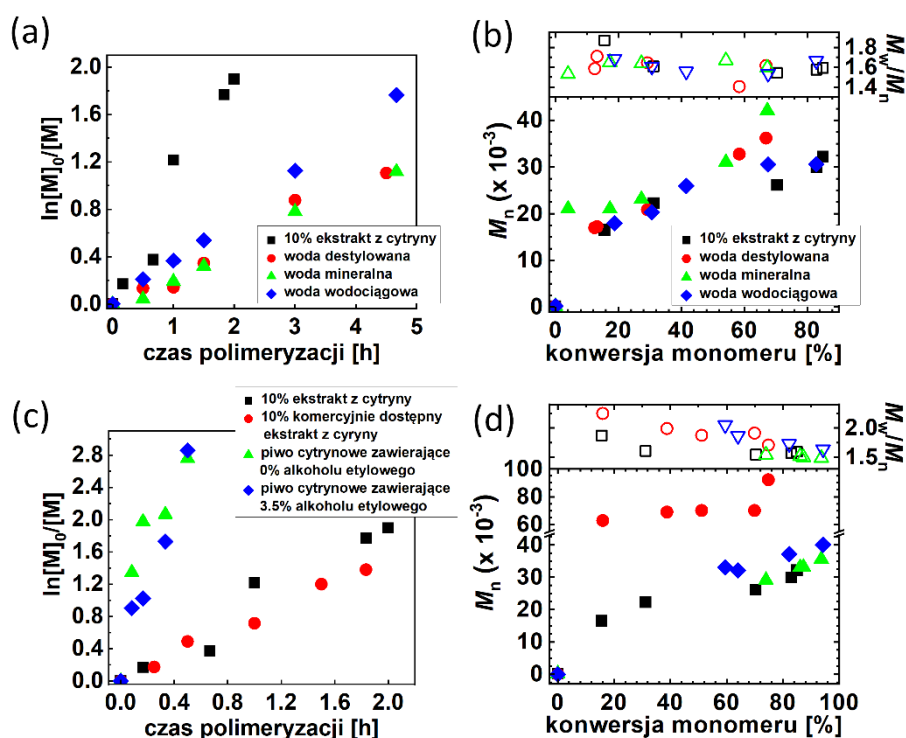
Pierwsza część prac stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego opisuje nowatorskie, ekonomiczne i ekologiczne rozwiązania w ATRP stosując substraty pochodzenia naturalnego lub produkty wytwarzane z biomasy w roli:

- środowiska reakcyjnego,
- czynników redukujących kompleks katalityczny,
- fotokatalizatorów,

eliminując tym samym toksyczne związki chemiczne z układu reakcyjnego.

Jedną z technik ATRP, wykorzystującą niskie stężenie katalizatora na poziomie ppm (stosunek molowy katalizatora to monomeru) jest koncepcja, w której aktywatory regenerowane są za sprawą przeniesienia elektronu z chemicznych czynników redukujących (ARGET ATRP), w tym kwasu askorbinowego (witamina C) oraz cukrów redukujących (glukoza i fruktoza). W tym kontekście jedno z rozwiązań opisane w pracy [H12] prezentuje zastosowanie ekstraktu z cytryny w roli środowiska reakcyjnego ATRP. Ekstrakt z cytryny stanowi bogate źródło kwasu askorbinowego i kwasu cytrynowego, które pełnią funkcję czynników redukujących kompleks katalityczny, tym samym umożliwiając pośrednio zainicjowanie polimeryzacji. W przytoczonej pracy opisano polimeryzację rozpuszczalnego w wodzie monomeru – metakrylanu 2-(dimetyloaminoetylu) (DMAEMA). Poli(metakrylan 2-(dimetyloaminoetylu)) (PDMAEMA) reaguje na zmiany pH [23, 24] oraz temperatury [25], zatem znajduje szerokie spektrum zastosowań w dziedzinie nośników leków, bioseparacji i systemach mikroprzepływowych. Ponadto czwartorzędowa PDMAEMA (PQDMAEMA) wykazuje działanie przeciwdrobnoustrojowe [26]. Trzeciorzędowa grupa aminowa w łańcuchu bocznym monomeru sprawia, że DMAEMA posiada właściwości redukujące gdyż jest donorem elektronu, ponadto umożliwia prowadzenie polimeryzacji w atmosferze powietrza gdyż konsumuje tlen cząsteczkowy [27]. Właściwość ta sprawia, iż Cu^{II} utlenia ugrupowanie N-CH_3 monomeru do rodnika N-CH_2^{\bullet} , w efekcie inicjując polimeryzację wolnorodnikową monomerów winylowych z niedoborem elektronów. Zaobserwowano, iż wprowadzenie do układu reakcyjnego innego typu czynników redukujących – w postaci kwasu askorbinowego i kwasu cytrynowego, przesuwają równowagę w kierunku inicjowania polimeryzacji zgodnie z mechanizmem ATRP – z inicjatora ATRP zamiast rodnika utworzonego na łańcuchu bocznym monomeru. Zjawisko to opisano w przytoczonej pracy, w której celem ukazania motywacji do zastosowania ekstraktu cytryny jako środowiska reakcyjnego polimeryzacji DMAEMA, przeprowadzono syntezę PDMAEMA w analogicznych warunkach reakcyjnych stosując świeży 10% ekstrakt z cytryny, wodę destylowaną, wodę mineralną oraz wodę wodociągową (**Rysunek 1a, b**). Syntezy prowadzono w atmosferze powietrza stosując jedynie 100 ppm katalizatora w postaci kompleksu katalitycznego bromku(II) miedzi ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$) z tris(2-pirydylometylo)aminą (TPMA). Polimeryzacja prowadzona w ekstrakcie w porównaniu do reakcji w wodzie zachodzi z ponad 4-krotnie wyższą stałą szybkości propagacji oraz pozwala na otrzymanie polimerów o wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1,59$), przy jednocześnie wysokiej wydajności inicjowania procesu ($I_{\text{eff}} = 84\%$). Ponadto wykazano, iż najwyższa efektywność procesu ma miejsce w temperaturze pokojowej, co pozwala na redukcję kosztów związanych z koniecznością doprowadzenia ciepła do układu reakcyjnego.

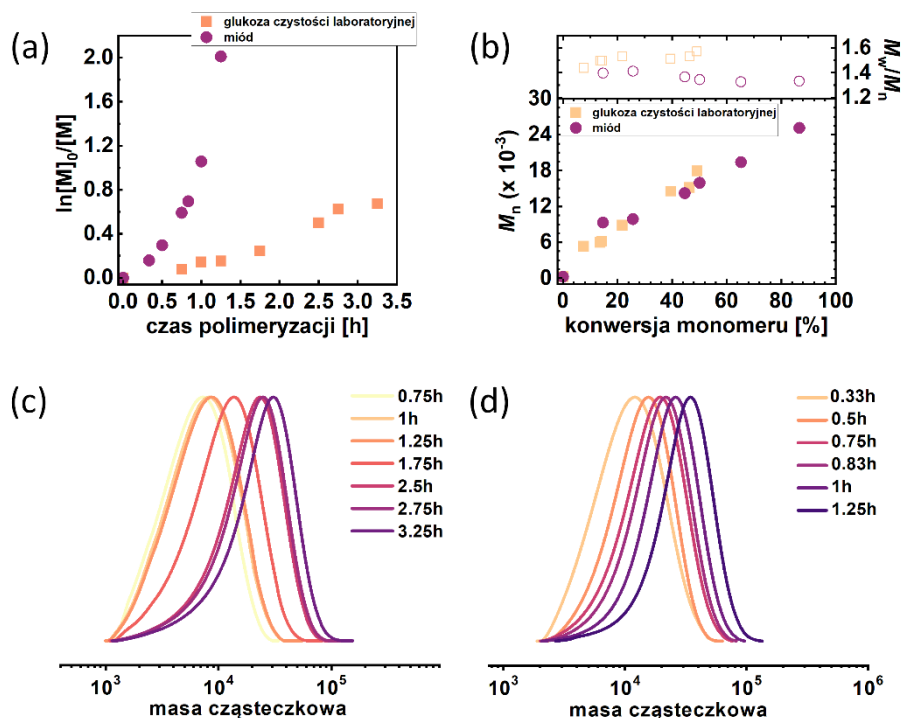
Reakcję przeprowadzono także w komercyjnie dostępnych napojach cytrynowych, tj. ekstrakcie z cytryny oraz napojach alkoholowych zawierających odpowiednio 0% i 3,5% alkoholu etylowego (**Rysunek 1c, d**). Zastosowanie alkoholi dodawanych do wodnego roztworu monomeru miało na celu zminimalizowanie udziału niepożądanych reakcji ubocznych, poprzez obniżenie wartości stałych szybkości poszczególnych reakcji ubocznych, umożliwiając tym uzyskanie polimerów o wyższym rozrzucie mas cząsteczkowych [28]. Świeżo wyciśnięty ekstrakt z cytryny okazał się bardziej wydajny w porównaniu do dostępnego komercyjnie ekstraktu z cytryny. Piwa jasne o smaku cytrynowym okazały się równie wydajnym środowiskiem reakcyjnym polimeryzacji DMAEMA, jednak wspomniany ekstrakt z cytryny jest w tym ujęciu bardziej ekonomicznym rozwiązaniem.



Rysunek 1. Wpływ środowiska reakcyjnego na polimeryzację DMAEMA techniką ARGET ATRP. Kinetyka polimeryzacji DMAEMA w świeżo wyciśniętym soku z cytryny w porównaniu z (a, b) różnego rodzaju wodą oraz (c, d) komercyjnie dostępnymi napojami cytrynowymi [H12].

Przeprowadzono również eksperyment wydłużenia łańcucha PDMAEMA, który potwierdził zachowaną funkcjonalność końca łańcucha uzyskanego polimeru, stąd możliwa jest synteza dobrze zdefiniowanych kopolimerów blokowych. Proponowane rozwiązanie jest doskonałą alternatywą dla syntezy PDMAEMA, którą można w prosty sposób skalować do procesów technologicznych na skalę przemysłową, ze względu na kilka korzystnych aspektów,

NaBr) w mieszaninie reakcyjnej (kolejno od 2,5% do 10% w/o[†] miodu, od 0,1 M do 0,3 M NaBr), uzyskując niemal 100% wydajność inicjowania, jak również do 98% konwersję monomeru. Podczas gdy polimeryzacja DMAEMA w wodzie destylowanej zawierającej 0,1 M NaBr odznaczała się jedynie około 40% wartością wydajności inicjowania oraz konwersją monomeru nie przekraczającą 60%. Co ważne, syntezы w wodnym roztworze miodu charakteryzowały się wyższą efektywnością niż w roztworach glukozy o czystości laboratoryjnej (**Rysunek 2**).



Rysunek 2. Porównanie efektywności polimeryzacji DMAEMA techniką ARGET ATRP z zastosowaniem czynnika redukującego w postaci glukozy o czystości laboratoryjnej lub miodu jako źródła cukrów redukujących. Zależność (a) $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji, (b) M_n oraz M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru, oraz chromatogram polimerów uzyskanych stosując (glukozę czystości laboratoryjnej) oraz (d) miód jako źródło czynników redukujących [**H10**].

Celem słuszności postawionej hipotezy, zweryfikowano możliwość użycia różnych rodzajów miodów jako źródła cukrów redukujących. Oprócz pierwotnie stosowanego miodu wielokwiatowego, użyto odpowiednio miód: słonecznikowy, rzepakowy, nektarowy, lipowy oraz spadziowy. Kinetyka polimeryzacji dla wszystkich wymienionych miodów, za wyjątkiem miodu spadziowego była zbliżona, uzyskując konwersję monomeru na poziomie 87-94% oraz

[†] Procent wagowo-objętościowy

produkt polimerowy o niskiej dyspersyjności ($M_w/M_n = 1,33-1,38$) i wysokiej wydajności inicjowania na poziomie ponad 81%. Natomiast synteza PDMAEMA w roztworze miodu spadziowego była mniej efektywna prowadząc w efekcie do niższej konwersji monomeru (73%) oraz wydajności inicjowania równej 72%. Ten rodzaj miodu w porównaniu do miodów kwiatowych, zwykle zawiera większy udział związków bioaktywnych, takich jak fenole, białka i aminokwasy, a także niewielkie ilości witamin A, B₂, B₆, C, PP i K oraz popiołu złożonego z minerałów, wprowadzając takie pierwiastki jak K, Ca, Na i Mg. Ponadto jest jedynym miodem, który zawiera również srebro, cynę, molibden i wanad [29]. Pomimo aktywności przeciwbakteryjnej i antyoksydacyjnej, obecność tak wysokiej zawartości różnorodnych bioskładników może zakłócać przebieg polimeryzacji, w efekcie prowadząc do mniej efektywnego procesu.

Chcąc rozszerzyć zakres stosowalności wspomnianej koncepcji do polimeryzacji innych niż wodorozpuszczalne monomery, przeprowadzono szereg polimeryzacji akrylanu *n*-butylu (*n*BA, monomer hydrofobowy) w miniemulsji, w której rolę fazy ciągłej pełnił wodny roztwór miodu. Polimeryzację prowadzono w mieszaninie reakcyjnej składającej się z fazy organicznej utworzonej z monomeru (18,1% o/o[‡] w całej mieszaninie reakcyjnej), heksadekanu oraz niskocząsteczkowego inicjatora ATRP – EBiB (α -bromoizomaślan etylu) tworzącego fazę organiczną, oraz z fazy wodnej, w której skład wchodził anionowy surfaktant – dodecylosiarczan sodu (SDS), elektrolit pomocniczy jako dodatkowe źródło fluorowca (NaBr), hydrofilowy kompleks katalityczny – Cu^{II}Br₂/TPMA oraz wodny roztwór miodu wielokwiatowego tworzącego fazę ciągłą. Efektywną polimeryzację uzyskano dla stosunku molowego monomeru do inicjatora ATRP (tzw. docelowy stopień polimeryzacji, DP_{target}) równego 120, stosując nadmiar cukrów redukujących w stosunku do katalizatora w ilości 1/10, co potwierdzono wysoką konwersją monomeru podczas polimeryzacji (91%) oraz kontrolowaną strukturą końcowego produktu polimerowego ($M_w/M_n = 1,54$, $I_{eff} = 111\%$).

Aby zweryfikować możliwość zastosowania opisanego wyżej układu dyspersyjnego do syntezy polimerów rozgałęzionych, przeprowadzono polimeryzację *n*BA z makroinicjatorów ATRP z dwoma (ryboflawina-Br₂) i dziesięcioma (trokserutyna-Br₁₀) miejscami inicjacji. W przeciwieństwie do polimerów liniowych, zastosowanie wyższego stopnia polimeryzacji polimeryzując *n*BA z rdzenia trokserutyny nie zapewniło bardziej kontrolowanego procesu. Zazwyczaj, stosowanie wyższych wartości DP_{target} i zatrzymywanie polimeryzacji przy niższej konwersji monomeru, prowadzi do produktów końcowych o niższej dyspersyjności, redukując

[‡] Procent objętościowo-objętościowy

udział reakcji zakończenia łańcucha polimerowego (DCF) [30]. Jednak w przypadku polimerów rozgałęzionych ważną kwestią jest również możliwość występowania wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych reakcji sprzęgania ramion/łańcuchów bocznych polimerów [31]. Polimeryzacja prowadzona przy wartości DP_{target} równej 600 i stosunku molowym katalizatora do cukrów redukujących równym 1/379 skutkowałą uzyskaniem polimeru o bimodalnym rozkładzie mas cząsteczkowych od początku reakcji. Zredukowanie DP_{target} do wartości 120, a tym samym przeprowadzenie syntezy polimerów gwiazdzistych o znacznie krótszych ramionach, umożliwiło uzyskanie produktów końcowych charakteryzujących się niższą dyspersyjnością. Struktura ryboflawiny z wbudowanymi dwoma bocznymi łańcuchami PnBA przybiera topologię zbliżoną do polimerów liniowych. Zatem w tym przypadku korzystniejsze okazało się zastosowanie DP_{target} równego 600 utrzymując wysoki nadmiar cukrów redukujących w stosunku do katalizatora na poziomie 379/1.

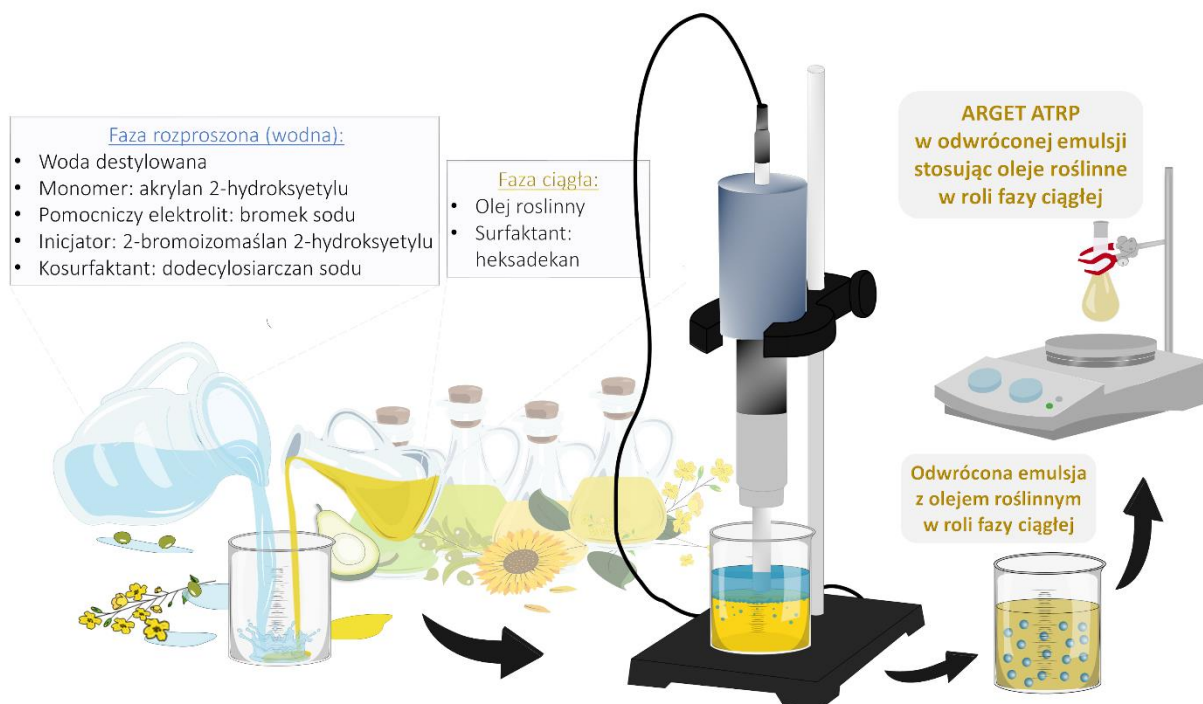
Podsumowując, analogicznie jak to miało miejsce w przypadku stosowania ekstraktu cytryny w roli środowiska reakcyjnego ATRP, użycie wodnych roztworów miodu stanowi obiecującą koncepcję syntezy polimerów hydrofilowych i hydrofobowych, również z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż wykorzystanie miodu zamiast roztworu glukozy jest ok. 59-krotnie tańsze.

Wyzwaniem w syntezie polimerów o kontrolowanej strukturze, zwłaszcza w przypadku polimeryzacji monomerów, które zawierają w łańcuchu bocznym reaktywne grupy funkcyjne, jest uzyskanie wysokich mas cząsteczkowych produktu końcowego, przy jednoczesnym zachowaniu wąskich rozrzutów mas cząsteczkowych. Zjawisko to związane jest z polarnością wody, w której to zachodzi szereg reakcji ubocznych, takich jak przykładowo hydroliza kompleksu dezaktywatora. Ponieważ H_2O solwatuje jony Br^- w większym stopniu niż ma to miejsce w rozpuszczalnikach organicznych, stąd stopień odwracalnej dysocjacji anionu halogenkowego z kompleksu metalu przejściowego o wyższym stopniu utlenienia w omawianym przypadku będzie kluczowy. Silnie polarny charakter wody wspomaga występowanie solwatacji jonów halogenowych X^- kompleksu dezaktywatora, obniżając jego stężenie w układzie, co w efekcie przyczynia się do przesunięcia równowagi reakcji w stronę tworzących się aktywnych łańcuchów polimerowych, gdyż znajdujący się w układzie kompleks Cu^{II} nie będzie mógł brać udziału w reakcji [32]. Jest to zgodne z obserwacją, że syntezy techniką ATRP są zazwyczaj znacznie szybsze i mniej kontrolowane w środowisku wodnym i protonowym. Celem zminimalizowania tego efektu do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się dodatkowe źródło jonów halogenowych w postaci soli np. NaBr [33]. Kolejnym niepożądanym zjawiskiem w układach wodnych jest hydroliza inicjatora ATRP. Tak zakończony polimer traci

zdolność do propagacji, przechodząc w formę nieaktywną, która nie może zostać ponownie aktywowana.

Mając na uwadze powyższe podjęto również tematykę syntezy polimerów o charakterystyce hydrofilowej – poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEA) w odwróconej emulsji, w której fazą ciągłą był olej roślinny [H7]. Układy dyspersyjne charakteryzują się dobrą wymianą ciepła – faza ciągła działa jak element układu odprowadzający z niego ciepło dla procesów egzotermicznych, które zachodzą w utworzonych micelach zawieszonych w fazie ciągłej. Ponadto, w przeciwieństwie do polimeryzacji w masie i w roztworze, tego typu układy charakteryzują się niską lepkością, która determinowana jest głównie przez fazę ciągłą [34, 35]. Co w efekcie umożliwia syntezę polimerów o wysokich masach cząsteczkowych i kontrolowanej strukturze [36]. Zatem w zaproponowanym układzie reakcyjnym ilość zachodzących reakcji ubocznych jest znacznie zredukowana, co w efekcie pozwoliło uzyskać polimery o wysokich masach cząsteczkowych oraz niskiej dyspersyjności. Ponadto dotychczas syntezy polimerów hydrofilowych w odwróconej emulsji prowadzono w układzie, w których fazę ciągłą stanowił heksan lub cykloheksan. Zatem zastąpienie toksycznego rozpuszczalnika olejem roślinnym jest krokiem naprzód w opracowaniu metod polimeryzacji w pełni zgodnych z zasadami zielonej chemii, redukując tym samym negatywny wpływ procesów chemicznych na środowisko.

W pracy zastosowano cztery rodzaje olejów roślinnych, a mianowicie, olej rzepakowy, olej słonecznikowy, oliwę z oliwek oraz olej z awokado tłoczony na zimno, a skład odwróconej emulsji zaprezentowano na **Schemacie 3**.



Schemat 3. Warunki polimeryzacji HEA w odwróconej emulsji z zastosowaniem oleju roślinnego w roli fazy ciągłej [H7].

Na początku analizowano wpływ rodzaju stabilizatora, oleju roślinnego oraz stężenia fazy wodnej na przebieg polimeryzacji. Jako pierwszy surfaktant zastosowano monostearnian sorbitanu (Span 60), który zwykle stosuje się do stabilizacji odwróconej emulsji [36]. Ten rodzaj surfaktanta charakteryzuje się wartością współczynnika równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) mniejszą niż 10 ($HLB_{\text{Span 60}}$ wynosi 4,7 [37]), co oznacza, że jest bardziej hydrofobowy, zatem zalecany do stabilizacji emulsji typu woda w oleju (w/o). Syntezy z użyciem wskazanego surfaktanta skutkowały uzyskaniem polimerów o wysokiej dyspersyjności ($M_w/M_n \sim 1,7-2,0$) i niskiej wydajności inicjowania ($I_{\text{eff}} = 38-71\%$). Analizując stabilność przygotowanej emulsji bezpośrednio po sonikacji za pomocą mikroskopu optycznego, obserwowano emulsję o średnicy kropeł fazy wodnej wynoszącej od 6 μm do 41 μm . Dla porównania, po polimeryzacji, pomimo ciągłego mieszania, zaobserwowano widoczną koalescencję kropeł – obserwowano micelle o średnicy powyżej 100 μm . Przytoczone wyniki sugerują ograniczoną stabilność odwróconej emulsji podczas polimeryzacji, co w efekcie wpłynęło na częściową utratę kontroli nad procesem.

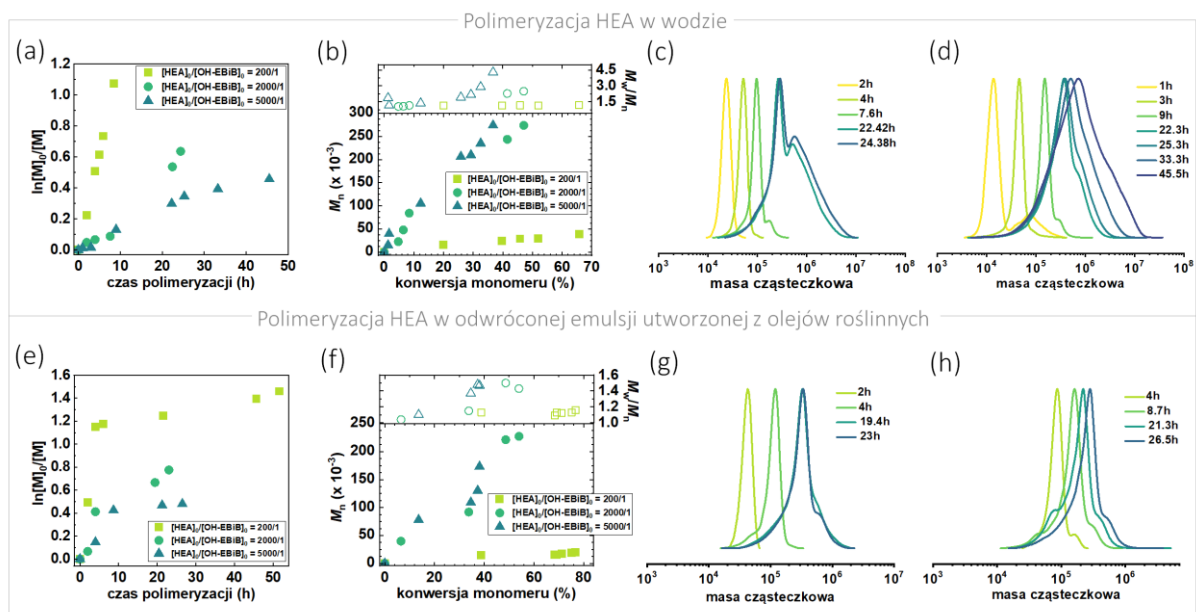
Oleje roślinne w 94–96% całkowitej masy składają się z triglicerydów [38]. W zależności od układu mogą one adsorbować się na granicy faz olej/woda, tworząc monowarstwę i stabilizując emulsje typu zarówno olej w wodzie (o/w), jak i woda w oleju. Jednakże długie łańcuchy węglowodorów triglicerydowych sprawiają, że związki te są bardziej lipofilowe, więc

bardziej prawdopodobne jest, że będą promować tworzenie emulsji o/w niż w/o [39]. Jednym ze sposobów uzyskania stabilnej odwróconej emulsji stosując olej roślinny w roli fazy ciągłej jest zastosowanie mieszaniny surfaktantów/kosurfaktantów o różnych wartościach HLB [40, 41]. Emulgatory o różnych właściwościach stopniowo przechodzą z hydrofilowych w lipofilowe, co może znacznie poprawić efekt emulgowania emulsji. Rozważając pierwotnie zatasowany surfaktant, Span 60 jest stabilizatorem niejonowym, podobnie jak triglicerydy zawarte w olejach. W przypadku emulsji typu w/o w mechanizmie stabilizacji kropli zawieszonych w fazie ciągłej przeważają interakcje przestrzenne pomiędzy wystającymi ogonami węglowodorowymi. Ponieważ Span 60 jest pochodną kwasu tłuszczowego – kwasu stearynowego, powszechnie dostępnego w olejach roślinnych, postanowiono zmodyfikować układ surfaktantów, zastępując stosowany emulgator surfaktantem o wyższym HLB – dodecylosiarczanem sodu (SDS, HLB = 40 [42]), celem wywołania efektów synergicznych pomiędzy kwasami tłuszczowymi obecnymi w olejach roślinnych a wprowadzonym surfaktantem, w efekcie zakładając poprawę stabilności emulsji. Należy zaznaczyć, iż wprowadzenie związków jonowych do układu reakcyjnego wzmacnia stabilność emulsji ze względu na wprowadzenie zjawiska elektrostatycznego odpychania się cząstek. Dodatkowo wprowadzono trzeci składnik układu surfaktant/kosurfaktant – heksadekan, co zapobiega koalescencji poprzez preferencyjną adsorpcję na granicy faz olej-woda [43]. Zastosowanie opisanego układu reakcyjnego skutkowało uzyskaniem polimerów o niskiej dyspersyjności na poziomie poniżej 1,19 dla wyselekcjonowanych warunków syntezy, tj. w układzie zawierającym 21,3% o/o fazy wodnej oraz stosując olej rzepakowy w roli fazy ciągłej.

Rozważając stosowany rodzaj oleju roślinnego, porównując oleje słonecznikowy i rzepakowy, ich składy wykazują znaczną różnorodność, szczególnie w odniesieniu do zawartości kwasów nasyconych i nienasyconych. Olej rzepakowy zawiera znacznie mniej kwasów nasyconych (około 5%) [44] w porównaniu do oleju słonecznikowego, który zawiera ich około 15% [45]. Ponadto wskazane oleje zawierają różne typy kwasów nienasyconych. Olej rzepakowy charakteryzuje się przeważającą zawartością kwasu oleinowego wynoszącą blisko 65% (jednonienasycony) i kwasu linolowego wynoszącą 20% (wielonienasycony) [44]. Natomiast olej słonecznikowy składa się z 14-43% kwasu oleinowego i 44-75% kwasu linolowego [45]. Nienasycone kwasy tłuszczowe charakteryzują się niższą stabilnością w porównaniu do ich nasyconych odpowiedników, co czyni je bardziej podatnymi na tzw. jełczenie – proces utleniania napędzany przez takie czynniki, jak uwodnienie (woda), utlenianie (tlen), atomy metali lub aktywność mikrobiologiczna [46]. Pomimo iż olej słonecznikowy zawiera mniej kwasów nienasyconych, znaczna ich część to łańcuchy wielonienasycone, które

są szczególnie podatne na utlenianie. Natomiast olej rzepakowy zawiera przeciwutleniacze, szczególnie w postaci witaminy E, które zapobiegają procesom utleniania oleju. W związku z tym mniej kontrolowaną polimeryzację obserwowano w emulsji zawierającej olej słonecznikowy, co może wynikać z jego składu. Przechodząc do mniej przetworzonych – zatem bardziej pożądaných w aspekcie zastosowań kulinarnych i prozdrowotnych, olejów typu oliwa z oliwek extra virgin oraz olej z awokado, ich zastosowanie jako fazy ciągłej w odwróconej emulsji do polimeryzacji HEA skutkowało mniej efektywną syntezą, zarówno pod względem jakości produktu końcowego, jak i kinetyki polimeryzacji. Zjawisko to wiąże się z tym, że oliwa z oliwek extra virgin czy oliwa z awokado są najmniej przetworzone, zachowując wiele związków odżywczych. Zawierają do 98-99% trójglicerydów, w tym głównie jednonienasycone (oleinowe), z niewielką ilością nasyconych (palmitynowych, stearynowych), a także wielonienasyconych (linolowych i α -linolenowych). Pozostała zawartość w ilości od 1 do 2% to fosfolipidy, węglowodory (głównie skwalenu), α -tokoferol, fitosterol (β -sitosterolu), związki fenolowe, karotenoidy (β -karotenu i luteiny), skwalen, fitosterole i chlorofil. Z tego powodu wyżej wskazane nierafinowane oleje mają wyraźny smak, kolor i zapach w porównaniu do olejów rafinowanych, które zazwyczaj mają neutralne smaki i kolory [47]. Zawartość składników odżywczych w tego typu olejach może wpływać niekorzystnie na przebieg polimeryzacji, np. fosfolipidy mogą wychwytywać jony metali i zmniejszać ich aktywność katalityczną [48].

Dla zoptymalizowanych warunków przeprowadzono syntezę polimerów o wysokiej masie cząsteczkowej, $M_n = \sim 200000$, stosując w tym celu nadmiar molowy monomeru do inicjatora ATRP równy 2000/1 oraz 5000/1. Dla porównania i wskazania motywacji do podjęcia tej tematyki w analogicznych warunkach przeprowadzono polimeryzację HEA w wodzie (**Rysunek 3a-d**). Syntezy te skutkowałą uzyskaniem produktów polimerowych o szerokim rozrzucie mas cząsteczkowych w zakresie od 2,49 do 4,29, sugerując brak kontroli nad polimeryzacją spowodowany procesami sprzęgania się łańcuchów polimerowych, co potwierdza bimodalny rozkład mas cząsteczkowych. Podczas gdy synteza PHEA w odwróconej emulsji utworzonej z oleju rzepakowego umożliwiła uzyskanie końcowego produktu polimerowego o $M_n = 230000$ i niskiej dyspersyjności równej 1,43 (**Rysunek 3e-h**).



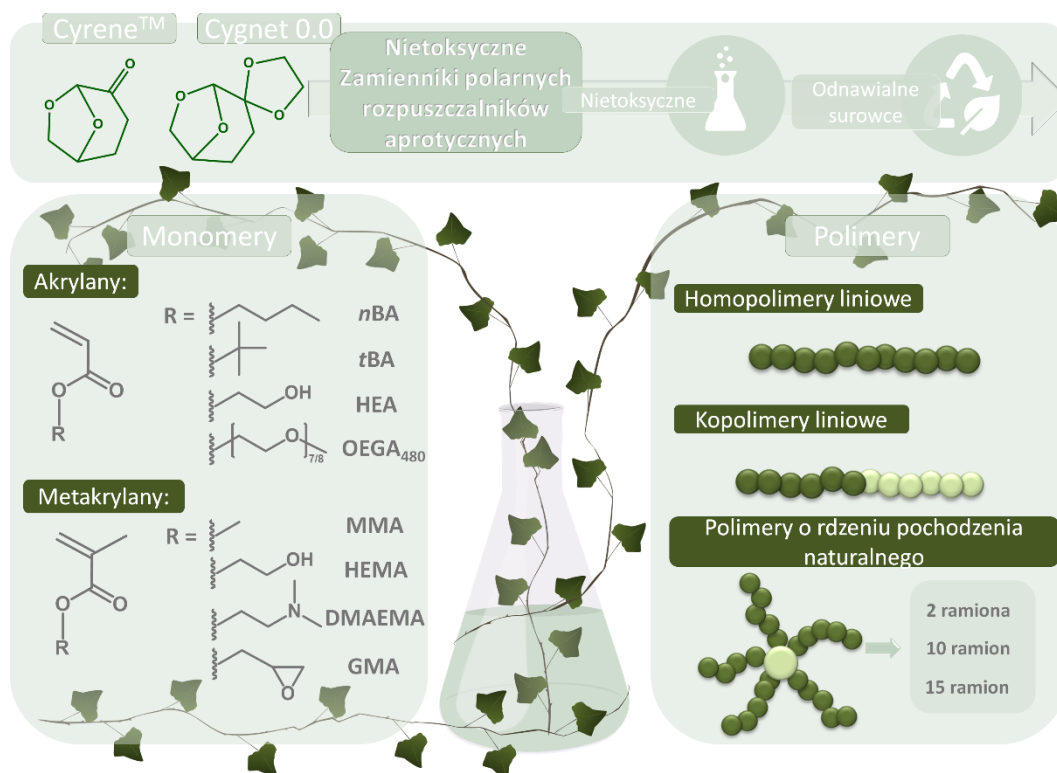
Rysunek 3. Polimeryzacja HEA w wodzie i odwróconej emulsji techniką ARGET ATRP. Zależność (a, e) $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji, (b, f) M_n oraz M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru, oraz chromatogramy PHEA uzyskanych w wodzie przy stosunku molowym monomeru do inicjatora ATRP (c) 2000/1 oraz (d) 5000/1, oraz w odwróconej emulsji z zastosowaniem oleju rzepakowego jako fazy ciągłej przy stosunku molowym monomeru do inicjatora ATRP (g) 2000/1 oraz (h) 5000/1 [H7].

Podsumowując, w pracy [H7] przedstawiono potencjał aplikacyjny układu reakcyjnego odwróconej emulsji (utworzonej z oleju roślinnego) w syntezie polimerów hydrofilowych o wysokiej i ściśle określonej masie cząsteczkowej oraz kontrolowanej strukturze, gdyż synteza dobrze zdefiniowanych struktur tego typu jest niemożliwa do osiągnięcia w środowisku wodnym.

Kontynuując tematykę środowiska reakcyjnego polimeryzacji, dobór rozpuszczalnika niewątpliwie jest kluczowy, ze względu na możliwość uzyskania układu homogenicznego. Ponadto, w przypadku ATRP rozpuszczalnik może wpłynąć na zmiany stałych szybkości aktywacji oraz dezaktywacji [49]. Przytoczone wcześniej koncepcje stosowania układów wodnych oraz dyspersyjnych, pomimo oczywistych zalet i możliwości syntezy polimerów o kontrolowanym charakterze, nie są w stanie zastąpić powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych w polimeryzacji, takich jak *N,N*-dimetyloformamid (DMF) [31], dimetylosulfotlenek (DMSO) [50, 51], anizol [52] czy toluen [53], które umożliwiają syntezę szerokiego spektrum monomerów, zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych. Niemniej jednak stosowalność wyżej wymienionych rozpuszczalników w technologii tworzyw

sztucznych i syntezie materiałów biomedycznych jest ograniczona, za sprawą rozporządzenia w sprawie rejestracji, oceny, autoryzacji i ograniczeń dotyczących chemikaliów (REACH) ze względu na ich toksyczność. W związku z tym opracowano nietoksyczne substytuty wymienionych powyżej rozpuszczalników o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych odzwierciedlonych w parametrach rozpuszczalności Hansena. W tym miejscu warto wspomnieć o dipolarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak: uzyskany z celulozy dihydrolewoglukozenon (Cyrene™) [54, 55] oraz jego pochodne znane pod nazwą Cygnet [56-58]. Cyrene™, który pod względem strukturalnym można zaliczyć do grupy bicyklicznych ketonów, jest rozpuszczalnikiem produkowanym komercyjnie poprzez firmę Circa Group. Biorąc pod uwagę jego polarność scharakteryzowaną parametrami Kamleta-Abbouda-Tafta oraz parametrami rozpuszczalności Hansena jest substytutem następujących rozpuszczalników: dichlorometan (DCM), *N*-metylopirylidon (NMP), DMSO, DMF oraz *N,N*-dimetyloacetamid (DMAc). Otrzymywany jest w wyniku dwuetapowej syntezy, w której pierwotnym substratem jest biomasa celulozowa [54, 55]. Cyrene™ może także stanowić substrat do syntezy innych rozpuszczalników, m. in. ketali opisywanych w literaturze jako związki typu Cygnet np. Cygnet 0.0. Koncepcja ta polega na katalitycznej reakcji dihydrolewoglukozenonu z udziałem glikolu etylenowego oraz katalizatora kwasowego, w której następuje przyłączenie do cząsteczki pierścienia dioksolanowego [58]. Cygnet 0.0 potencjalnie zastępuje dichlorometan (DCM) [56-58].

W pracy [H5] przedstawiono koncepcję polimeryzacji *n*BA w roli monomeru modelowego oraz innych akrylanów i metakrylanów w Cyrene™ oraz Cygnet 0.0, zarówno z niskocząsteczkowych inicjatorów ATRP, jak również z makroinicjatorów ATRP o zróżnicowanej ilości miejsc inicjacji (**Schemat 4**).



Schemat 4. Zakres stosowalności nietoksycznych rozpuszczalników przedstawiony w pracy [H5].

Początkowo, celem porównania efektywności zazwyczaj stosowanego rozpuszczalnika w ATRP – DMF, do jego nietoksycznego substytutu – Cyrene™, przeprowadzono syntezę *PnBA* w analogicznych warunkach, stosując modelowe warunki reakcyjne dla polimeryzacji *nBA*, a mianowicie, EBiB w roli inicjatora ATRP, 300 ppm kompleksu katalitycznego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$, oraz technikę SARA ATRP z wykorzystaniem metalicznej miedzi jako czynnika redukcyjnego dezaktywator do aktywatora. Zgodnie z przewidywaniami polimeryzacja *nBA* w DMF charakteryzowała się w pełni kontrolowanym przebiegiem, czego rezultatem był polimer o MWD równym 1,10 zaledwie po 2,5 godzinach reakcji. Podczas gdy polimeryzacja w analogicznych warunkach w Cyrene™ skutkowała uzyskaniem analogicznych rezultatów dopiero po około 100-godzinnej polimeryzacji *nBA*. Początkowo założono, że znacznie niższa efektywność polimeryzacji w nietoksycznym rozpuszczalniku spowodowana jest zredukowaniem efektywnej powierzchni Cu^0 w trakcie polimeryzacji ze względu na rosnącą lepkość mieszaniny reakcyjnej w miarę postępu polimeryzacji oraz – porównując charakterystykę fizykochemiczną DMF oraz Cyrene™ – wskutek znacznie wyższej lepkości Cyrene™, która wynosi 14.5 cP, dla porównania wartość lepkości dynamicznej DMF wynosi 0.92 cP w 20°C [59]. Celem weryfikacji hipotezy, do układu

reakcyjnego wprowadzono metaliczną miedź w kilku porcjach w trakcie polimeryzacji. Ten zabieg skrócił czas polimeryzacji o połowę osiągając konwersję monomeru na poziomie 90% oraz polimer o niskiej dyspersyjności. Jednakże wydajność inicjowania procesu zbliżona była do 200%, co wskazywało na udział przeniesienia aktywności łańcucha w procesie wzrostu łańcuchów polimerowych. W związku tym zweryfikowano stosowalność innych technik ATRP do polimeryzacji *n*BA w Cyrene™ celem wykluczenia wpływu reakcji ubocznych wynikających z użycia Cu^0 w roli czynnika redukującego. Polimeryzacja techniką ARGET ATRP skutkowałą utworzeniem jedynie oligomerów, co powiązano ze zjawiskiem potencjalnego tworzenia hemiketali/ketali w reakcji grup hydroksylowych kwasu askorbinowego z grupą ketonową w obecności mocnego kwasu, takiego jak kwas bromowodorowy powstający podczas redukcji bromku miedzi(II) kwasem askorbinowym [60]. Biorąc pod uwagę różnorodną reaktywność grup hydroksylowych w zależności od rzędowości, warto zauważyć, że kwas askorbinowy zawiera jedną grupę drugorzędową, która jest zazwyczaj bardziej reaktywna niż grupy pierwszorzędowe. Ta cecha zwiększa prawdopodobieństwo obserwowanego zjawiska. W kolejnym kroku podjęto próbę polimeryzacji *n*BA techniką elektrochemicznie kontrolowanej ATRP, w klasycznej (*e*ATRP) oraz uproszczonej (*se*ATRP) wersji. Jednak w tym przypadku uzyskano mało efektywną polimeryzację oraz produkt końcowy o szerszym rozrzucie mas cząsteczkowych w porównaniu do polimerów uzyskiwanych techniką SARA ATRP. W tym aspekcie, warto zauważyć, iż bromek miedzi(II) może reagować z ketonami, tworząc α -bromoketony, które w mieszaninie reakcyjnej widoczne są jako osad [61] – zaobserwowano opisane zjawisko w trakcie prowadzenia polimeryzacji z zastosowaniem Cyrene™. W związku z powyższym przyjęto, iż Cyrene™ „zużywa” katalizator, co tłumaczy większą szybkość polimeryzacji obserwowaną w przypadku zastosowania techniki SARA ATRP, w której to metaliczna miedź pełni rolę dodatkowego źródła aktywatora. Zjawisko to zweryfikowano z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, analizując kompleks katalityczny $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$ w DMF oraz Cyrene™. Na woltamperogramie zarejestrowanym dla kompleksu katalitycznego w DMF widoczne były dwa charakterystyczne piki, obrazujące proces redukcji oraz utleniania. Natomiast w Cyrene™ zaobserwowano spadek prądu katodowego, jak również nie zaobserwowano piku prądu anodowego, co jednoznacznie potwierdziło przyjętą hipotezę, wskazując, że Cyrene™ reaguje z katalizatorem, co skutkuje znacznie niższym jego stężeniem w układzie reakcyjnym w porównaniu z mieszaniną w DMF przy tym samym początkowym stężeniu.

Biorąc pod uwagę potencjalne zużycie katalizatora przez Cyrene™ podjęto próbę zastosowania alternatywnych ligandów w celu zwiększenia stabilności kompleksu Cu^{II} .

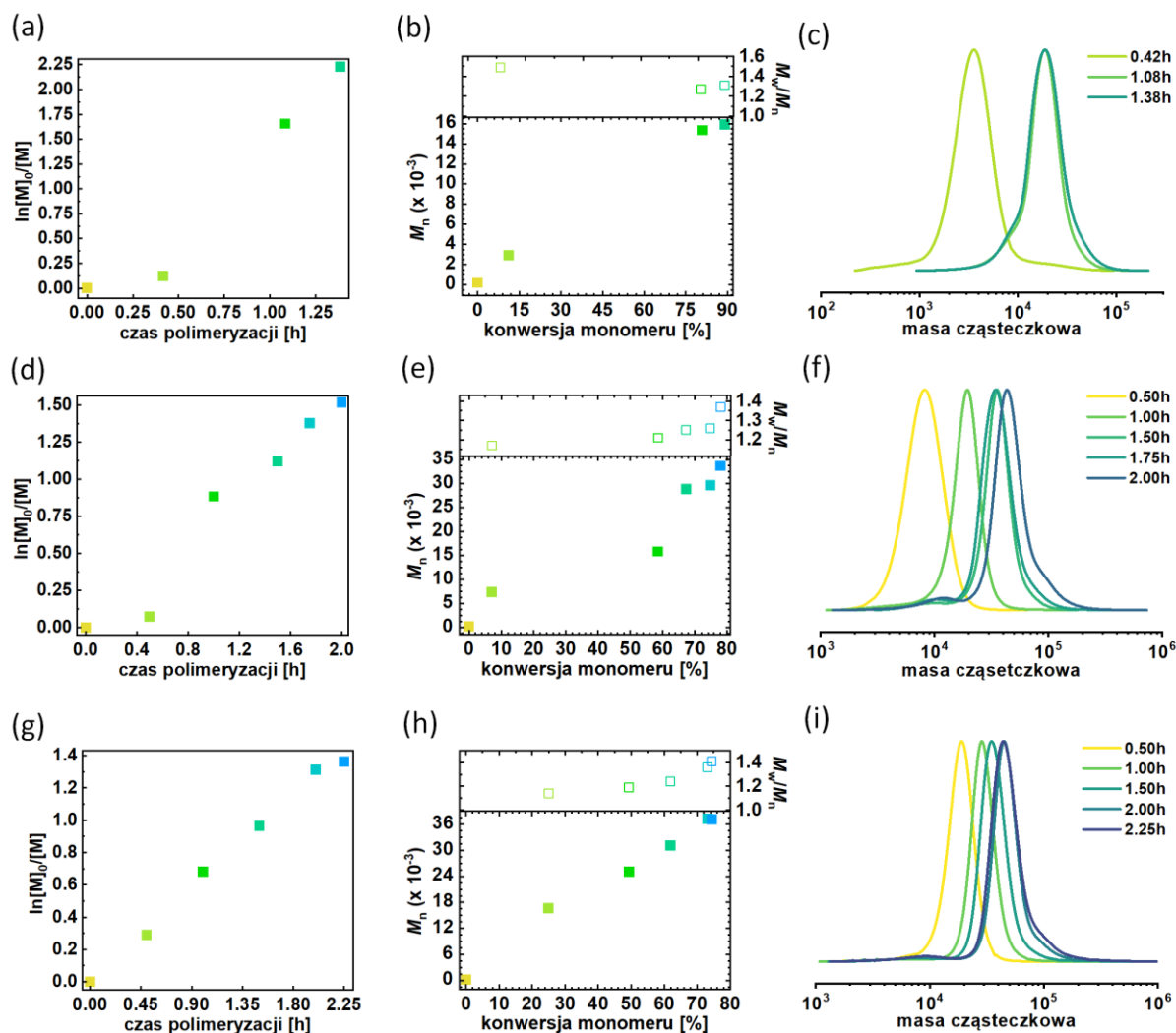
Zazwyczaj wyższa wartość $\beta^{\text{II}}/\beta^{\text{I}}$ (stałe stabilności kompleksów Cu^{II} i Cu^{I} z ligandem) oraz stałej równowagi ATRP ($K_{\text{ATRP}} = k_a/k_a$, k_a – stała szybkości aktywacji, k_a – stała szybkości dezaktywacji) skutkuje utworzeniem kompleksów miedzi(I) o wyższej zdolności redukującej, zatem zwiększeniem stabilności kompleksu w formie dezaktywatora [62]. Kompleksy katalityczne stabilizowane następującymi ligandami charakteryzują się wartościami $\beta^{\text{II}}/\beta^{\text{I}}$ oraz K_{ATRP} o następującym trendzie wzrostowym: tris 2-(dimetyloamino)etyloamina (Me_6TREN) > [bis(4-metoksy-3,5-dimetylo-2-pirydylometylo)2-pirydylometylo]amina (TPMA^{*2}) > TPMA > N,N,N',N'',N'' -pentametylodietylenotriamina (PMDETA). W związku tym, zarówno doświadczalnie, jak i analizując powyższe stwierdzenia, Me_6TREN wyselekcjonowano jako najefektywniejszy ligand do dalszych eksperymentów. W porównaniu do syntez prowadzonych z zastosowaniem TPMA w kompleksie katalitycznym, polimeryzacja z kompleksem $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ charakteryzowała się blisko 40-krotnie większą szybkością, porównywalnie do syntez w DMF z użyciem kompleksu katalitycznego $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{TPMA}$. Stanowi to jednoznaczne potwierdzenie uzyskania stabilnej formy dezaktywatora w obecności Me_6TREN jako liganda.

Prowadząc dalsze eksperymenty z użyciem Me_6TREN wskazano na możliwość uzyskania polimetakrylanów i poliakrylanów o masach cząsteczkowych rzędu: $M_n = 6200$ -25000. Celem analizy zachowania funkcyjności reaktywnych grup końcowych przeprowadzono eksperyment wydłużania łańcucha $Pn\text{BA}$ drugim blokiem polimerowym – $Pt\text{BA}$, uzyskując produkty o niskiej dyspersyjności ($M_w/M_n = 1,11$).

Stosując zoptymalizowane warunki do polimeryzacji $n\text{BA}$ techniką SARA ATRP w CyreneTM, zweryfikowano możliwość zastosowania Cygnet 0.0 w roli środowiska reakcyjnego. Ze względu na właściwości fizykochemiczne rozpuszczalnika, syntezy prowadzono w temperaturze 75°C uzyskując związki wielkocząsteczkowe o niskiej dyspersyjności ($M_w/M_n = 1,12$ -1,21). Warto zauważyć, że polimery syntezowane w Cygnet 0.0 charakteryzowały się większą zgodnością pomiędzy rzeczywistą a teoretyczną masą cząsteczkową w porównaniu z reakcjami prowadzonymi w analogicznych warunkach w CyreneTM. W CyreneTM wydajność inicjowania polimeryzacji osiągała blisko 150%, ze względu na większe prawdopodobieństwo zachodzenia procesów przeniesienia aktywności łańcucha, podczas gdy w Cygnet 0.0 wydajność inicjowania wynosiła nie więcej niż 120%, zbliżając się do poziomu 100%. W przeciwieństwie do CyreneTM, kompleks katalityczny $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ w Cygnet 0.0 wykazywał odwracalny charakter redoks, co wskazuje na brak reakcji ubocznych z pochodną CyreneTM. W związku z tym podjęto również próbę zmniejszenia

stężenia kompleksu katalitycznego podczas polimeryzacji w Cygnet 0.0, zachowując kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji nawet przy zawartości katalizatora na poziomie 75 ppm.

W omawianej pracy – z wykorzystaniem techniki SARA ATRP – potwierdzono również możliwość syntezy układów rozgałęzionych funkcjonalizując ryboflawinę (witaminę B₂), trokserutynę oraz β -cyklodekstrynę, uzyskując kolejno polimery zawierające 2, 10 lub 15 ramion bocznych utworzonych z podjednostek *n*BA, za każdym razem charakteryzujące się niską dyspersyjnością ($M_w/M_n = 1,24-1,54$) (**Rysunek 4**).



Rysunek 4. Zależność (a, d, g) $\ln([M]_0/[M])$ w funkcji czasu polimeryzacji, (b, e, h) M_n oraz M_w/M_n w funkcji konwersji monomeru, (c, f, i) chromatogram polimerów rozgałęzionych zsyntezowanych w Cygnet 0.0 zawierających łańcuchy boczne *Pn*BA o rdzeniu (a-c) ryboflawiny, (d-f) trokserutyny oraz (g-i) β -cyklodekstryny [H5].

Celem sparometryzowania przewagi zastosowania wyżej opisanych rozpuszczalników nad ich toksycznymi odpowiednikami, dla polimeryzacji zarówno w Cyrene™, Cygnet 0.0, jak

i DMF wyznaczono wskaźniki zielonej chemii [63] – czynnik środowiskowy E (ang. *Environmental factor, E-factor*) oraz wydajności masowej reakcji (ang. *Effective Mass Yield, EMY*). Wskaźniki te pomagają określić wydajność i efektywność środowiskową procesów chemicznych. Czynnik środowiskowy E definiowany jest jako stosunek masy wytworzonych odpadów do pożądanego produktu [64, 65]. Wyższa wartość czynnika E wskazuje na większą ilość wytwarzanych odpadów, a w konsekwencji na bardziej negatywny wpływ na środowisko. Idealna wartość *E-factor* to zero. Jednakże wskazany parametr nie uwzględnia odczynników nadających się do recyklingu, takich jak rozpuszczalniki czy katalizatory, co zwiększyłyby precyzje w identyfikacji zrównoważonych procesów. W związku tym syntezy przeprowadzone zarówno w DMF, jak i jego nietoksycznych odpowiednikach wykazały porównywalną wartość *E-factor* na poziomie 1,5-2,1. Wartości te wskazują na stosunkowo niewielkie ilości odpadów generowanych w przeprowadzonych syntezach, zwłaszcza w porównaniu z innymi segmentami przemysłu, takimi jak farmaceutyki oraz wysokowartościowe i zaawansowane technologicznie półprodukty chemiczne wykorzystywane w produkcji wielu specjalistycznych chemikaliów, gdzie wartości *E-factor* mogą mieścić się w przedziale 5-100.

Natomiast przewagę stosowania przyjaznych dla środowiska rozpuszczalników, takich jak Cyrene™ i Cygnet 0.0, w przeciwieństwie do powszechnie stosowanych toksycznych rozpuszczalników, odzwierciedla wydajność masowa reakcji (*EMY*), która jest miarą masy pożądanego produktu w stosunku do masy wszystkich nieprzyjaznych dla środowiska materiałów użytych w jego produkcji [66]. Wyższa wartość parametru *EMY* wskazuje na bardziej korzystną dla środowiska syntezę. Gdy większość odczynników jest nietoksyczna, wartość wskaźnika *EMY* może przekroczyć 100%. Porównując polimeryzację *n*BA prowadzoną w DMF z tą w Cyrene™ lub Cygnet 0.0, widoczna staje się znacząca różnica w aspekcie środowiskowym omawianych reakcji. Synteza w DMF charakteryzuje się wartością parametru *EMY* na poziomie około 80%, podczas gdy użycie biopochodnych, nietoksycznych rozpuszczalników jako środowiska reakcji zwiększyło tę wartość aż 54-krotnie. Warto zauważyć, że szybkość polimeryzacji i jakość utworzonych produktów polimerowych są porównywalne zarówno w toksycznym polarnym rozpuszczalniku aprotycznym, jak i jego nietoksycznych alternatywach.

Podsumowując, proponowana koncepcja jest odpowiedzią na rosnącą potrzebę wdrażania zasad zielonej chemii [63] w procesach chemicznych, a mianowicie:

- zapewnia mniej niebezpieczną syntezę chemiczną, co odzwierciedla zasada „zapobieganie”,
- ogranicza zużycie niebezpiecznych związków chemicznych i rozpuszczalników;

- spełnia zasadę „wykorzystania odnawialnych surowców” – rozpuszczalniki są wytwarzane ze źródeł odnawialnych – celulozy;
- podwyższa poziom bezpieczeństwa procesów chemicznych – stosowanie Cyrene™ i Cygnet 0.0 zamiast toksycznych rozpuszczalników organicznych minimalizuje ryzyko wypadków chemicznych, w tym wycieków, wybuchów i pożarów.

Ponadto, w kontekście zasad zielonej inżynierii [67], proponowana koncepcja odnosi się do zasad:

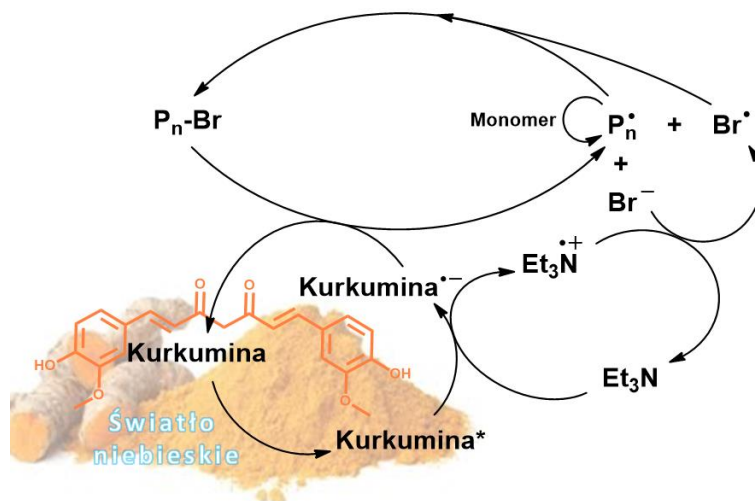
- ang. *Inherent Rather Than Circumstantial*, czyli „raczej nieodłączne niż przypadkowe”, co oznacza, iż przy projektowaniu technologii procesów chemicznych należy dążyć do stosowania nieszkodliwych materiałów – zaproponowana koncepcja eliminuje niebezpieczne rozpuszczalniki z układów reakcji, zastępując je nietoksycznymi alternatywami dla polarnych rozpuszczalników aprotycznych;
- ang. *Prevention Instead of Treatment*, zatem „zapobieganie zamiast oczyszczania” – koncepcja zapobiega powstawaniu toksycznych odpadów.

Ostatnim aspektem zastosowania substratów pochodzenia naturalnego w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu jest rozwój techniki fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu bez udziału kompleksu katalitycznego (metal-free ATRP) w kierunku zastosowania biozgodnych fotokatalizatorów [68]. Proponowane rozwiązanie nie wymaga stosowania kompleksu katalitycznego, który generuje dodatkowe etapy oczyszczania produktów końcowych polimeryzacji, a przy tym zastępuje fotokatalizatory pochodzące ze źródeł nieodnawialnych nietoksycznymi substancjami występującymi powszechnie w przyrodzie.

Fotokatalizatory wykorzystywane w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej dzielą się na dwie grupy, klasyfikowane w zależności od mechanizmu ich działania [69]. W związku z powyższym wyróżniamy fotokatalizatory typu I – działające według mechanizmu oksydacyjnego wygaszania. Są to związki chemiczne o silnym potencjale redukującym, co umożliwia aktywację inicjatora, prowadząc do utworzenia rodników inicjujących polimeryzację. Jednocześnie wytwarzany kationorodnik fotokatalizatora oraz kompleks anionu fluorowca (najczęściej bromu) pełnią funkcję dezaktywatora, który ułatwia zakończenie propagujących łańcuchów polimerowych poprzez reakcję redoks [70]. Natomiast fotokatalizatory typu II funkcjonują zgodnie z koncepcją tzw. redukcyjnego wygaszania. Związki te aktywują wprawdzie inicjator, jednak w tym celu wymagana jest obecność struktur pełniących rolę donorów elektronów lub donorów wodoru. W związku z tym wymagają dodatkowego koinicjatora, który umożliwia generowanie rodników [71]. Grupę

fotokatalizatorów typu II stanowią barwniki organiczne z niedoborem elektronów. Są to w głównej mierze substancje powszechnie dostępne, co stanowi ich niewątpliwą zaletę w porównaniu do katalizatorów typu I. Jednym z przykładów komercyjnie dostępnego związku chemicznego tego rodzaju, który z powodzeniem zastosowano już w roli składnika układu fotokatalitycznego metal-free ATRP jest ryboflawina [72]. W tym miejscu warto nadmienić, iż ryboflawina może również pełnić rolę fotokatalizatora typu II, jednak w tym przypadku do jej efektywnego działania konieczna jest obecność donora elektronu, przykładowo kwasu askorbinowego [H18].

Przełomowym rozwiązaniem w tym aspekcie, będącym kontynuacją wcześniej rozpoczętych badań, jest możliwość zastosowania kurkuminy w roli fotokatalizatora w dwuskładnikowym układzie fotokatalitycznym, kontrolując polimeryzację zgodnie z mechanizmem metal-free ATRP polegającym na redukcji fotokatalizatora w stanie wzbudzonym poprzez transfer elektronu z zastosowanego donora elektronu [H15]. Kurkumina jest powszechnie dostępnym żółtopomarańczowym barwnikiem spożywczym, stosowany również jako przyprawa kuchenna o nazwie kurkuma, co stanowi ekonomiczny aspekt rozwiązania. Jest to rodzaj fotokatalizatora o panchromatycznej absorpcji światła, dlatego fotopolimeryzacja z jej udziałem może być kontrolowana przez światło o różnych długościach fal (od ultrafioletowego do światła czerwonego) [73]. W pracy [H15] zastosowano światło widzialne o długości fali $\lambda = 460$ nm, co umożliwiło uniknięcie stosowania szkodliwego światła ultrafioletowego. W tym przypadku wiązka światła niebieskiego wzbudza kurkuminę do reaktywnego stanu trypletowego, który w obecności donora elektronów (amina trzeciorzędowa) tworzy anionorodnik kurkuminy (Kurkumina \cdot^-) oraz kationorodnik donora elektronu (Et₃N $^{+}$). Postać kurkuminy w formie anionorodnika aktywuje inicjator ATRP – halogenek alkilowy (P_n-Br) tworząc propagujące rodniki (P_n \cdot), tym samym kontrolując polimeryzację. Utworzony rodnik ulega reakcji propagacji przyłączając kolejne podjednostki monomeru, ulegając jednocześnie szybkiej dezaktywacji odtwarzając podstawową formę kurkuminy (Schemat 5).



Schemat 5. Mechanizm metal-free ATRP z kurkumina w roli fotokatalizatora [H15].

W pracy [H15] zaprezentowano optymalizację układu reakcyjnego poprzez dobór donora elektronu spośród dostępnych amin trzeciorzędowych (trietyloamina (TEA), PMDETA, 1,1,4,7,10,10-heksametylotrietylenotetramina (HMTETA)), inicjatora ATRP, stosunku molowego fotokatalizatora zarówno do inicjatora ATRP oraz donora elektronu, jak również rodzaju rozpuszczalnika oraz nadmiaru molowego monomeru do inicjatora ATRP. W efekcie przeprowadzonych optymalizacji opracowano kontrolowany proces syntezy poli(metakrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego) (POEGMA) o liczbowo średniej masie cząsteczkowej meru równej 500, uzyskując produkty końcowe o rozrzucie mas cząsteczkowych równej 1,36.

Ponadto, zaprezentowano możliwość zastosowania kurkuminy zarówno w postaci odczynnika laboratoryjnego, jak i w formie przyprawy kuchennej producentów dostępnych na rynku. Jedna z zastosowanych przypraw (zawartość kurkuminy od 2-5% wag.) zapewniła kontrolowaną polimeryzację rodnikową, w rezultacie uzyskując produkt o wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych.

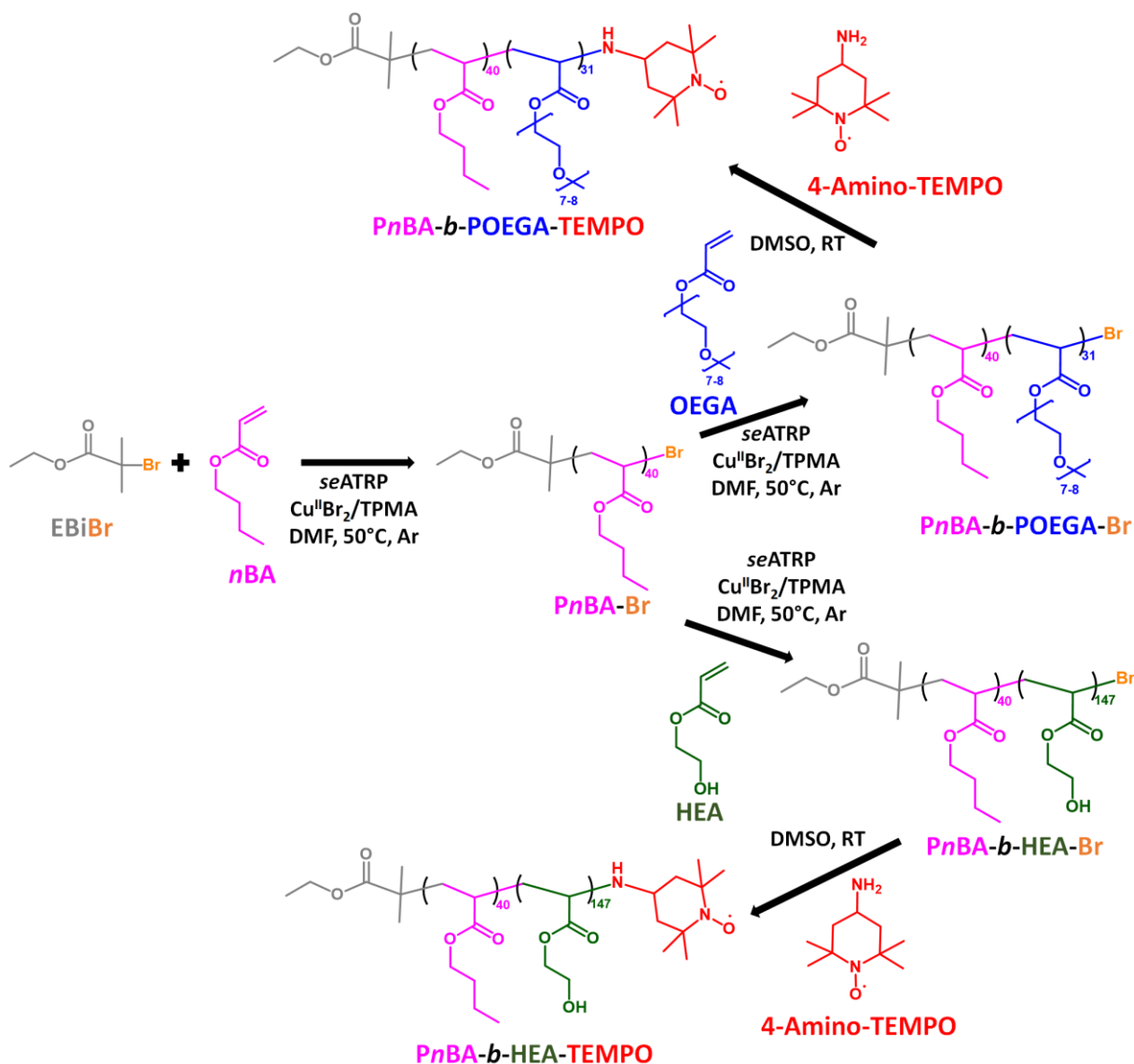
Druga część prac stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego koncentruje się na zastosowaniu wyżej wymienionych lub wcześniej opracowanych koncepcji w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych, w tym:

- kopolimerów blokowych, tworzących układy micelarne do zastosowań medycznych,
- polimerów rozgałęzionych o rdzeniu substancji pochodzenia naturalnego oraz nanocząstek krzemowych (SiO_2);

- modyfikowanych komponentów ściany komórkowej drewna, jak i surowego drewna do zastosowań medycznych i przemysłowych;
- sfunkcjonalizowanych membran utworzonych z poli(kwasu mlekowego) do zastosowań medycznych,
- nieorganiczno-organicznych materiałów szkło-polimer do zastosowań biologicznych.

Szczególnie interesującym rodzajem polimerów wśród liniowych makroczałstek są kopolimery blokowe o właściwościach amfifilowych, co oznacza iż posiadają w swojej strukturze zarówno blok o charakterystyce hydrofilowej, jak i hydrofobowej. Ta klasa makroczałstek jest zdolna do tworzenia układów micelarnych poprzez samoasocjację w rozpuszczalnikach, w których rozpuszcza się jeden z bloków polimeru. W aspekcie zastosowań medycznych szczególnie istotna jest możliwość tworzenia miceli normalnych w układzie wodnym imitującym środowisko płynów ustrojowych w organizmie człowieka [74]. Ten rodzaj miceli jest zdolny do rozpuszczania i transportu substancji hydrofobowych, np. leków hydrofobowych. Motywacją do podjęcia tematyki syntezy kopolimerów blokowych techniką ATRP stała się konieczność poszukiwania nowych makroczałstek posiadających nitroksydy (RNP) w swojej strukturze. Nitroksydy to trwałe rodniki organiczne, które biorą udział w reakcjach utleniania i redukcji zachodzących w komórce, ponadto mogą modulować stan redoks środowiska, w którym się znajdują. Wspomniane związki stanowią przedmiot intensywnych prac naukowych, w odniesieniu do różnych modeli stresu oksydacyjnego, gdyż są nietoksyczne i nieimmunogenne dla normalnych komórek organizmu ludzkiego. Nitroksydowe nanocząstki polimerowe w postaci miceli typu rdzeń-powłoka utworzone z kopolimerów zbudowanych z podjednostek styrenu oraz bezwodnika maleinowego [74, 75] należą do grupy nanoterapeutyków, które mają potencjalne zastosowanie w ochronie przed uszkodzeniami oksydacyjnymi, będących nieodłączną cechą chorób neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Alzheimera i choroba Parkinsona [76, 77]. Potrzeba syntezy nitroksydów o wysokich masach cząsteczkowych wynika z pewnych wad jakie wykazują niskocząsteczkowe nitroksydy w zastosowaniach *in vivo*, tj. niespecyficzną dyspersję w normalnych tkankach, preferencyjny klirens nerkowy – terapeutyk stosunkowo szybko jest usuwany wraz z moczem, i szybką redukcję rodników nitroksydowych do odpowiednich hydroksyloamin [78]. Opisane w literaturze, a wspomniane powyżej kopolimery zbudowane z podjednostek styrenu oraz bezwodnika maleinowego wymagają złożonej i wieloetapowej procedury syntezy, co utrudnia uzyskanie jednorodnych frakcji polimerowych z różnych partii syntezy. W efekcie skutkuje to brakiem równoważności terapeutycznej i różnicami

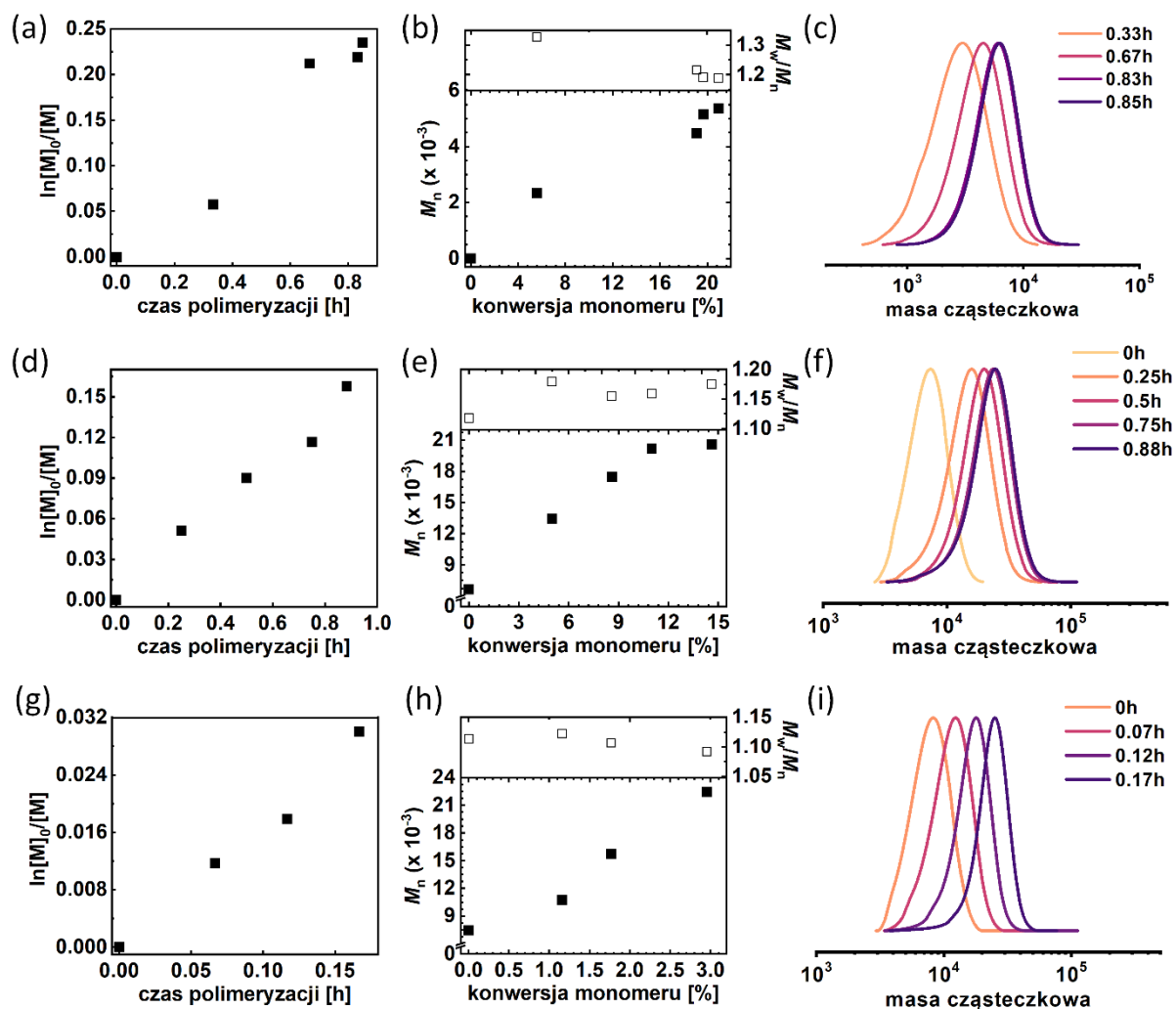
w biodostępności, co uniemożliwia zastosowanie takiego związku chemicznego w roli skutecznego leku. Dlatego poszukuje się nowych, mniej złożonych metod syntezy. W związku z powyższym, w pracy [H8] opisano innowacyjną syntezę kopolimerów amfifilowych zawierających nitroksyd, składających się z hydrofobowego bloku PnBA i hydrofilowego poli(akrylanu eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego) (POEGA) lub poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEA) stosując koncepcję *seATRP*. W tym przypadku, za sprawą precyzyjnie kontrolowanej polimeryzacji każdego bloku polimeru i zachowanej funkcyjności grup końcowych, w kolejnym kroku przekształcono atom bromu w stabilny rodnik nitroksydowy poprzez aminowanie polimeru 4-amino-TEMPO (4-AT) (**Schemat 6**).



Schemat 6. Koncepcja syntezy kopolimerów blokowych zakończonych nitroksydem [H8].

Polimeryzacja zarówno pierwszego jak i drugiego bloku kopolimeru amfifilowego charakteryzowała się kontrolowanym charakterem, w efekcie skutkując niską dyspersyjnością

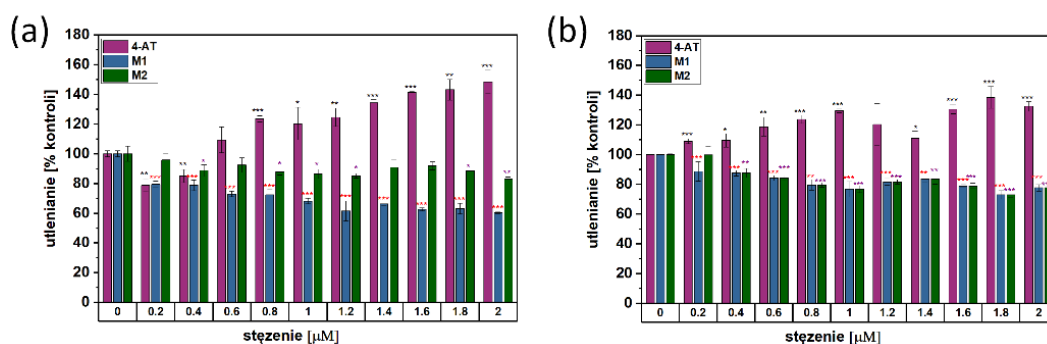
produktów końcowych równą 1,09 oraz 1,18, dla kopolimeru zawierającego kolejno blok hydrofilowy PHEA oraz POEGA (**Rysunek 5**).



Rysunek 5. Kinetyka polimeryzacji (a-c) *n*BA, (d-f) OEGA₄₈₀ oraz (g-i) HEA [**H8**].

W związku z zachowaną funkcjonalnością atomu fluorowca na końcu łańcuchów polimerowych z powodzeniem wbudowano nitroksyd, co potwierdzono za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Dla obu typów utworzonych miceli wyznaczono krytyczne stężenie micelizacji (CMC) – 0,022 mg/mL, stosując fluorymetrię oraz piren w roli znacznika fluorescencyjnego. Ponadto, formowanie się kopolimerów w micelle potwierdzono techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS) – wyznaczając średnicę hydrodynamiczną miceli na poziomie około 30 nm, następnie wizualizując nanostruktury techniką mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) – dodatkowo dokonując mapowania pierwiastkowego i potwierdzając obecność atomów azotu pochodzących z nitroksydu.

Aby ocenić przydatność uzyskanych polimerów w zastosowaniach biomedycznych, oceniono wpływ miceli na erytrocyty i fibroblasty. Przeprowadzone testy zarówno dla miceli zawierających blok hydrofilowy POEGMA, jak i PHEA, które wykazały brak hemolizy erytrocytów, jak i niewielki spadek żywotność fibroblastów, jednoznacznie wskazując na brak cytotoksyczności. Oceniono również wpływ obu typów miceli na utlenianie dihydrorodaminy 123 (DHR123) wywołane przez 3-morfolino-sydnoniminę (SIN-1) i dichlorowodorek 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyny) (AAPH) [79], odnosząc się do niskocząsteczkowego 4-amino TEMPO (4-AT) (**Rysunek 6**). Co ciekawe, niskocząsteczkowy nitroksyd w postaci 4-amino-TEMPO nie zapewniał ochrony w obu przypadkach, a nawet zależnie od dawki stymulował utlenianie DHR123. Natomiast micelle zawierające blok hydrofilowy POEGMA (M1), jak i PHEA (M2) hamowały utlenianie DHR123 indukowane przez SIN-1 i AAPH.



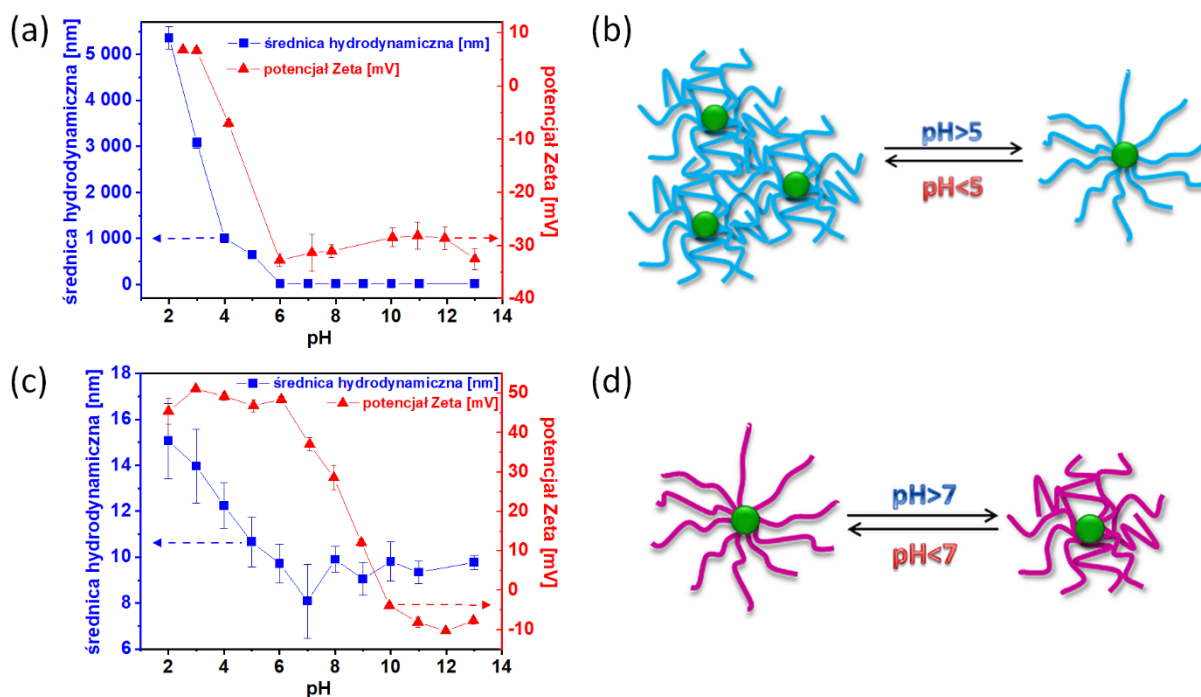
Rysunek 6. (a) Wpływ 4-AT i miceli zawierających nitroksyd na utlenianie dihydrorodaminy 123 wywołane przez (a) SIN-1 i (b) AAPH (* $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$ w porównaniu z kontrolą; P wskazuje statystyczną istotność wyniku testu).

Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdziły wysoki potencjał aplikacyjny utworzonych związków wielkocząsteczkowych do zastosowań jako farmaceutyki w leczeniu chorób neurodegeneracyjnych. Ponadto za sprawą zastosowania polimeryzacji rodnikowej o kontrolowanym charakterze możliwe jest uzyskiwanie partii produktów o pełnej powtarzalności struktury i jakości.

Pozostając w tematyce projektowania polimerów do zastosowań jako farmaceutyki, podjęto tematykę syntezy układów rozgałęzionych wrażliwych na zmiany pH środowiska [H17]. Ten rodzaj polimerów stosowany jest w głównej mierze jako substancje pomocnicze w preparatach farmaceutycznych o modyfikowanym uwalnianiu ze względu na różnice w odczynie płynów ustrojowych w poszczególnych odcinkach układu pokarmowego. Wśród nich wyróżnia się poli(kwas akrylowy) (PAA), który otrzymywany jest poprzez hydrolizę kwasową poli(akrylanu *tert*-butylu) (PtBA) syntezowanego przy użyciu techniki ATRP.

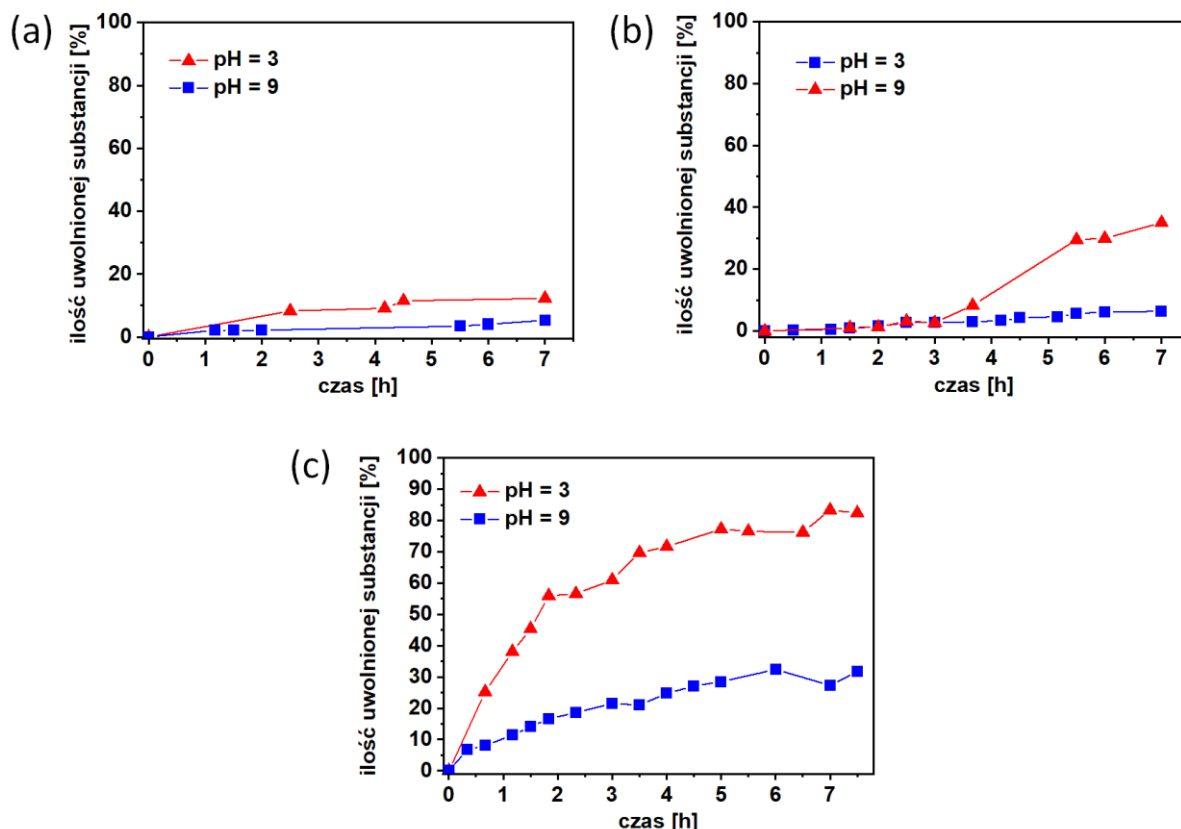
W warunkach pH równego stałej dysocjacji kwasowej PAA (~4,5) grupy karboksylowe zlokalizowane w łańcuchu polimerowym są protonowane, a makrocząstki przybierają strukturę zwiniętych łańcuchów, podczas gdy w warunkach powyżej pKa łańcuchy polimerowe są całkowicie rozwinięte z powodu deprotonacji grup karboksylowych, co powoduje odpychanie elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami $-\text{COO}^-$ [80]. Poli(kwas akrylowy) nie wpływa na proliferację żywych komórek, dlatego wykazuje wysoką biokompatybilność i ma duży potencjał aplikacyjny jako inteligentne systemy dostarczania leków w organizmie ludzkim [81]. Innym rodzajem makrocząsteczek wrażliwych na zmiany pH (o przeciwnym ładunku) jest PDMAEMA – wcześniej wspomniany polimer zawierający w swojej strukturze trzeciorzędowe grupy aminowe. W środowisku kwasowym wolne grupy aminowe znajdujące się w PDMAEMA są jonizowane, struktura polimeru jest rozwinięta, podczas gdy w środowisku zasadowym pomiędzy grupami aminowymi powstają wiązania wodorowe, wówczas makrocząstki przyjmują zwartą konformację [82]. Ponadto, PDMAEMA wykazuje temperaturę przejścia fazowego, tzw. dolną krytyczną temperaturę rozpuszczania (LCST) o wartości zależnej od pH środowiska $\sim 47^\circ\text{C}$ w $\text{pH} = 7$ oraz $\sim 35^\circ\text{C}$ w $\text{pH} = 10$, natomiast nie wykazuje przejścia fazowego w środowisku kwasowym [83]. W aspekcie polimerów do zastosowań w kontrolowanym uwalnianiu substancji aktywnych korzystne jest zastosowanie struktur o architekturze rozgałęzionej. Układy rozgałęzione w porównaniu z polimerami liniowymi, mogą łączyć w sobie wiele właściwości wynikających z połączenia różnego typu cząstek, jak i liczby występujących rozgałęzień. Posiadają unikatowe właściwości topologiczne, fizyczne i chemiczne, nieosiągalne dla ich liniowych odpowiedników. Charakteryzują się m. in. funkcjonalnością wewnętrzną wynikającą z zastosowanego rdzenia związku wielkocząsteczkowego, jak i zewnętrzną [84], niską lepkością w rozcieńczonych roztworach [85, 86] oraz zdolnością do bardziej efektywnego kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych w zależności od zmiany czynników zewnętrznych, takich jak temperatura [84, 87] czy pH [87], ze względu na posiadanie funkcjonalności wzdłuż wszystkich łańcuchów polimerowych stanowiących łańcuchy boczne przytwierdzone do rdzenia. W związku z powyższym, przeprowadzono funkcjonalizację trokserutyny – naturalnego flawonoidu glikozydowego stosowanego jako lek w leczeniu objawowym zaburzeń krążenia żylnego i limfatycznego [88], modyfikując grupy hydroksylowe za pomocą bromku α -bromoizobutyrylu celem wbudowania inicjatora ATRP. Następnie z wspomnianych miejsc inicjacji polimeryzowano DMAEMA lub tBA, który kolejno hydrolizowano do podjednostek kwasu akrylowego (AA). Potwierdzono właściwości polimerów polegające na zmianie

konformacji pod wpływem zmiany odczynu środowiska zgodnie z wyżej opisaną charakterystyką (**Rysunek 7**).



Rysunek 7. Wpływ pH na średnicę hydrodynamiczną i potencjał Zeta polimerów o rdzeniu trokserutyny i ramionach zbudowanych z podjednostek (a, b) AA oraz (c, d) DMAEMA [H17].

Ponadto, wyznaczono profil uwalniania kwercetyny (QC) z utworzonych makrocząstek analizując wpływ długość łańcuchów bocznych polimeru na efektywność uwalniania substancji modelowej. Zaobserwowano zależne od pH uwalnianie QC z monomolekularnych miceli zawierających w swojej strukturze łańcuchy PDMAEMA. Efektywność uwalniania substancji modelowej wyraźnie wzrastała wraz ze spadkiem pH z wartości 9,0 do 3,0, odwrotnie do polimerów zbudowanych z podjednostek AA (**Rysunek 8**). Uzyskane wyniki wskazały, że uwalnianie QC jest ściśle związane z długością łańcuchów bocznych polimeru rozgałęzionego, charakterystyka pH-wrażliwego uwalniania QC jest tym bardziej widoczna im dłuższe są łańcuchy polimerowe.

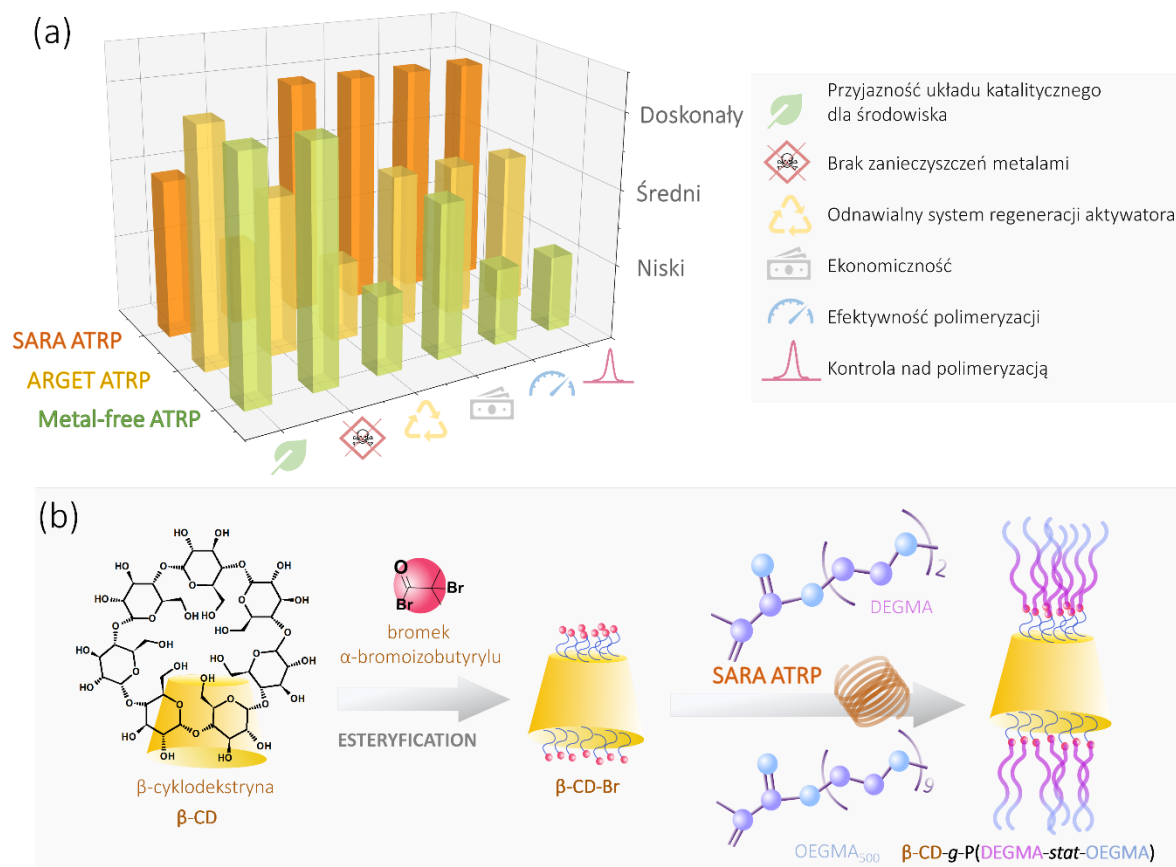


Rysunek 8. Profil uwalniania *in vitro* kwercetyny z monomolekularnych miceli składających się z polimerów rozgałęzionych zawierających (a) 49, (b) 73 i (c) 98 podjednostek DMAEMA w łańcuchach bocznych, inkubowanych w roztworach wodnych w temperaturze 37°C [H17].

Wyniki opisane w pracy [H17] wykazały potencjał aplikacyjny polimerów o rdzeniu trokserutyny i ramionach bocznych PDMAEMA, jako substancji pomocniczych w modyfikowanym, a dokładniej przedłużonym, uwalnianiu substancji czynnych, co można skutecznie kontrolować poprzez dobór odpowiedniej długości łańcuchów bocznych polimeru.

Kontynuując prace badawcze w aspekcie polimerów rozgałęzionych wrażliwych na zmiany czynników środowiskowych, podjęto również tematykę syntezy polimerów termoczulych o rdzeniu β -cyklodekstryny (β -CD) [H1]. W tym celu, w analogii do makrocząstek z centralnie usytuowaną trokserutyną, sfunkcjonalizowano część grup hydroksylowych obecnych w β -CD celem wbudowania miejsc inicjacji ATRP, następnie polimeryzowano metakrylan eteru monometylowego di(glikolu etylenowego) (DEGMA) oraz metakrylan eteru monometylowego glikolu oligoetylenowego (OEGMA₅₀₀) uzyskując polimery gwiazdziste z czternastoma ramionami w postaci łańcuchów kopolimerów statystycznych wykazujących temperaturę przejścia fazowego LCST (Schemat 7b). Jednym z głównych celów pracy było przedstawienie różnorodnych technik ATRP w syntezie tego typu

związków wielkocząsteczkowych, prezentując ich wady i zalety w aspekcie wpływu układu katalitycznego na środowisko, zanieczyszczenia metalami, charakteru systemu regeneracji aktywatora, efektywności i kontroli nad polimeryzacją, jak również rozważając ekonomiczny charakter procesu, skupiając się jednocześnie na precyzyjnej kontroli wartości parametru LCST modulującej zawartość monomerów w łańcuchu polimerowym (**Schemat 7a**).



Schemat 7. (a) Zalety i wady metod ATRP stosowanych w syntezie polimerów wrażliwych na zmiany temperatury z centralnie usytuowaną β-CD. (b) Ścieżka syntetyczna polimerów o rdzeniu β-CD metodą SARA ATRP [H1].

Jednym z najpopularniejszych polimerów termoczulych jest poli(*N*-izopropylakryloamid) (PNIPAM). Jednakże charakteryzuje się on wartością LCST w przybliżeniu równą 32°C, co znacznie ogranicza zastosowanie tego rodzaju związków w organizmie ludzkim, gdyż wskazana wartość LCST jest znacznie niższa od temperatury fizjologicznej. Ponadto PNIPAM wykazuje niską biokompatybilność, która ściśle zależy od testowanej linii komórkowej i obecności zanieczyszczeń w postaci pozostałości monomeru w produkcie końcowym [89]. W związku z powyższym podjęto prace związane z otrzymywaniem precyzyjnie zdefiniowanych związków wielkocząsteczkowych

zawierających w swojej strukturze poli(glikol etylenowy) (PEG), których przykłady wymieniono powyżej [H1]. Polimery te nie wykazują cytotoksyczności, jak również możliwe jest precyzyjne modulowanie temperaturą przejścia fazowego w zakresie od 26 do 90°C, poprzez stosowanie kopolimerów zbudowanych z monomerów o strukturze glikolu etylenowego z różnorodną długością łańcuchów bocznych meru [89, 90].

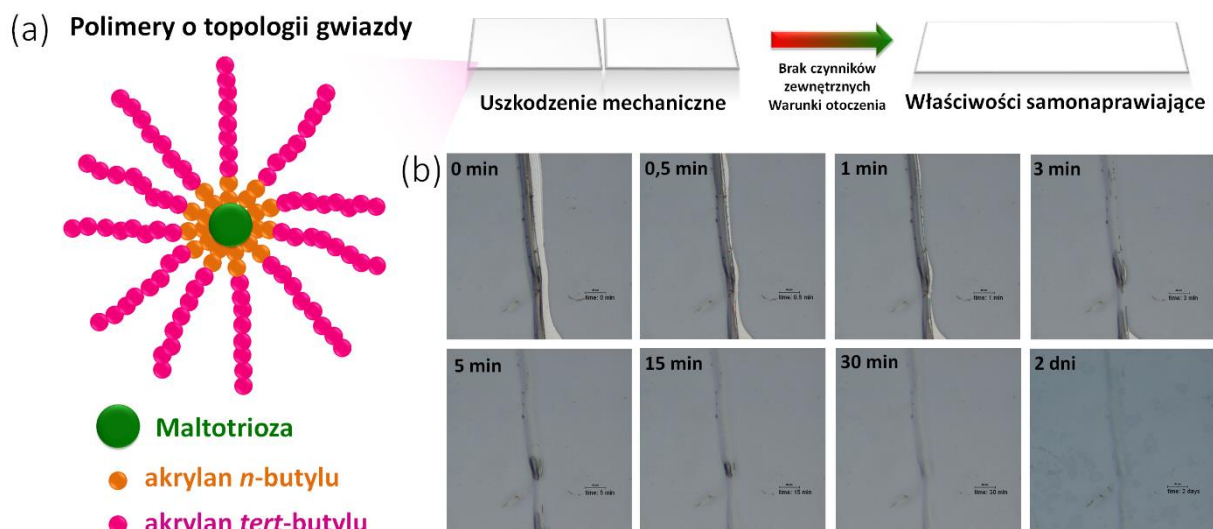
Właściwości termoczule otrzymanych kopolimerów statystycznych szcepionych z rdzenia β -CD analizowano za pomocą pomiaru transmitancji, jak również dynamicznego rozpraszania światła (DLS). W temperaturze poniżej LCST polimer jest całkowicie rozpuszczalny w roztworze, natomiast w temperaturze powyżej LCST wykazuje ograniczoną rozpuszczalność, układ staje się nietransparentny, zatem pomiar transmitancji – współczynnika przepuszczalności światła, jest doskonałą metodą do wyznaczenia 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. W związku z wyżej wspomnianą zmianą ułożenia łańcuchów polimerowych pod wpływem zmian temperatury w zakresie LCST, pomiar średnicy hydrodynamicznej polimerów za pomocą techniki DLS pozwala również precyzyjnie wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego. Celem ukazania potencjału uzyskanych polimerów do zastosowań biologicznych przeprowadzono testy cytotoksyczności oraz biogodności. Testy cytotoksyczności oraz biokompatybilności nie wykazały redukcji żywotności komórek nawet przy wysokich stężeniach polimeru.

Poszerzając zakres stosowalności polimerów rozgałęzionych o rdzeniu substancji pochodzenia naturalnego, syntezowano polimery o rdzeniu maltotriozy do zastosowań jako składniki powłok o właściwościach samonaprawiających się [H14]. Uszkodzone materiały o wskazanej wyżej charakterystyce mają zdolność do autonomicznego (bez ingerencji czynników zewnętrznych) naprawiania się, odzyskując swoją pierwotną wytrzymałość bez utraty integralności strukturalnej. W związku z powyższym wydłużają żywotność materiałów, eliminując w ten sposób odpady, poprawiając tym samym bezpieczeństwo użytkowania i zapewniając zrównoważony rozwój [91]. W polimerach zdolnych do samonaprawy, autonomiczne naprawianie uszkodzeń jest możliwe głównie za sprawą zastosowania kopolimerów blokowych lub statystycznych, składających się z dwóch odrębnych bloków lub jednostek powtarzalnych, które różnią się właściwościami lepkosprężystymi. Zazwyczaj bloki

polimerowe charakteryzuje znaczna różnica w temperaturze zeszklenia (ang. *glass transition temperature*, T_g), gdyż jedna faza pozostaje w stanie plastycznym, podczas gdy druga faza w stanie szklistym celem zapewnienia stabilności mechanicznej. Zdolność do naprawy zależy w tym ujęciu od interakcji pomiędzy tymi fazami, a skuteczność tego procesu od właściwości elastycznego segmentu materiału, ponieważ naprawa wymaga bliskiego kontaktu pomiędzy uszkodzonymi obszarami. W tym kontekście polimery rozgałęzione o topologii gwiazdy lub szczotki promują wskazaną charakterystykę, ponieważ odznaczają się niższą lepkością w porównaniu do ich liniowych odpowiedników, co ułatwia ponowne tworzenie wiązań/oddziaływań chemicznych.

W celu syntezy polimerów gwiaździstych o rdzeniu maltotriozy, dziesięć grup hydroksylowych obecnych w trisacharydzie poddano funkcjonalizacji inicjatorem ATRP, kolejno dobudowano ramiona polimerowe o strukturze kopolimerów blokowych zbudowanych z elastycznego bloku *PnBA* oraz sztywnego segmentu *PtBA* (**Rysunek 9**). W związku z zastosowaniem w tym celu uproszczonej elektrochemicznie kontrolowanej ATRP, która umożliwia niezwykle precyzyjną kontrolę nad procesem, zastosowano zaledwie 25 ppm kompleksu katalitycznego uzyskując produkty końcowe o niskim rozrzucie mas cząsteczkowych (wartość M_w/M_n równa kolejno 1,13 oraz 1,17 dla polimeru z centralnie usytuowaną maltotriozą i łańcuchami homopolimerowymi zbudowanymi z podjednostek *nBA*, oraz ramionami *PnBA-b-PtBA*).

Celem ukazania przewagi polimerów rozgałęzionych o rdzeniu maltotriozy nad ich liniowymi odpowiednikami, przeprowadzono analizę właściwości termomechanicznych wskazanych związków chemicznych metodą analizy termogravimetrycznej (TG) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), jak również przeprowadzono badania wytrzymałościowe wyznaczając moduł sprężystości podłużnej (moduł Younga), wytrzymałość na rozciąganie, maksymalne wydłużenie przy zerwaniu i siłę rozerwania. Zarówno polimery o topologii liniowej, jak i rozgałęzionej wykazały porównywalną stabilność termiczną, jednakże tylko rozgałęzione makrocząsteczki charakteryzowały się właściwościami typowymi dla elastomerów. Powyższe potwierdzono analizując właściwości samonaprawiania się materiałów utworzonych z uzyskanych polimerów, gdyż liniowe kopolimery blokowe nie wykazywały wspomnianych właściwości, podczas gdy uszkodzona powłoka utworzona z polimerów rozgałęzionych ulegała autonomicznemu naprawieniu się już po 30 minutach (**Rysunek 9**).



Rysunek 9. (a) Struktura polimerów o rdzeniu maltotriozy zawierających łańcuchy boczne $PnBA$ - b - $PtBA$. (b) Uszkodzona warstwa polimerów po upływie wskazanego na zdjęciach czasu [H14].

Przedstawiona koncepcja zastosowania polimerów rozgałęzionych o rdzeniu substancji pochodzenia naturalnego w roli składników samonaprawiających się materiałów w warunkach otoczenia, napędzana oddziaływaniami van der Waalsa w jednostkach akrylanowych, ma niewątpliwie duży potencjał aplikacyjny jako wydajne materiały samonaprawiające się.

Kontynuując tematykę syntezy polimerów o rozgałęzionej topologii podjęto się syntezy nieorganiczno-organicznych materiałów polimerowych modyfikując nanocząstki krzemowe (SiO_2) poliakrylanami – $PnBA$ oraz $PtBA$, tworząc materiały typu rdzeń/powłoka [H11]. Technika ATRP w połączeniu z koncepcją „grafting from” jest efektywnym narzędziem w szczepieniu gęsto upakowanych szczotek polimerowych z powierzchni nanocząstek różnego rodzaju, w tym krzemowych, precyzyjnie kontrolując grubość warstwy polimerowej i dyspersyjność szczepionych łańcuchów [92, 93]. Kontrolowane szczepienie (ko)polimerów – precyzyjne wbudowywanie łańcuchów polimerowych utworzonych z różnorodnych rodzajów monomerów, sterowanie długością łańcucha, jak i składem oraz dyspersyjnością, skutkuje uzyskaniem nanomateriałów, które są zdolne do samoorganizacji [94], mają potencjalne zastosowanie w elektronice [95], biomedycynie [96], optyce [97], czy przemyśle mechanicznym [98]. Dzięki możliwości projektowania łańcuchów polimerowych o złożonej kompozycji, materiały nieorganiczno-organiczne mogą charakteryzować się doskonałą stabilnością termiczną, sztywnością, odpornością fizyczną i chemiczną [92]. Jednym z największych wyzwań w syntezie gęsto szczepionych szczotek polimerowych z powierzchni SiO_2 jest zapobieganie zjawisku makroskopowego żelowania spowodowanego sprzężaniem

szczotek polimerowych. W związku z tym, tego typu syntezy prowadzone są często w obecności niskocząsteczkowego inicjatora ATRP w roztworze, stosowane są długie czasy polimeryzacji [99], rozcieńczenie układu reakcyjnego [100], czy wysokie ciśnienie [101], jak również syntezy zatrzymywane są przy niskich konwersjach monomeru [93].

Koncepcją, która z powodzeniem może zapobiegać zjawisku sprzęgania łańcuchów polimerowych gęsto upakowanych na powierzchni nanostruktur, jest niewątpliwie zastosowanie układu dyspersyjnego – miniemulsji, w którym polimeryzacja zachodzi w niewielkich „nanoreaktorach” niwelując efekt sprzęgania polimerów. W związku z powyższym, w pracy [H11] opisano metodologię funkcjonalizacji SiO₂ stosując technikę, w których aktywatory regenerowane są poprzez przeniesienie elektronu z wprowadzonego chemicznego czynnika redukującego (ARGET ATRP) w miniemulsji. Na przebieg polimeryzacji w miniemulsji, niezależnie od sposobu regeneracji aktywatora, wpływ mają dwa mechanizmy: kataliza międzyfazowa oraz kataliza oparta na tworzeniu neutralnej pary jonów [102, 103]. Miniemulsja w tym ujęciu jest układem dyspersyjnym składającym się z fazy dyspersyjnej (woda) oraz zdyspergowanej (hydrofobowe micle utworzone z monomeru). Na powierzchni hydrofobowych kropli, gdzie znajduje się ok. 95% kompleksu katalitycznego [102] zachodzi kataliza międzyfazowa, zatem katalizator rozpuszczony w fazie wodnej jest efektywnie redukowany do jego aktywnej formy. W celu rozpoczęcia polimeryzacji niezbędny jest również transport kompleksu katalitycznego w postaci aktywnej do wnętrza hydrofobowych miceli, gdzie znajduje się inicjator ATRP. Zastosowanie środka powierzchniowo czynnego o charakterystyce anionowej (dodecylosiarczanu sodu, SDS) umożliwia utworzenie neutralnej pary jonowej, zapewniając tym samym transport katalizatora do wnętrza miceli i efektywną syntezę hydrofobowych polimerów. Stosując jedynie 100 ppm katalizatora uzyskano nieorganiczno-organiczne materiały polimerowe o niskiej dyspersyjności ($M_w/M_n < 1,3$) oraz wysokiej gęstości szczepienia – około 0,8 łańcucha/nm²) przy konwersji monomeru do 70% zapobiegając zjawisku makroskopowego żelowania.

Kolejnym aspektem prac badawczych stanowiących osiągnięcie będące podstawą nadania stopnia doktora habilitowanego było opracowanie koncepcji modyfikacji komponentów ściany komórkowej drewna oraz surowego drewna stosując w tym celu metodologię „grafting from” oraz różnorodne techniki ATRP [H2, H13, H16, H18].

Drewno jest jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów konstrukcyjnych ze względu na powszechność występowania, odnawialność surowca, wysoką elastyczność [104-106], niski współczynnik rozszerzalności cieplnej [104] i przewodności cieplnej [107, 108] oraz wysoki stosunek wytrzymałości mechanicznej w odniesieniu do jego ciężaru [106,

109]. 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 [110-113]. Dlatego istotnym zagadnieniem ujętym w prezentowanych pracach badawczych jest funkcjonalizacja drewna polimerami celem nadania nowych właściwości. Dodatkowo sprzyjającym 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 [114-116].

W związku z tym, w pierwszym kroku do modyfikacji surowego drewna, podjęto się funkcjonalizacji ligniny [H18]. Lignina jest głównym produktem ubocznym przemysłu celulozowego, zatem pożądane jest jej przetwarzanie celem nadania nowych właściwości, następnie wskazanie zastosowania nowego materiału w innych gałęziach przemysłu. Celem funkcjonalizacji ligniny początkowo zmodyfikowano grupy hydroksylowe w niej obecne wbudowując miejsca inicjacji ATRP. Następnie wykorzystano przyjazny dla środowiska proces modyfikacji 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 donora elektronu systemu fotokatalitycznego. Opracowana koncepcja modyfikacji ligniny stanowi ekonomiczne rozwiązanie w modyfikacji tego typu substratów, ponieważ 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 [117]. Otrzymano polimer rozgałęziony o rdzeniu ligniny i termoczułych ramionach bocznych POEGMA. Uzyskane wyniki 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 kurkuminy jako substancji modelowej [118] 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 z wcześniej wspomnianą charakterystyką polimerów zawierających

podjednostki PEG. Wartość parametru LCST uzyskanych materiałów polimerowych równą 70°C wyznaczono za pomocą pomiarów średnicy hydrodynamicznej makrocząsteczek oraz transmitancji roztworów wodnych polimeru. Natomiast możliwość uwalniania modelowej substancji aktywnej z miceli o strukturze uzyskanych materiałów polimerowych analizowano stosując pomiar absorbancji w zakresie charakterystycznym dla substancji modelowej. Zaobserwowano efektywne uwalniania kurkuminy w temperaturze powyżej wartości LCST.

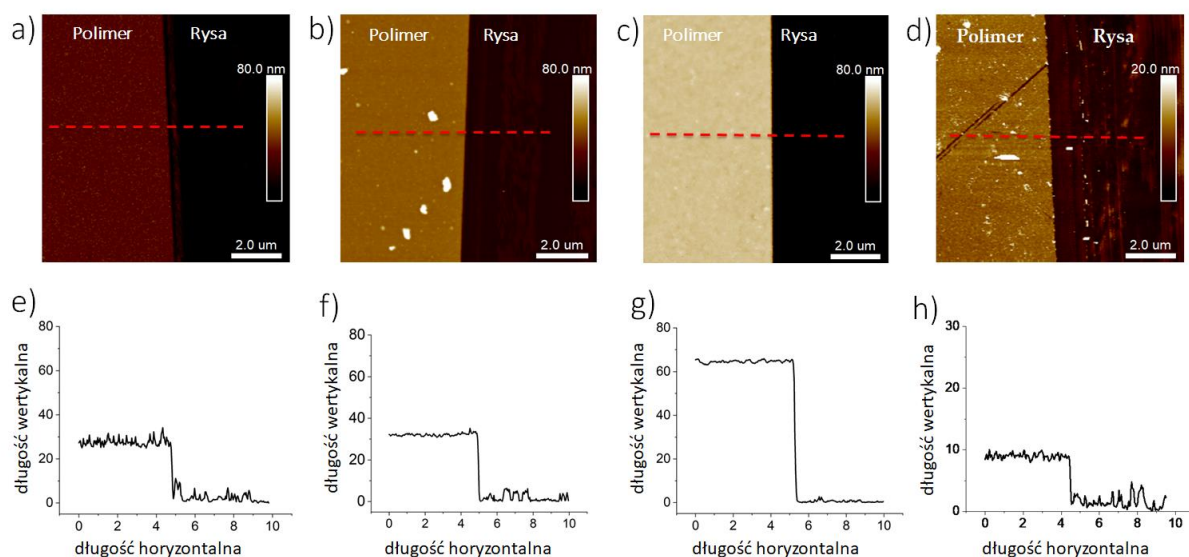
W efekcie pomyślnie przeprowadzonej funkcjonalizacji ligniny, w dalszym kroku zmodyfikowano surowe drewno stosując koncepcję „*grafting from*”. W pierwszym etapie przeprowadzono estryfikację grup hydroksylowych w celu wprowadzenia miejsc inicjacji ATRP, następnie drewno modyfikowano różnorodnymi polimerami za pomocą technik powierzchniowo inicjowanej ATRP charakteryzujących się zredukowanym stężeniem kompleksu katalitycznego – stosując metaliczną miedź w roli czynnika redukującego oraz pomocniczego aktywatora (SARA ATRP) [H2, H16] oraz metaliczne srebro pośredniczące w regeneracji aktywatorów przez przeniesienie elektronów (Ag^0 ARGET ATRP) [H13]. Warto nadmienić, iż przeprowadzono modyfikację struktur różnych gatunków drewna występujących zarówno w Polsce tj. sosny [H16], jesionu [H13], dębu szypułkowego, dębu czerwonego, modrzewia, wiśni, klonu, orzecha [H13], jak i gatunków drewna egzotycznego tj. jatoby i merbau [H13]. Zatem koncepcja szczepienia szczotek polimerowych technikami SI-ATRP jest uniwersalna niezależnie od rodzaju modyfikowanego drewna. W efekcie modyfikacji drewna otrzymano nanokompozyty o właściwościach hydrofobowych [H2, H13, H16], antibakteryjnych [H13] i przeciwporostowych [H2].

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

Modyfikując drewno, polimeryzację inicjowano jednocześnie z inicjatora niskocząsteczkowego obecnego w mieszaninie reakcyjnej (ang. *sacrificial initiator*) – EBiB, inicjatora przyłączonego do struktury drewna oraz płytek krzemowych, zakładając iż polireakcja 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) powstających w roztworze polimerów.

W pracy [H16] opisano szczepienie poli(met)akrylanów z powierzchni drewna jodłowego wytwarzając hydrofobowe powłoki w postaci homopolimerów lub kopolimerów blokowych zbudowanych z podjednostek *n*BA, *t*BA oraz metakrylanu metylu (MMA) stosując

technikę SI-SARA ATRP – metaliczną miedź w roli czynnika redukującego, która dodatkowo pełni funkcję pomocniczego aktywatora zgodnie z mechanizmem komproporcjonowania oraz dysproporcjonowania [119]. Opracowana koncepcja powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji akrylanów ze struktur drewna jodłowego zapewniła kontrolę nad przebiegiem polimeryzacji ($M_w/M_n = 1,23$ i $1,12$ kolejno dla *PnBA* i *PnBA-*b*-PtBA*). Obrazy AFM topografii modyfikowanego materiału referencyjnego (**Rysunek 10**) 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 funkcjonalności halogenkowych grup końcowych pierwszego bloku polimerowego zbudowanego z podjednostek *nBA*.



Rysunek 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 [D16].

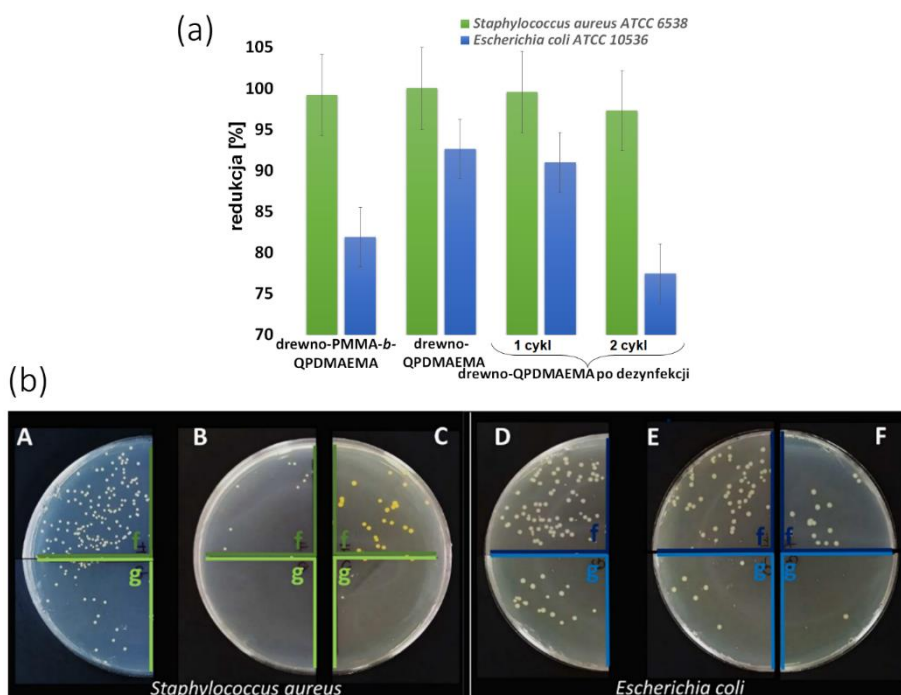
Redukcję właściwości hydrofilowych jodły w efekcie modyfikacji wyżej wymienionymi polimerami potwierdzono wykonując pomiary kąta zwilżania wodą, jak również testy adsorpcji wody, roztworu kwasowego imitującego kwaśne deszcze (roztwór wodny H_2SO_4 , $pH = 4.5$) oraz roztworu wodnego chlorku sodu ($NaCl$) o stężeniu równym zasoleniu w Morzu Bałtyckim. Wartość kątów zwilżania (Θ) wodą utrzymywała się bez zauważalnych zmian na poziomie $\sim 117\text{--}138^\circ$ przez 120 s ekspozycji na powierzchni drewna

modyfikowanego szczotkami polimerowymi złożonymi z podjednostek *n*BA oraz kopolimerów blokowych *Pn*BA-*b*-*Pt*BA. W porównaniu do wyżej opisanych materiałów, modyfikacja drewna jodłowego szczotkami polimerowymi złożonymi z podjednostek MMA skutkowała uzyskaniem materiału drewno-polimer o słabszych właściwościach hydrofobowych i mniejszej stabilności wartości Θ w czasie (wartość kąta zwilżania została zredukowana z około $\sim 107^\circ$ do $\sim 88^\circ$ 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 oraz niższą wartość gęstości szczepienia.

Analizując adsorpcję wody, modyfikacja drewna polimerami znacznie zredukowała nasiąkliwość wody. Drewno modyfikowane *Pn*BA absorbowało wodę w zakresie od 26% po 2 h do 99% po 22 dniach ekspozycji. Wprowadzenie bloku polimerowego *Pt*BA zredukowało nasiąkliwość próbek, w zakresie od 24% po 2 godzinach do 75% po 22 dniach. Ponadto, próbki modyfikowane kopolimerami charakteryzowały się 4,4-krotnie niższą absorpcją roztworu kwasu siarkowego(VI) o pH równym 4,5 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 pracy [H13] 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 [5, 13, 120]. 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 [121, 122]. 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 PDMAEMA. Szczotki PDMAEMA następnie poddano czwartorzędowaniu uzyskując materiały (QPMAEMA)

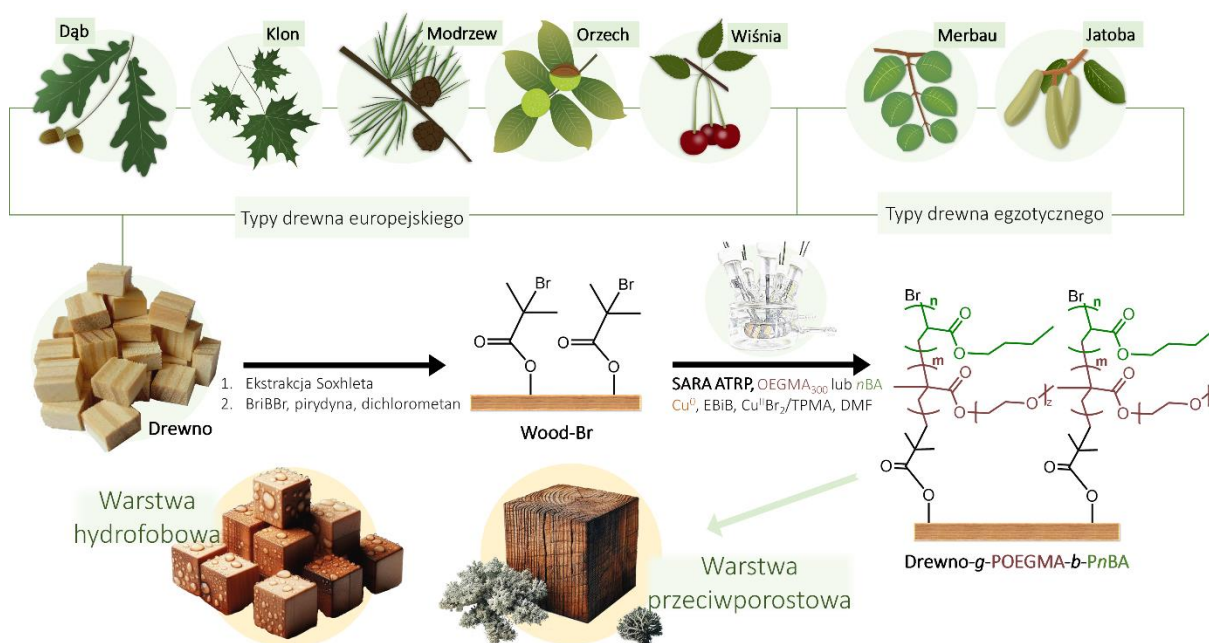
wykazujące właściwości antybakteryjne, które analizowano względem bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*) i Gram-ujemnych (*Escherichia coli*) (**Rysunek 11**). Aktywność przeciwbakteryjną uzyskanych materiałów polimerowych zweryfikowaną poprzez analizę liczby bakterii metodą płytkową [123] oraz przez obliczenie stopnia zahamowania wzrostu bakterii testowych jako różnicę pomiędzy liczbą kolonii w próbie właściwej a liczbą kolonii w próbie kontrolnej. Wyniki analiz uzyskane dla próbki drewna modyfikowanego szczotkami polimerowymi QPDMAEMA wskazują na jego silne właściwości antybakteryjne względem bakterii Gram-dodatnich, ponieważ obserwowano 99,99% skuteczność w aktywności bakteriobójczej. Bardziej oporny szczep – *Escherichia coli*, wykazywał niższy wskaźnik procentowej redukcji wzrostu bakterii, jednakże podobnie jak w przypadku bakterii Gram-dodatnich. Ponadto po dezynfekcji drewna modyfikowanego QPDMAEMA poprzez zanurzenie w etanolu i ekspozycję na promieniowanie UV, frakcja przeżywalności bakterii była wyższa. Obserwowano 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.



Rysunek 11. Ocena właściwości przeciwbakteryjnych powierzchni drewna jesionowego otrzymanych w wyniku polimeryzacji DMAEMA. (a) 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; (b) Aktywność przeciwbakteryjna pożywek zawierających polimery antibakteryjne 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 [H13].

W ostatniej pracy opisującej metodologię modyfikacji durowego drewna zaprezentowano możliwość syntezy POEGA oraz *PnBA* 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 (Schemat 8).

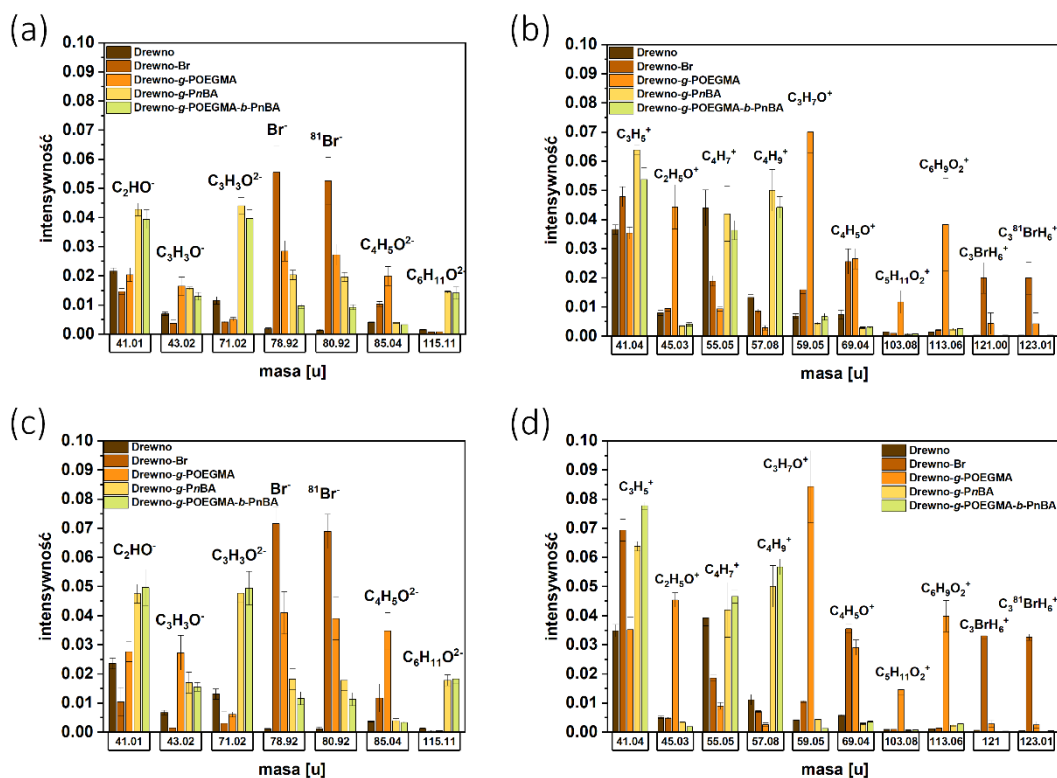


Schemat 8. Metodyka funkcjonalizacji różnych rodzajów drewna techniką SI-SARA ATRP w syntezie hydrofobowych i przeciwporostowych materiałów drewno-polimer [H2].

Synteza zarówno bloku POEGMA, jak i *PnBA* z powierzchni drewna charakteryzowała się kontrolowanym charakterem, co potwierdza zbliżona do liniowego przebiegu kinetyka polimeryzacji, jak również wąski rozrzut mas cząsteczkowych polimerów rosnących w roztworze kolejno w zakresie $M_w/M_n = 1,29-1,42$ oraz $M_w/M_n = 1,11-1,23$. Ponadto, uzyskano szczotki polimerowe na materiale referencyjnym zbudowane z podjednostek OEGMA₃₀₀

o wysokości do 32 nm (gęstość szczeplenia, $\sigma^s = 0,35-0,60 \text{ nm}^{-2}$), podczas gdy grubość warstwy PnBA wynosiła nawet 51 nm ($\sigma^s = 0,47-0,59 \text{ nm}^{-2}$).

W porównaniu do uprzednio modyfikowanych gatunków drewna – jądły oraz jesionu, dla reprezentatywnych gatunków drewna sfunkcjonalizowanych w pracy [H2] – dąb i jatoba, przeprowadzono analizę elementarną stosując technikę ToF-SIMS, celem uzupełnienia analiz spektroskopowych potwierdzających funkcjonalizację drewna na każdym etapie jego modyfikacji (Rysunek 12).



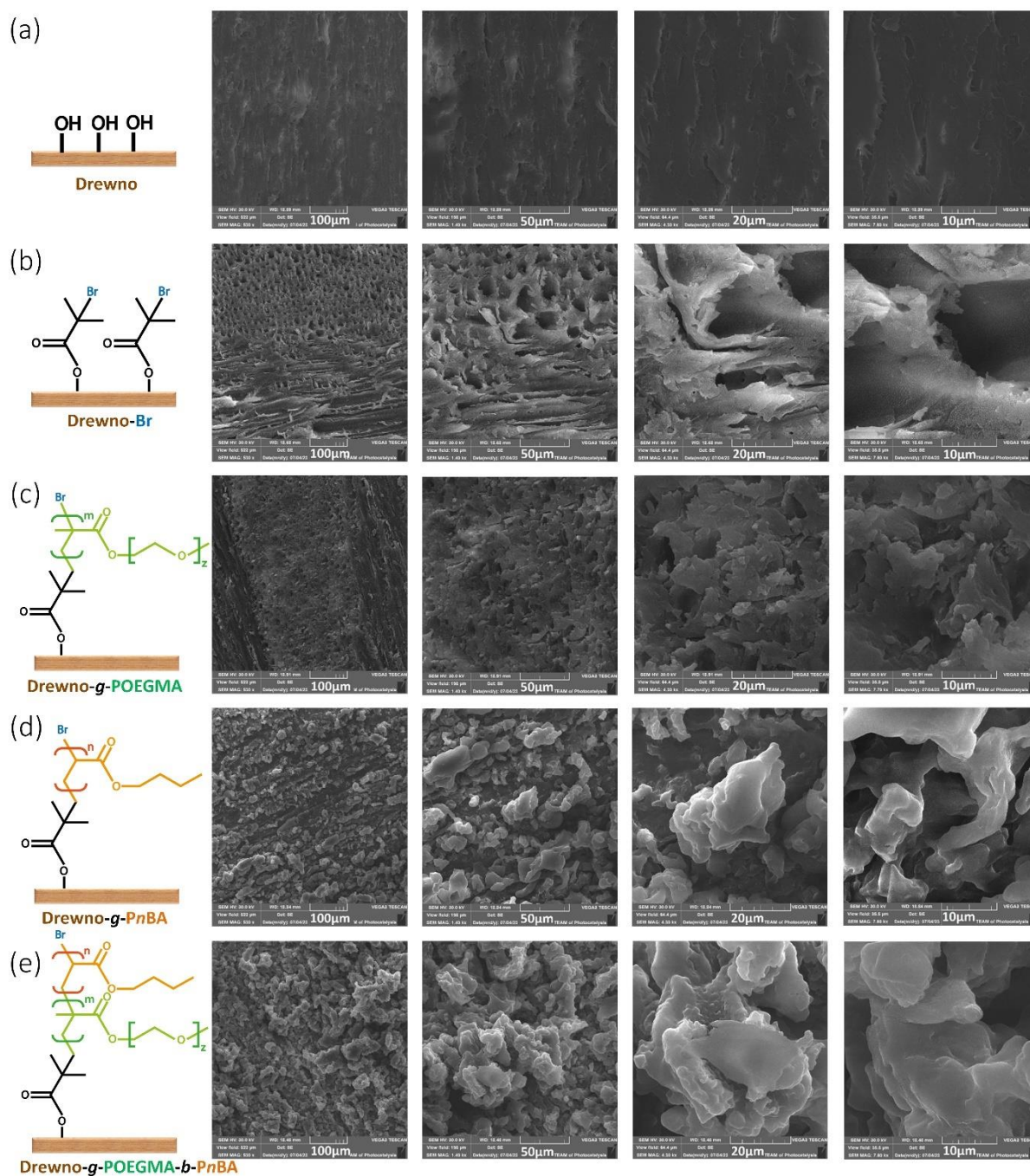
Rysunek 12. Wykresy kolumnowe przedstawiające intensywność (a, c) dodatnich i (b, d) ujemnych jonów wtórnych ToF-SIMS w próbkach sfunkcjonalizowanego drewna (a, b) dąbu i (c, d) jatoba [H2].

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 $80,92$) [124]. 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 szczepek

^sGęstość szczeplenia łańcuchów polimerowych obliczona z równania: $\sigma = N_A \cdot h_{\text{dry}} \cdot \rho / M_n$, uwzględniając liczbę Avogadro (N_A), grubość warstwy szczepek polimerowych mierzona w stanie suchym (h_{dry}), gęstość odpowiednich polimerów oraz liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) polimeru powstałego w roztworze uzyskaną w wyniku pomiarów GPC

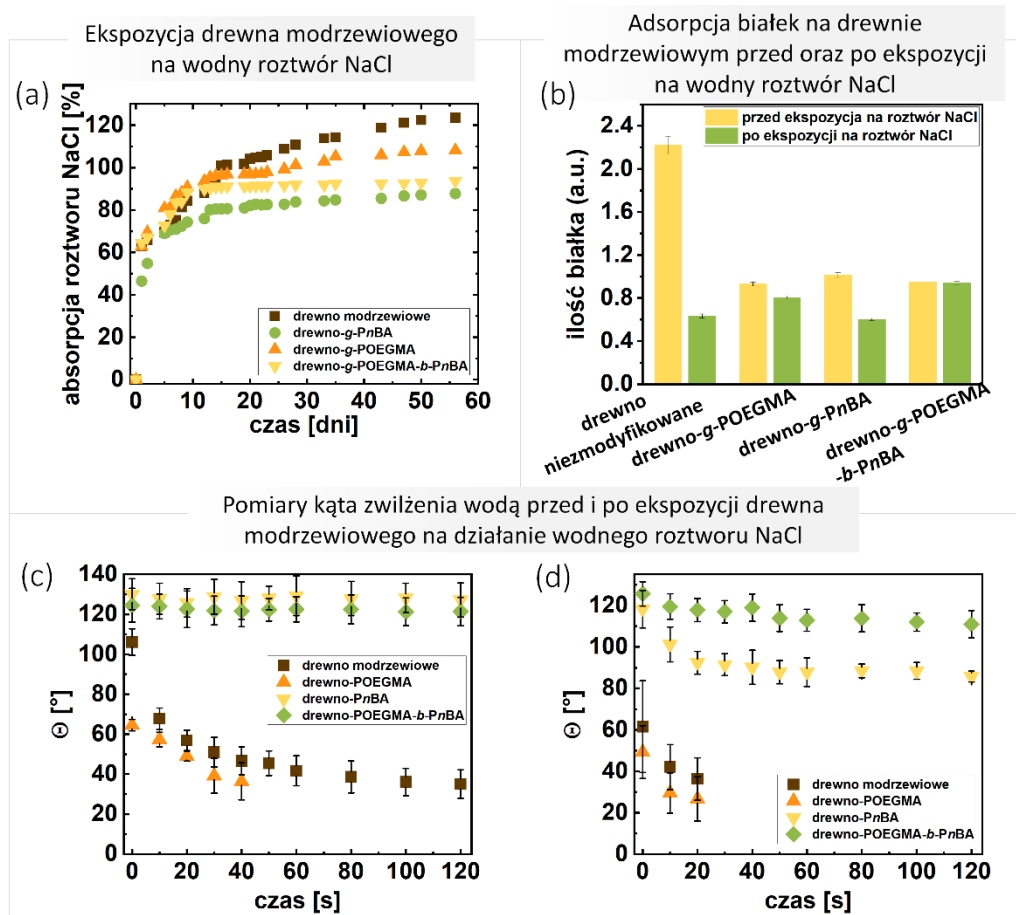
polimerowych, co jednoznacznie potwierdza proces szczepienia. Analiza widm ToF-SIMS próbek zmodyfikowanych polimerami ukazuje szereg sygnałów jonów dodatnich (tj. $C_2H_5O^+$, $C_3H_7O^+$, $C_4H_5O^+$ [125], $C_5H_{11}O_2^+$, $C_6H_9O_2^+$ [125]) i sygnałów jonów ujemnych (C_2HO^- , $C_2H_3O^-$, $C_4H_5O_2^-$ [126]) charakterystycznych dla POEGMA. Dalszą modyfikację łańcuchami PnBA potwierdza obecność sygnałów jonów dodatnich, takich jak $C_3H_5^+$ i $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$ [127] oraz sygnałów jonów ujemnych C_2HO^- , $C_3H_3O_2^-$ i $C_6H_{11}O_2^-$ [128]. 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 (**Rysunek 13**). 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.



Rysunek 13. Obraz SEM topografii powierzchni (a) dębu niezmodyfikowanego, dębu sfunkcjonalizowanego (b) inicjatorem ATRP, (c) POEGMA, (d) *PnBA* oraz (e) POEGMA-*b*-*PnBA* [H2].

Celem ukazania korzystnego wpływu modyfikacji drewna na jego właściwości użytkowe, przeprowadzono analizę adsorpcji białka modelowego (Immunoglobuliny IgG) i kątów zwilżania wodą na próbkach drewna modrzewiowego niemodyfikowanego oraz sfunkcjonalizowanego polimerami, przed oraz po długotrwałej – 56-dniowej, ekspozycji na wodny roztwór NaCl (**Rysunek 14**).



Rysunek 14. (a) Adsorpcja wodnego roztworu chlorku sodu przez drewno niemodyfikowane oraz sfunkcjonalizowane polimerami (b) Adsorpcja białka modelowego na drewnie przed i po ekspozycji na wodny roztwór NaCl przez 56 dni. Pomiary kąta zwilżenia wodą na drewnie niemodyfikowanym i sfunkcjonalizowanym polimerami (c) przed i (d) po ekspozycji na roztwór soli [H2].

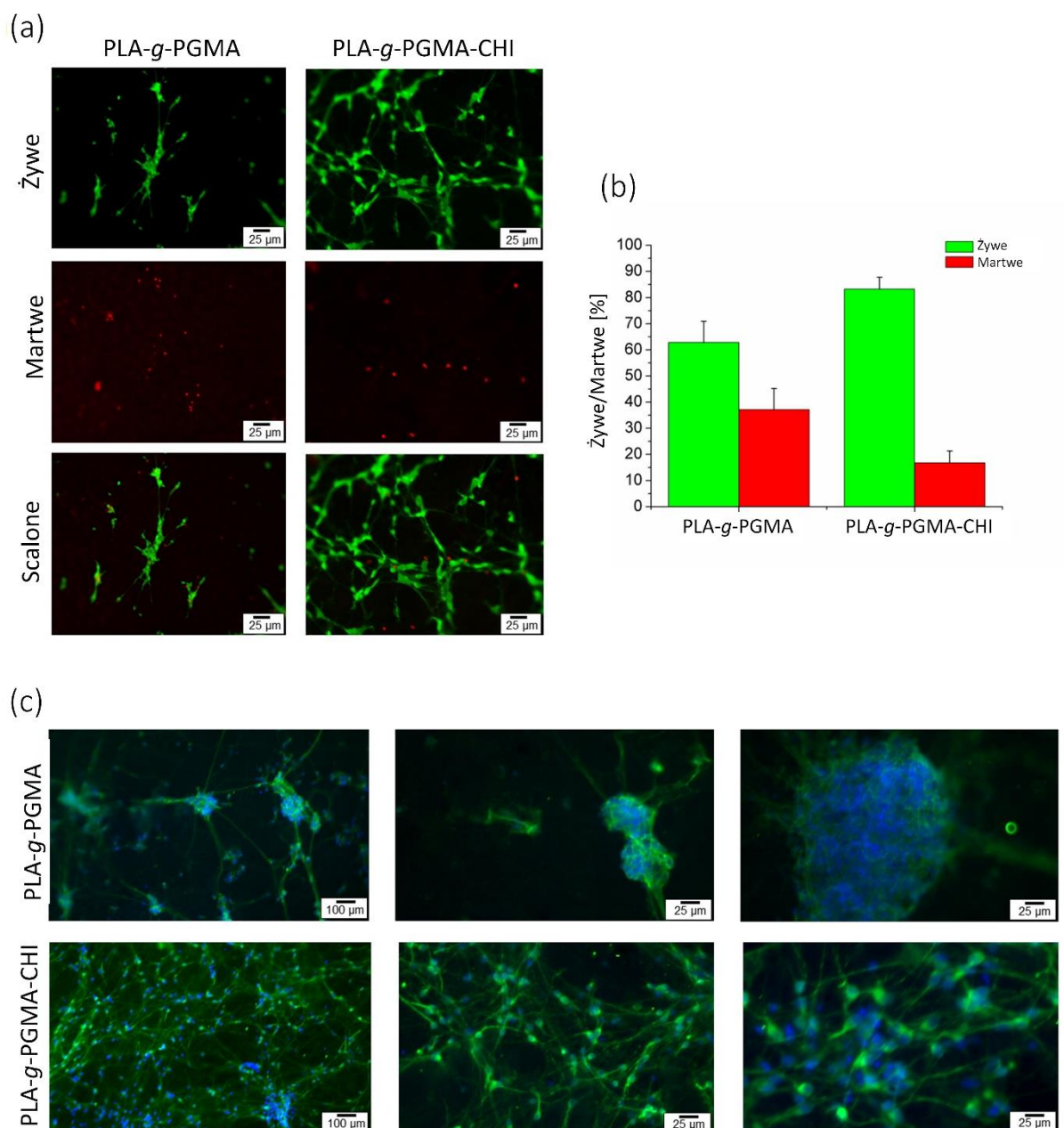
Drewno szczepione hydrofobowymi szczotkami PnBA ogranicza absorpcję wodnego roztworu soli w porównaniu do drewna niemodyfikowanego oraz sfunkcjonalizowanego hydrofilowymi szczotkami POEGMA. Ponadto, zaobserwowano znaczną zmianę właściwości drewna niemodyfikowanego pod wpływem wodnego roztworu NaCl. Efekt ten jest znacznie zredukowany w przypadku drewna zmodyfikowanego PnBA, jest niewielki w przypadku materiału drewno-g-POEGMA i jest wyeliminowany w przypadku drewna pokrytego blokami polimerowymi POEGMA-b-PnBA – drewno-g-POEGMA-b-PnBA adsorbuje taką samą ilość białka przed i po ekspozycji na wodny roztwór soli, co wskazuje na pełną ochronę materiału przez utworzoną warstwę polimerową (Rysunek 14b). Natomiast znaczący wpływ NaCl na niemodyfikowane drewno wynika z jego destrukcyjnego wpływu na włókna drzewne [129].

Pomimo iż ekspozycja niezmodyfikowanego drewna na roztwór NaCl spowodował znaczną redukcję adsorpcji białka na jego powierzchni – zamierzony efekt modyfikacji szczotkami POEGMA, drewno z pewnością utraciło swoje właściwości strukturalne, powodując zmiany w strukturze składników amorficznych oraz pogorszenie ich właściwości mechanicznych. Natomiast funkcjonalizacja drewna polimerami w pełni zachowała jego strukturę, ponieważ absorpcja białka zmieniła się nieznacznie, co sugeruje znikomy wpływ NaCl na sfunkcjonalizowane drewno, zatem można przypuszczać że właściwości mechaniczne również zostały zachowane. Uzyskane wyniki stanowią dodatkową motywację i stanowią uzasadnienie słuszności i potencjału w modyfikacji drewna wskazanymi szczotkami polimerowymi.

Pozostając w tematyce funkcjonalizacji powierzchni porowatych, w pracy [H3] opisano możliwość modyfikacja membran utworzonych z poli(kwasu mlekowego) (PLA) poli(metakrylanem glicydyli) (PGMA) stosując technikę SI-SARA ATRP, który kolejno sfunkcjonalizowano chitozanem celem utworzenia powierzchni sprzyjającej proliferacji komórek nerwowych. Poli(kwas mlekowy) jest biodegradowalnym polimer, wytwarzanym z surowców odnawialnych, takich jak skrobia kukurydziana, charakteryzuje się przy tym dobrą stabilnością chemiczną, wysoką przezroczystością oraz niską przepuszczalnością dla gazów, co czyni go idealnym materiałem do zastosowań opakowaniowych [130]. Dodatkowo, za sprawą swoich właściwości mechanicznych, jest stosowany w produkcji włókien, a także w medycynie, np. w implantach czy szwach chirurgicznych, gdzie biodegradacja jest zjawiskiem pożądanym [131]. W aspekcie zastosowań w medycynie, biotechnologii czy mikrobiologii, zasadniczą wadą PLA jest jego hydrofobowość, co sprawia, że materiał ten ma ograniczoną zdolność do wchłaniania wody, co wpływa na interakcje z tkankami i komórkami. W związku z tym, PLA często wykazuje słabą adhezję do komórek i tkanek, co może utrudniać proces integracji materiału z organizmem. Niska adhezja może prowadzić do pogorszenia biokompatybilności, co jest szczególnie istotne w zastosowaniach takich jak implanty czy systemy dostarczania leków. Ponadto, słaba interakcja z komórkami może ograniczać proliferację i różnicowanie komórek na powierzchni PLA, co negatywnie wpływa na regenerację tkanek. Dodatkowo, w kontekście aplikacji medycznych, hydrofobowość PLA może prowadzić do trudności w modyfikacji powierzchni, co jest kluczowe dla poprawy jego właściwości biokompatybilnych [132]. W związku z tym, poszukiwanie metod poprawy adhezji, takich jak modyfikacje chemiczne lub fizyczne, staje się ważnym kierunkiem badań w celu zwiększenia efektywności PLA w zastosowaniach biomedycznych.

Funkcjonalizacja poli(kwasu mlekowego) opisana w pracy [H3] obejmowała kilka etapów. Początkowo przeprowadzono aminolizę celem wbudowania w jego strukturę

reaktywnych grup aminowych, co umożliwiło przeprowadzenie kolejnego etapu – bromowania, wbudowując miejsca inicjacji ATRP. Następnie z utworzonych miejsc inicjacji szczepiono szczotki PGMA. Ponieważ grupy epoksydowe mogą łatwo i nieodwracalnie reagować z grupami aminowymi, hydroksylowymi i karboksylowymi [133], szczotki PGMA wykorzystano do bezpośredniego sprzęgnięcia chitozanu (CHI), czyli polisacharydu zawierającego w łańcuchu grupy aminowe i hydroksylowe. Chitozan posiada charakterystykę sprzyjającą adhezji materiału do komórek, natomiast jego właściwości mechaniczne są niewystarczające, aby można go było stosować samodzielnie. Dlatego połączenie dwóch rodzajów polimerów, PLA jako rusztowania i chitozanu jako powłoki, może być obiecującą koncepcją do opracowania platform do wzrostu komórek. Z powodzeniem przeprowadzoną modyfikację PLA na każdym etapie funkcjonalizacji potwierdzono za pomocą techniki ATR FT-IR, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), ToF-SIMS, jak również zwizualizowano membrany stosując skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w działło elektronowe z emisją polową Schottky’ego (FE SEM). Analizując właściwości uzyskanych materiałów, przeprowadzono analizę kątów związania wodą oraz stabilności termicznej. Natomiast aby udowodnić skuteczne właściwości adhezyjne utworzonych materiałów, zmodyfikowane oraz sfunkcjonalizowane membrany poddano analizom *in vitro*, w tym ujęciu jako substraty do wzrostu ludzkich komórek nerwowych. Wyniki wykazały zwiększony wzrost komórek w obecności chitozanu.

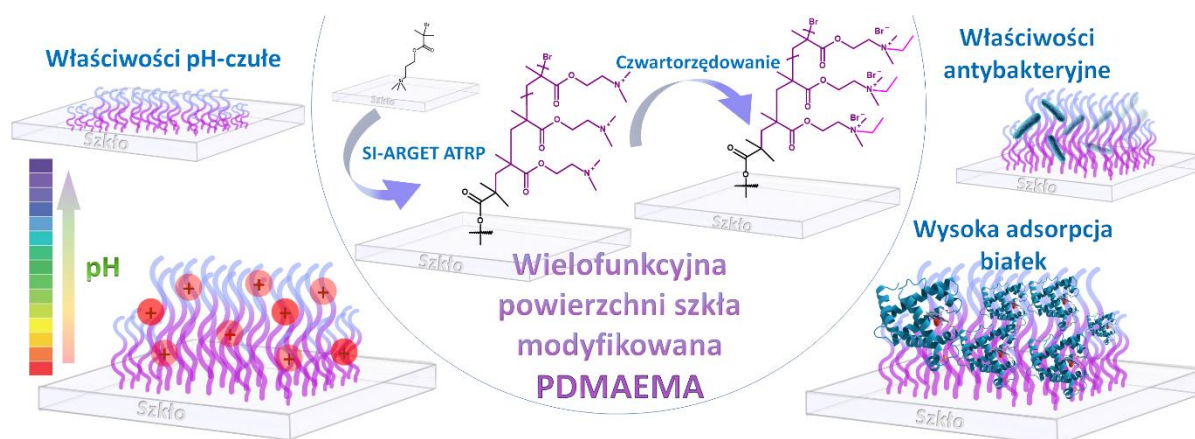


Rysunek 15. (a) Testy barwienia komórek żywych/martwych za pomocą barwników fluorescencyjnych Calcein-AM (zielony) i EthD-1 (czerwony). (b) Procent żywotności komórek, zdefiniowany jako liczba komórek żywych/martwych podzielona przez całkowitą liczbę komórek. (c) Zdjęcia 2D komórek neuronowych barwionych za pomocą białka związanego z mikrotubulami 2 (MAP2, zielony) i 4',6-diamidyno-2-fenylindolu (DAPI, niebieski) w 21 dni *in vitro* na podłożach PLA-g-PGMA oraz PLA-g-PGMA-CH [H3].

Wyniki zaprezentowane na rysunku 15 wskazują, że obecność chitozanu poprawiła również żywotność komórek neuronowych. Tak więc proponowana koncepcja funkcjonalizacji zapewnia skuteczną metodę nadawania bioaktywności PLA w kierunku proliferacji ludzkich

komórek neuronowych, co stwarza możliwość ich zastosowania w opracowywaniu rusztowań 3D do wzrostu komórek.

Pozostając w tematyce funkcjonalizacji powierzchni do zastosowań medycznych, w pracy [H6] zaprezentowano koncepcję modyfikacji powierzchni szkła poli(metakrylanem 2-(dimetyloaminoetylu)), który jak wcześniej wspomniano, charakteryzuje się wrażliwością na zmiany pH środowiska, zdolnością do adsorpcji białek, a jego trzeciorzędowe grupy aminowe można przekształcić w ugrupowania czwartorzędowe o właściwościach antybakteryjnych, co czyni go obiecującą platformą dla zastosowań biomedycznych (**Schemat 9**). Ponadto, motywując się z efektywną polimeryzacją DMAEMA w wodnych roztworach miodu, jako źródła cukrów redukujących tj. glukozy i fruktozy [H10], analogiczny układ reakcyjny zastosowano do modyfikacji powierzchni szkła. Ponadto, w pracy [H6] zaprezentowano możliwość funkcjonalizacji szkła stosując mikrolitrowe objętości mieszaniny reakcyjnej, znacznie redukując przy tym koszty procesu. W tym przypadku wszystkie syntezy prowadzono w atmosferze powietrza i w temperaturze pokojowej, eliminując konieczność stosowania gazów obojętnych oraz aparatury zapewniającej podwyższoną temperaturę. Zredukowana ilość mieszaniny reakcyjnej umożliwiła otrzymanie dobrze zdefiniowanych szczotek polimerowych. Tym samym, zastosowanie nawet niewielkich objętości roztworu, od kilku do kilkunastu mikrolitrów może znacząco zmodyfikować właściwości powierzchniowe materiału.



Schemat 9. Koncepcja funkcjonalizacji szkła szczotkami PDMAEMA celem uzyskania wielofunkcyjnego materiału do zastosowań biomedycznych.

Analiza elementarna ToF-SIMS jednoznacznie potwierdziła modyfikację szkła szczotkami PDMAEMA. Ponadto, przeprowadzono analizę AFM wyznaczając wysokość szczotek polimerowych na powierzchni szkła. Celem potwierdzenia wrażliwości warstwy PDMAEMA przyłączonej kowalencyjnie do szkła przeprowadzono pomiary kątów zwilżania

powierzchni roztworami buforów (WCA) zmieniając pH od 2 do 12. W roztworach o niższych wartościach pH łańcuchy PDMAEMA są naładowane dodatnio, co sprzyja interakcjom z cząsteczkami wody, zatem warstwa wykazuje właściwości hydrofilowe potwierdzone niską wartością WCA. Natomiast gdy pH wzrasta powyżej stałej dysocjacji polimeru, szczotki PDMAEMA wykazują bardziej hydrofobowe właściwości ze względu na deprotonację grup aminowych. Takie zmiany wpływają również na morfologię powierzchni. PDMAEMA w formie protonowanej wykazuje rozwiniętą konformację „szczotkową”, podczas gdy w warunkach zasadowych (w formie deprotonowanej) łańcuchy są „zapadnięte” [134]. Ponadto, szczotki QPDMAEMA wykazały aktywność przeciwdrobnoustrojową szczególnie wobec modelowego szczepu bakterii Gram-dodatnich - *Staphylococcus aureus*, oraz efektywną adsorpcję modelowego białka – albumina surowicy bydlęcej (BSA).

Podsumowując, uzyskany materiał w postaci szkła zmodyfikowanego szczotkami QPDMAEMA ma potencjalne zastosowanie jako platforma do wzrostu komórek oraz jako tzw. „bioszko”, którego zakres stosowalności można rozszerzyć na obszary związane z regeneracją tkanek miękkich i terapię przeciwnowotworową poprzez dostosowanie składu chemicznego i morfologii powierzchni stosując kontrolowany proces szczepienia związków wielkocząsteczkowych.

Modyfikacja powierzchni organicznych i nieorganicznych poprzez szczepienie szczotek polimerowych z ich powierzchni stała się w ostatnich latach intensywnie rozwijanym tematem badawczym, ponieważ tego typu materiały mogą pełnić wiele przydatnych funkcji. Ponadto w tym aspekcie techniki polimeryzacji o kontrolowanym charakterze tj. ATRP, odgrywają kluczową rolę, gdyż funkcjonalizacja powierzchni polimerami w sposób kontrolowany pozwala na syntezę materiałów do specjalistycznych zastosowań. Możliwe jest szczepienie polimerów o różnorodnej topologii czy kompozycji, w pełni kontrolując i modulując ich właściwościami, co nie jest możliwe stosując konwencjonalne metody modyfikacji powierzchni. W związku z powyższym podjęto się również analizy literaturowej w tematyce funkcjonalizacji membran celulozowych [H9] oraz materiałów włókienniczych technikami ATRP [H4], jako kierunku dalszych prac badawczych dotyczących zagadnień modyfikacji powierzchni.

Celuloza to powszechnie dostępny i stosunkowo niedrogi polisacharyd, co sprawia, że produkcja membran celulozowych jest ekonomicznym i efektywnym rozwiązaniem. Pomimo wysokiej stabilności chemicznej i mechanicznej membran celulozowych, ich zastosowania w zakresie rozwiązań fizjologicznych i klinicznych są ograniczone ze względu na trudności w rozpuszczaniu tego polimeru. Dodatkowo, niezamodyfikowane membrany celulozowe

skutecznie rozdzielają składniki mieszaniny głównie na podstawie ich masy cząsteczkowej. Wraz z nieustannym rozwojem branży farmaceutycznej, w tym oczyszczania farmaceutyków czy uzdatniania wody, rośnie zapotrzebowanie na precyzyjne metody separacji. Z tego powodu modyfikacja membran celulozowych za pomocą polimerów w celu poprawy ich właściwości i rozszerzenia zastosowań jest intensywnie rozwijana. Kluczowe znaczenie mają przy tym kontrolowane metody szczepienia polimerów, które zmniejszają negatywny wpływ na wydajność membran po ich modyfikacji. Dotychczas membrany celulozowe funkcjonalizowano polimerami celem uzyskania materiałów do separacji białek, enzymów, metali, barwników i membran o właściwościach przeciwporostowych oraz antybakteryjnych [H9]. Natomiast tekstylia, niezależnie od ich rodzaju – czy są to włókna naturalne, takie jak bawełna i jedwab, czy materiały syntetyczne, takie jak poliester i nylon, odgrywają znaczącą rolę w codziennym użytku w wielu sektorach. Potencjał aplikacyjny materiałów włókienniczych można niewątpliwie rozszerzyć poprzez ukierunkowane modyfikacje właściwości powierzchni za pomocą polimerów. W efekcie poprawie ulega ogólna jakość i trwałość produktu, skutecznie spełniając oczekiwania konsumentów. Podobnie jak w przypadku modyfikacji innych powierzchni, techniki polimeryzacji o kontrolowanym charakterze mogą nadać tekstyliom unikatowych właściwości, jak również umożliwiają wbudowanie szczotek polimerowych, precyzyjnie kontrolując ich skład i topologię, zatem właściwości materiału. Dotychczas techniki polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP) zastosowano do funkcjonalizacji tekstyliów zarówno naturalnych, jak i syntetycznych w celu uzyskania powłok o ulepszonych właściwościach hydrofilowych, hydrofobowych, oleofobowych, podatnych na barwienie itp., w zależności od finalnej aplikacji [H4]. Kierunkiem rozwoju koncepcji funkcjonalizacji zarówno membran celulozowych, jak również materiałów włókienniczych jest stosowanie w pełni biozgodnych układów reakcyjnych, w tym monomerów, układów katalitycznych czy rozpuszczalników pochodzenia naturalnego lub uzyskiwanych z biomasy, a także stosowanie najnowszych a zarazem ekonomicznych metod ich funkcjonalizacji.

Podsumowanie

Prezentowane wyniki badań, zebrane w formie jednotematycznego cyklu publikacji, dotyczące ekonomicznych i ekologicznych koncepcji ATRP ukierunkowanych na otrzymywanie specjalistycznych polimerów o zróżnicowanym składzie i topologii stanowią istotny wkład w dziedzinę inżynierii chemicznej. Za swoje osiągnięcia w tej dziedzinie uważam opracowanie koncepcji polimeryzacji monomerów o różnorodnej charakterystyce

w nietoksycznych środowiskach reakcyjnych, wykorzystując w tym celu substraty pochodzenia naturalnego, jednocześnie w roli źródła związków chemicznych pełniących funkcję czynników redukujących kompleks katalityczny zgodnie z mechanizmem ATRP. Niewątpliwą nowością ukazaną w cyklu prac jest również analiza zakresu stosowalności nietoksycznych rozpuszczalników będących zamiennikami polarnych rozpuszczalników aprotycznych – wykazujących cytotoksyczność – stosowanych w ATRP, analizując ich efektywność w połączeniu z różnymi technikami ATRP, jak również ligandami oraz monomerami.

Szczególnie istotnym zagadnieniem podjętym w prezentowanym cyklu jest opracowanie oryginalnej koncepcji zastosowania kurkuminy – naturalny związek polifenolowy absorbujący światło widzialne w szerokim zakresie, w roli fotokatalizatora w technice metal-free ATRP, w której wyeliminowano metaliczny katalizator zastępując go organicznym fotokatalizatorem pochodzenia naturalnego.

Wychodząc naprzeciw wyzwaniom współczesnej chemii polimerów, nowatorskie koncepcje ATRP opisane zarówno w prezentowanym cyklu prac, jak i opracowane w ramach badań będących podstawą do nadania stopnia doktora, zastosowano kolejno do syntezy funkcjonalnych materiałów polimerowych do zastosowań biomedycznych czy przemysłowych, w tym ujęciu kopolimerów amfifilowych, polimerów rozgałęzionych, a także do funkcjonalizacji powierzchni płaskich i porowatych, organicznych oraz nieorganicznych. W tym aspekcie uzyskano innowacyjne kopolimery blokowe sfunkcjonalizowane nitroksydem do zastosowań w roli substancji farmakologicznie czynnej w leczeniu chorób neurodegeneracyjnych tj. Alzheimera i Parkinsona. Ponadto w cyklu prac opisano szereg syntez układów rozgałęzionych o rdzeniach pochodzenia naturalnego – trokserutyny czy ligniny, do zastosowań jako substancje pomocnicze w modyfikowanym uwalnianiu leków i suplementów ze względu na wrażliwość struktur na zmiany pH oraz temperatury środowiska, czy maltotriozy – do zastosowań jako kluczowy składnik samonaprawiających się powłok polimerowych, które mogą znaleźć zastosowanie w technologii tworzyw sztucznych. Istotnym zagadnieniem przedstawionego cyklu prac jest również funkcjonalizacja różnorodnych powierzchni stosując w tym celu techniki ATRP. W tym aspekcie podjęto się tematyki modyfikacji surowego drewna różnorodnych gatunków, zarówno europejskich, jak i egzotycznych, celem nadania im właściwości hydrofobowych, antybakteryjnych czy przeciwporstowych. Tego typu modyfikacje wydłużają żywotność materiałów drewnianych, gdyż ze względu na swoją strukturę, warunki atmosferyczne silnie obniżają właściwości użytkowe drewna.

Oprócz zastosowań przemysłowych powierzchni sfunkcjonalizowanych polimerami, istotnym kierunkiem badań jest synteza materiałów szczepionych polimerami do zastosowań

biomedycznych. Techniki ATRP umożliwiają precyzyjną kontrolę nad topologią i składem szczotek polimerowych, zatem możliwe jest sterowanie właściwościami takiej powierzchni, co jest pożądaną cechą w syntezie materiałów do zastosowań specjalistycznych. W tym temacie zaprezentowano koncepcję funkcjonalizacji PLA szczotkami polimerowymi zbudowanymi z podjednostek metakrylanu glicydyłu, który kolejno poddano modyfikacji chitozanem. Tym sposobem uzyskano platformy do efektywnej proliferacji komórek nerwowych, co ma potencjalne zastosowanie w projektowaniu układów do hodowli 3D. W aspekcie materiałów do hodowli komórkowych zaprezentowano również stosunkowo prostą i zarazem ekonomiczną oraz ekologiczną metodykę funkcjonalizacji szkła szczotkami polimerowymi o właściwościach pH- i termoczulych, które zarazem wykazują charakterystykę antybakteryjną oraz sprzyjającą adhezji komórek. Uzyskany w ten sposób materiał w postaci szkła zmodyfikowanego pH- i termoczulymi szczotkami polimerowymi ma potencjalne zastosowanie jako platforma do wzrostu komórek oraz jako tzw. „bioszkło”, którego zakres stosowalności można rozszerzyć na obszary związane z regeneracją tkanek miękkich i terapię przeciwnowotworową poprzez dostosowanie składu chemicznego i morfologii powierzchni stosując kontrolowany proces szczepienia związków wielkocząsteczkowych.

Biorąc pod uwagę innowacyjność opracowanych koncepcji oraz uzyskanych materiałów polimerowych, w rezultacie dostarczenie nowych informacji związanych z mechanizmem i kinetyką przeprowadzonych reakcji, w tym opracowanie nowych koncepcji techniki ATRP w kontekście zastosowania substratów pochodzenia naturalnego oraz produktów uzyskanych z biomasy, przedstawione dokonania badawcze mają istotny wpływ na rozwój przede wszystkim dziedziny nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Opisane w cyklu prac wyniki badań wnoszą zarówno nowe idee związane z wykorzystaniem powszechnie dostępnych związków chemicznych oraz produktów pochodzenia naturalnego, jak i wychodzą naprzeciw wyzwaniom współczesnej chemii polimerów, rozwijając bardziej przyjazne środowisku koncepcje w syntezie dobrze zdefiniowanych funkcjonalnych polimerów o szerokim zakresie potencjalnych zastosowań. Opracowane koncepcje charakteryzują się również wysokim potencjałem do zastosowań przemysłowych ze względu na ich ekonomiczny aspekt.

Literatura

[1] K. Matyjaszewski, Future directions for atom transfer radical polymerizations, *Chem. Mater.* 36(4) (2024) 1775-1778. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c03213>.

- [2] K. Matyjaszewski, Advanced materials by atom transfer radical polymerization, *Adv. Mater.* 30(23) (2018) 1706441. <https://doi.org/10.1002/adma.201706441>.
- [3] K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky, Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 136(18) (2014) 6513-6533. <https://doi.org/10.1021/ja408069v>.
- [4] K. Matyjaszewski, Current status and outlook for ATRP, *Eur. Polym. J.* 211 (2024) 113001. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113001>.
- [5] 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>.
- [6] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45(27) (2006) 4482-4486. <https://doi.org/10.1002/anie.200600272>.
- [7] 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>.
- [8] 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>.
- [9] 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>.
- [10] 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>.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.

- [14] H.I. Coskun, F. De Luca Bossa, X. Hu, S. Jockusch, J. Sobieski, G. Yilmaz, K. Matyjaszewski, ATRP with ppb concentrations of photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 146(42) (2024) 28994-29005. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c09927>.
- [15] N.J. Treat, H. Sprafke, J.W. Kramer, P.G. Clark, B.E. Barton, J. Read de Alaniz, B.P. Fors, C.J. Hawker, Metal-free atom transfer radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 136(45) (2014) 16096-16101. <https://doi.org/10.1021/ja510389m>.
- [16] M.A. Tasdelen, M. Uygun, Y. Yagci, Photoinduced controlled radical polymerization, *Macromol. Rapid. Commun.* 32(1) (2011) 58-62. <https://doi.org/10.1002/marc.201000351>.
- [17] 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>.
- [18] L. Qiao, M. Zhou, G. Shi, Z. Cui, X. Zhang, P. Fu, M. Liu, X. Qiao, Y. He, X. Pang, Ultrafast visible-light-induced ATRP in aqueous media with carbon quantum dots as the catalyst and its application for 3D printing, *J. Am. Chem. Soc.* 144(22) (2022) 9817-9826. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02303>.
- [19] I. Zaborniak, P. Chmielarz, Ultrasound-mediated atom transfer radical polymerization (ATRP), *Materials* 12(21) (2019) 3600. <https://doi.org/10.3390/ma12213600>.
- [20] Z. Wang, Z. Wang, X. Pan, L. Fu, S. Lathwal, M. Olszewski, J. Yan, A.E. Enciso, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, Ultrasonication-induced aqueous atom transfer radical polymerization, *ACS Macro. Lett.* 7(3) (2018) 275-280. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00027>.
- [21] S. Wu, Y. Zhang, Z. Li, X. Liu, Y. Yagci, Metal-free ATRP with oligopyrene as a photocatalyst under LED irradiation, *Eur. Polym. J.* 206 (2024) 112802. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112802>.
- [22] I. Zaborniak, P. Chmielarz, Riboflavin-mediated radical polymerization – Outlook for eco-friendly synthesis of functional materials, *Eur. Polym. J.* 142 (2021) 110152. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110152>.
- [23] X. Wang, Y. Wu, H. Shang, X. Sun, K. An, Q. Zhang, N. Qiao, Preparation of pH/Light dual-responsive biocompatible polymer micelles: Application to curcumin delivery, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 86 (2023) 104652. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104652>.
- [24] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, M. Wytrwal-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>.
- [25] A. Papagiannopoulos, T. Sentoukas, S. Pispas, A. Radulescu, V. Pipich, C. Lang, Length-scale dependence of pH- and temperature-response of PDMAEMA-*b*-PHPMA block copolymer self-assemblies in aqueous solutions, *Polymer* 239 (2022) 124428. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124428>.
- [26] J. Xu, L. Pu, J. Ma, S.K. Kumar, H. Duan, Antibacterial properties of synthesized cyclic and linear cationic copolymers, *Polym. Chem.* 11(41) (2020) 6632-6639. <https://doi.org/10.1039/D0PY00755B>.
- [27] 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>.
- [28] 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>.
- [29] S.K.T. Seraglio, B. Silva, G. Bergamo, P. Brugnerotto, L.V. Gonzaga, R. Fett, A.C.O. Costa, An overview of physicochemical characteristics and health-promoting properties of honeydew honey, *Int. Food Res.* 119 (2019) 44-66. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.028>.
- [30] 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>.
- [31] 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>.
- [32] G.R. Jones, A. Anastasaki, R. Whitfield, N. Engelis, E. Liarou, D.M. Haddleton, Copper-mediated reversible deactivation radical polymerization in aqueous media, *Angew. Chem., Int. Ed.* 57(33) (2018) 10468-10482. <https://doi.org/10.1002/anie.201802091>.
- [33] I. Zaborniak, P. Chmielarz, Temporally controlled ultrasonication-mediated atom transfer radical polymerization in miniemulsion, *Macromol. Chem. Phys.* 220(17) (2019) 1900285. <https://doi.org/10.1002/macp.201900285>.
- [34] 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>.

- [35] P.A. Lovell, F.J. Schork, Fundamentals of emulsion polymerization, *Biomacromolecules* 21(11) (2020) 4396-4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>.
- [36] R.A. Olson, M.E. Lott, J.B. Garrison, C.L.G.I.V. Davidson, L. Trachsel, D.I. Pedro, W.G. Sawyer, B.S. Sumerlin, Inverse miniemulsion photoiniferter polymerization for the synthesis of ultrahigh molecular weight polymers, *Macromolecules* 55(19) (2022) 8451-8460. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01239>.
- [37] I.K. Hong, S.I. Kim, S.B. Lee, Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: Droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index, *J. Ind. Eng. Chem.* 67 (2018) 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.022>.
- [38] F. Seniha Güner, Y. Yağcı, A. Tuncer Erciyes, Polymers from triglyceride oils, *Prog. Polym. Sci.* 31(7) (2006) 633-670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>.
- [39] P. Severino, S.C. Pinho, E.B. Souto, M.H.A. Santana, Polymorphism, crystallinity and hydrophilic–lipophilic balance of stearic acid and stearic acid–capric/caprylic triglyceride matrices for production of stable nanoparticles, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 86(1) (2011) 125-130. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.029>.
- [40] A.I. Nechaev, N.S. Voronina, V.A. Valtsifer, V.N. Strelnikov, Stability of the dispersed system in inverse emulsion polymerization of ionic acrylate monomers, *Colloid Polym. Sci.* 299(7) (2021) 1127-1138. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04832-7>.
- [41] Z. Fu, M. Liu, J. Xu, Q. Wang, Z. Fan, Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems, *Fuel* 89(10) (2010) 2838-2843. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.031>.
- [42] K. Lamont, A.G. Marangoni, E. Pensini, ‘Emulsion locks’ for the containment of hydrocarbons during surfactant flushing, *J. Environ. Sci.* 90 (2020) 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.021>.
- [43] S.S. Davis, H.P. Round, T.S. Purewal, Ostwald ripening and the stability of emulsion systems: an explanation for the effect of an added third component, *J. Colloid Interface Sci.* 80(2) (1981) 508-511. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90210-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90210-1).
- [44] E. Beyzi, A. Gunes, S. Buyukkilic Beyzi, Y. Konca, Changes in fatty acid and mineral composition of rapeseed (*Brassica napus* ssp. *oleifera* L.) oil with seed sizes, *Ind. Crop. Prod.* 129 (2019) 10-14. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.064>.
- [45] M.R. Akkaya, Prediction of fatty acid composition of sunflower seeds by near-infrared reflectance spectroscopy, *J. Food Sci. Technol.* 55(6) (2018) 2318-2325. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3150-x>.

- [46] J. Bonilla, T. Poloni, P.J.A. Sobral, Active edible coatings with Boldo extract added and their application on nut products: reducing the oxidative rancidity rate, *Int. J. Food Sci. Technol.* 53(3) (2018) 700-708. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13645>.
- [47] P. Viola, M. Viola, Virgin olive oil as a fundamental nutritional component and skin protector, *Clin. Dermatol.* 27(2) (2009) 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2008.01.008>.
- [48] X. Chen, S. Sun, Color reversion of refined vegetable oils: A review, *Molecules* 28(13) (2023) 5177. <https://doi.org/10.3390/molecules28135177>.
- [49] M. Horn, K. Matyjaszewski, Solvent effects on the activation rate constant in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 46(9) (2013) 3350-3357. <https://doi.org/10.1021/ma400565k>.
- [50] M. Rolland, R. Whitfield, D. Messmer, K. Parkatzidis, N.P. Truong, A. Anastasaki, Effect of polymerization components on oxygen-tolerant photo-ATRP, *ACS Macro Letters* 8(12) (2019) 1546-1551. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00855>.
- [51] P. Krys, Y. Wang, K. Matyjaszewski, S. Harrisson, Radical generation and termination in SARA ATRP of methyl acrylate: effect of solvent, ligand, and chain length, *Macromolecules* 49(8) (2016) 2977-2984. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00345>.
- [52] G. Gazzola, A. Antonello, A.A. Isse, M. Fantin, Simple iron halides enable electrochemically mediated ATRP in nonpolar media, *ACS Macro Lett.* 12(12) (2023) 1602-1607. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.3c00570>.
- [53] X. Su, P.G. Jessop, M.F. Cunningham, ATRP catalyst removal and ligand recycling using CO₂-switchable materials, *Macromolecules* 51(20) (2018) 8156-8164. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01432>.
- [54] J. Zhang, G.B. White, M.D. Ryan, A.J. Hunt, M.J. Katz, Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a green alternative to *N,N*-Dimethylformamide (DMF) in MOF synthesis, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4(12) (2016) 7186-7192. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02115>.
- [55] J. Sherwood, M. De bruyn, A. Constantinou, L. Moity, C.R. McElroy, T.J. Farmer, T. Duncan, W. Raverty, A.J. Hunt, J.H. Clark, Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents, *Chem. Comm.* 50(68) (2014) 9650-9652. <https://doi.org/10.1039/C4CC04133J>.
- [56] C.M. Warne, S. Fadlallah, A.C. Whitwood, J. Sherwood, L.M.M. Mouterde, F. Allais, G.M. Guebitz, C.R. McElroy, A. Pellis, Levoglucosenone-derived synthesis of bio-based solvents and polyesters, *Green Chem. Lett. Rev.* 16(1) (2023) 2154573. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2154573>.

- [57] R.A. Milescu, A. Zhenova, M. Vastano, R. Gammons, S. Lin, C.H. Lau, J.H. Clark, C.R. McElroy, A. Pellis, Polymer chemistry applications of Cyrene and its derivative Cygnet 0.0 as safer replacements for polar aprotic solvents, *ChemSusChem* 14(16) (2021) 3367-3381. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101125>.
- [58] A. Alves Costa Pacheco, J. Sherwood, A. Zhenova, C.R. McElroy, A.J. Hunt, H.L. Parker, T.J. Farmer, A. Constantinou, M. De bruyn, A.C. Whitwood, W. Raverty, J.H. Clark, Intelligent approach to solvent substitution: The identification of a new class of levoglucosenone derivatives, *ChemSusChem* 9(24) (2016) 3503-3512. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600795>.
- [59] H.J. Salavagione, J. Sherwood, M. De bruyn, V.L. Budarin, G.J. Ellis, J.H. Clark, P.S. Shuttleworth, Identification of high performance solvents for the sustainable processing of graphene, *Green Chem.* 19(11) (2017) 2550-2560. <https://doi.org/10.1039/C7GC00112F>.
- [60] L. You, E.V. Anslyn, Secondary alcohol hemiacetal formation: An *in situ* carbonyl activation strategy, *Org. Lett.* 11(22) (2009) 5126-5129. <https://doi.org/10.1021/ol9020207>.
- [61] L.C. King, G.K. Ostrum, Selective bromination with copper(II) bromide, *J. Org. Chem.* 29(12) (1964) 3459-3461. <https://doi.org/10.1021/jo01035a003>.
- [62] 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>.
- [63] P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: Principles and practice, *Chem. Soc. Rev.* 39(1) (2010) 301-312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
- [64] R.A. Sheldon, The E factor at 30: A passion for pollution prevention, *Green Chem.* 25(5) (2023) 1704-1728. <https://doi.org/10.1039/D2GC04747K>.
- [65] R.A. Sheldon, The E factor 25 years on: The rise of green chemistry and sustainability, *Green Chem.* 19(1) (2017) 18-43. <https://doi.org/10.1039/C6GC02157C>.
- [66] T. Hudlicky, D. A. Frey, L. Koroniak, C. D. Claeboe, L. E. Brammer Jr, Toward a 'reagent-free' synthesis, *Green Chem.* 1(2) (1999) 57-59. <https://doi.org/10.1039/A901397K>.
- [67] P. Anastas, J. Zimmerman, Peer reviewed: Design through the 12 principles of green engineering, *Environ. Sci. Technol.* 37(5) (2003) 94A-101A. <https://doi.org/10.1021/es032373g>.
- [68] N.J. Treat, H. Sprafke, J.W. Kramer, P.G. Clark, B.E. Barton, J. Read de Alaniz, B.P. Fors, C.J. Hawker, Metal-free atom transfer radical polymerization, *Journal of the American Chemical Society* 136(45) (2014) 16096-16101.

- [69] E.H. Discekici, A. Anastasaki, J. Read de Alaniz, C.J. Hawker, Evolution and future directions of metal-free atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 51(19) (2018) 7421-7434. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01401>.
- [70] A. Bhattacharjee, M. Sneha, L. Lewis-Borrell, G. Amoruso, T.A. Oliver, J. Tyler, I.P. Clark, A.J. Orr-Ewing, Singlet and triplet contributions to the excited-state activities of dihydrophenazine, phenoxazine, and phenothiazine organocatalysts used in atom transfer radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 143(9) (2021) 3613-3627. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c00279>.
- [71] J.L. Lilly, A. Gottipati, C.F. Cahall, M. Agoub, B.J. Berron, Comparison of eosin and fluorescein conjugates for the photoinitiation of cell-compatible polymer coatings, *PloS one* 13(1) (2018) e0190880. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190880>.
- [72] 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>.
- [73] A.M. Anderson, M.S. Mitchell, R.S. Mohan, Isolation of curcumin from turmeric, *J. Chem. Educ.* 77(3) (2000) 359. <https://doi.org/10.1021/ed077p359>.
- [74] K. Kuperkar, D. Patel, L.I. Atanase, P. Bahadur, Amphiphilic block copolymers: Their structures, and self-assembly to polymeric micelles and polymersomes as drug delivery vehicles, *Polymers* 14(21) (2022) 4702. <https://doi.org/10.3390/polym14214702>.
- [75] T. Yoshitomi, D. Miyamoto, Y. Nagasaki, Design of core-shell-type nanoparticles carrying stable radicals in the core, *Biomacromolecules* 10(3) (2009) 596-601. <https://doi.org/10.1021/bm801278n>.
- [76] I. Sadowska-Bartosz, G. Bartosz, Redox nanoparticles: Synthesis, properties and perspectives of use for treatment of neurodegenerative diseases, *J. Nanobiotechnol.* 16(1) (2018) 87. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0412-8>.
- [77] G. Leyva-Gómez, H. Cortés, J.J. Magaña, N. Leyva-García, D. Quintanar-Guerrero, B. Florán, Nanoparticle technology for treatment of Parkinson's disease: The role of surface phenomena in reaching the brain, *Drug Discov. Today* 20(7) (2015) 824-837. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2015.02.009>.
- [78] A.E. Dikalova, I.A. Kirilyuk, S.I. Dikalov, Antihypertensive effect of mitochondria-targeted proxyl nitroxides, *Redox Biol.* 4 (2015) 355-362. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2014.12.012>.
- [79] R. Radi, Peroxynitrite, a stealthy biological oxidant, *J. Biol. Chem.* 288(37) (2013) 26464-26472. <https://doi.org/10.1074/jbc.R113.472936>.

- [80] Q. Wang, J. Zhang, A. Wang, Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit/sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium, *Carbohydr. Polym.* 78(4) (2009) 731-737. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.06.010>.
- [81] M. Xu, J. Zhu, F. Wang, Y. Xiong, Y. Wu, Q. Wang, J. Weng, Z. Zhang, W. Chen, S. Liu, Improved *in vitro* and *in vivo* biocompatibility of graphene oxide through surface modification: Poly(acrylic acid)-functionalization is superior to PEGylation, *ACS Nano* 10(3) (2016) 3267-3281. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b00539>.
- [82] Z. Zhou, F. Guo, N. Wang, M. Meng, G. Li, Dual pH-sensitive supramolecular micelles from star-shaped PDMAEMA based on β -cyclodextrin for drug release, *Int. J. Biol. Macromol.* 116 (2018) 911-919. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.092>.
- [83] H. Zou, W. Yuan, CO₂- and thermo-responsive vesicles: From expansion–contraction transformation to vesicles-micelles transition, *Polym. Chem.* 6(13) (2015) 2457-2465. <https://doi.org/10.1039/C5PY00024F>.
- [84] W. Wu, Z. Lin, Y. Liu, X. Xu, C. Ding, J. Li, Thermoresponsive hydrogels based on a phosphorylated star-shaped copolymer: mimicking the extracellular matrix for in situ bone repair, *J. Mater. Chem. B* 5(3) (2017) 428-434. <https://doi.org/10.1039/C6TB02657E>.
- [85] Y.S. Vysochinskaya, A.A. Anisimov, A.S. Peregudov, A.S. Dubovik, V.N. Orlov, Y.N. Malakhova, A.A. Stupnikov, M.I. Buzin, G.G. Nikiforova, V.G. Vasil'ev, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov, Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 57(11) (2019) 1233-1246. <https://doi.org/10.1002/pola.29380>.
- [86] Z. Luo, L. Wang, J. Pei, P. Yu, B. Xia, A novel star-shaped copolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluids, *J. Petrol. Sci. Eng.* 168 (2018) 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.003>.
- [87] Y. Zhang, J. Yan, A. Avellan, X. Gao, K. Matyjaszewski, R.D. Tilton, G.V. Lowry, Temperature- and pH-responsive star polymers as nanocarriers with potential for in vivo agrochemical delivery, *ACS Nano* 14(9) (2020) 10954-10965. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c03140>.
- [88] M. Najafi, E. Noroozi, A. Javadi, R. Badalzadeh, Anti-arrhythmogenic and anti-inflammatory effects of troxerutin in ischemia/reperfusion injury of diabetic myocardium, *Biomed. Pharmacother.* 102 (2018) 385-391. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.03.047>.

- [89] J.-F. Lutz, Ö. Akdemir, A. Hoth, Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: Is the age of poly(NIPAM) over?, *J. Am. Chem. Soc.* 128(40) (2006) 13046-13047. <https://doi.org/10.1021/ja065324n>.
- [90] Q. Li, A.P. Constantinou, T.K. Georgiou, A library of thermoresponsive PEG-based methacrylate homopolymers: How do the molar mass and number of ethylene glycol groups affect the cloud point?, *J. Polym. Sci.* 59(3) (2021) 230-239. <https://doi.org/10.1002/pol.20200720>.
- [91] R. Hoogenboom, Hard autonomous self-healing supramolecular materials - A contradiction in terms?, *Angew. Chem., Int. Ed.* 51(48) (2012) 11942-11944. <https://doi.org/10.1002/anie.201205226>.
- [92] J. Yan, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, Brush-modified materials: Control of molecular architecture, assembly behavior, properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 100 (2020) 101180. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101180>.
- [93] Z. Wang, J. Yan, T. Liu, Q. Wei, S. Li, M. Olszewski, J. Wu, J. Sobieski, M. Fantin, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, Control of dispersity and grafting density of particle brushes by variation of ATRP catalyst concentration, *ACS Macro Lett.* 8(7) (2019) 859-864. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00405>.
- [94] Z. Wang, J. Lee, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yan, Y. Lin, S. Li, T. Liu, M. Olszewski, J. Pietrasik, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, Tunable assembly of block copolymer tethered particle brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *ACS Macro Lett.* 9(6) (2020) 806-812. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00158>.
- [95] S. Li, T. Liu, J. Yan, J. Flum, H. Wang, F. Lorandi, Z. Wang, L. Fu, L. Hu, Y. Zhao, R. Yuan, M. Sun, J.F. Whitacre, K. Matyjaszewski, Grafting polymer from oxygen-vacancy-rich nanoparticles to enable protective layers for stable lithium metal anode, *Nano Energy* 76 (2020) 105046. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105046>.
- [96] M.S. Yavuz, Y. Cheng, J. Chen, C.M. Cobley, Q. Zhang, M. Rycenga, J. Xie, C. Kim, K.H. Song, A.G. Schwartz, L.V. Wang, Y. Xia, Gold nanocages covered by smart polymers for controlled release with near-infrared light, *Nat. Mater.* 8(12) (2009) 935-939. <https://doi.org/10.1038/nmat2564>.
- [97] P. Tao, Y. Li, R.W. Siegel, L.S. Schadler, Transparent luminescent silicone nanocomposites filled with bimodal PDMS-brush-grafted CdSe quantum dots, *J. Mater. Chem. C* 1(1) (2013) 86-94. <https://doi.org/10.1039/C2TC00057A>.

- [98] R.A.E. Wright, K. Wang, J. Qu, B. Zhao, Oil-soluble polymer brush grafted nanoparticles as effective lubricant additives for friction and wear reduction, *Angew. Chem., Int. Ed.* 55(30) (2016) 8656-8660. <https://doi.org/10.1002/anie.201603663>.
- [99] C.-H. Cheng, S. Masuda, S. Nozaki, C. Nagano, T. Hirai, K. Kojio, A. Takahara, Fabrication and deformation of mechanochromic nanocomposite elastomers based on rubbery and glassy block copolymer-grafted silica nanoparticles, *Macromolecules* 53(11) (2020) 4541-4551. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02031>.
- [100] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 38(6) (2005) 2137-2142. <https://doi.org/10.1021/ma048011q>.
- [101] J. Pietrasik, C.M. Hui, W. Chaladaj, H. Dong, J. Choi, J. Jurczak, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, Silica-polymethacrylate hybrid particles synthesized using high-pressure atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* 32(3) (2011) 295-301. <https://doi.org/10.1002/marc.201000531>.
- [102] M. Fantin, P. Chmielarz, Y. Wang, F. Lorandi, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, Harnessing the interaction between surfactant and hydrophilic catalyst to control *e*ATRP in miniemulsion, *Macromolecules* 50(9) (2017) 3726-3732. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00530>.
- [103] Y. Wang, F. Lorandi, M. Fantin, P. Chmielarz, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, Miniemulsion ARGET ATRP via interfacial and ion-pair catalysis: From ppm to ppb of residual copper, *Macromolecules* 50(21) (2017) 8417-8425. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01730>.
- [104] Q. Fu, Y. Chen, M. Sorieul, Wood-based flexible electronics, *ACS Nano* 14(3) (2020) 3528-3538. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09817>.
- [105] 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>.
- [106] 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>.
- [107] 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>.
- [108] 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>.
- [109] M.H. Ramage, H. Burridge, 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>.
- [110] B. Goodell, J.E. Winandy, J.J. Morrell, Fungal degradation of wood: Emerging data, new insights and changing perceptions, *Coatings*, 2020, p. 1210.
- [111] 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>.
- [112] 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>.
- [113] 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.
- [114] 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>.
- [115] 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>.
- [116] 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>.
- [117] 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>.

- [118] 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>.
- [119] P. Chmielarz, P. Krys, 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>.
- [120] 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>.
- [121] 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>.
- [122] 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>.
- [123] 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>.
- [124] M. Sroka, I. Zaborniak, P. Chmielarz, J. Bała, K. Wolski, E. Ciszkowicz, K. Awsiuk, J. Raczkowska, 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>.
- [125] 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>.
- [126] 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>.
- [127] K. Awsiuk, Y. Stetsyshyn, J. Raczkowska, O. Lishchynskyi, 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>.

[128] 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>.

[129] X. Gao, J. Zhao, L. Fei, X. Ma, J. Liu, D. Zhao, Effects of sodium chloride on mechanical properties in amorphous polymers of waterlogged archaeological wood: Insights from molecular dynamics simulations, *J. Cult. Herit.* 66 (2024) 444-454. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2024.01.001>.

[130] K.A. Athanasiou, G.G. Niederauer, C.M. Agrawal, Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/ polyglycolic acid copolymers, *Biomaterials* 17(2) (1996) 93-102. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85754-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85754-1).

[131] V. DeStefano, S. Khan, A. Tabada, Applications of PLA in modern medicine, *Eng. Regen.* 1 (2020) 76-87. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.08.002>.

[132] P.U. Rokkanen, O. Böstman, E. Hirvensalo, E.A. Mäkelä, E.K. Partio, H. Pätäälä, S. Vainionpää, V. Kimmo, P. Törmälä, Bioabsorbable fixation in orthopaedic surgery and traumatology, *Biomaterials* 21(24) (2000) 2607-2613. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00128-9).

[133] F.J. Xu, Z.H. Wang, W.T. Yang, Surface functionalization of polycaprolactone films via surface-initiated atom transfer radical polymerization for covalently coupling cell-adhesive biomolecules, *Biomaterials* 31(12) (2010) 3139-3147. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.032>.

[134] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, A. Hochół, P. Chmielarz, M. Wytrwal, K. Wolski, K. Spilarewicz, K. Awsiuk, J. Raczkowska, Sequential SI-ATRP in μL -scale for surface nanoengineering: A new concept for designing polyelectrolyte nanolayers formed by complex architecture polymers, *Eur. Polym. J.* 194 (2023) 112142. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112142>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

a) Prace badawcze w okresie przed uzyskaniem stopnia doktora

07.05.2019 r. – Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Krzysztofa
07.08.2019 r. Matyjaszewskiego na Wydziale Chemicznym Carnegie Mellon University, Pittsburgh (USA). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 31.05.2019 r., pt. „*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”.

Efekt odbycia stażu naukowego:

- publikacja: Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Krzysztof Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 2019, 120, 109253. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109253;
- publikacja: Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2020, 221, 1900496. DOI: 10.1002/macp.201900496;
- publikacja: Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Michael R. Martinez, Karol Wolski, Zongyu Wang, Krzysztof Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 2020, 126, 109566. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109566;
- publikacja [H14]: Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Karol Wolski, Gabriela Grześ, Zongyu Wang, Anna Górka, Kinga Pielichowska, Krzysztof Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 2022, 64, 110972(1-10). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110972;
- publikacja [H11]: Rongguan Yin, Paweł Chmielarz, Izabela Zaborniak, Yuqi Zhao, Grzegorz Szczepaniak, Zongyu Wang, Tong Liu, Yi Wang, Mingkang Sun, Hanshu Wu, Jirameth Tarnsangpradit, Michael R. Bockstaller, Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecules* 2022, 55, 6332–6340. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01114;

- publikacja [H7]: Izabela Zaborniak, Martyna Korbecka, Zuzanna Michno, Paweł Chmielarz, Krzysztof Matyjaszewski, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023, 11, 17440-17450. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c05421.
- 18.02.2019 r. – Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Patricka Billera na Wydziale
24.02.2019 r. Inżynierii Aarhus University, Aarhus (Dania). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 19.02.2019 r., pt. „*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”.
- Efekt odbycia stażu naukowego:
- publikacja [H18]: Izabela Zaborniak, Angelika Macior, Paweł Chmielarz, Marleny Caceres Najarro, Joseph Iruthayaraj, *Polymer* 2021, 219, 123537(1-11). DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123537;
 - opieka naukowa oraz koordynowanie prac laboratoryjnych dr Marleny Caceres Najarro, która odbyła staż naukowy w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza w terminie 13-19.04.2019 r. w tematyce funkcjonalizacji ligniny technikami ATRP.
- 23.11.2018 r. – Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Maurizio Benagli
01.12.2018 r. na Wydziale Chemicznym University of Milan, Mediolan (Włochy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 27.11.2018 r., pt. „*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”.
- 11.11.2018 r. – Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Helmuta Cölfena
13.11.2018 r. na Wydziale Chemicznym University of Konstanz, Konstancja (Niemcy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 12.11.2018 r., pt. „*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”.

22.10.2018 r. – Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Armando Gennaro
23.11.2018 r. na Wydziale Nauk Chemicznych University of Padova, Padwa (Włochy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 25.10.2018 r., pt. „*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”.

Efekt odbycia stażu naukowego:

- publikacja: Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Karol Wolski, Gabriela Grześ, Abdirisak A. Isse, Armando Gennaro, Szczepan Zapotoczny, Andrzej Sobkowiak, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2019, 220, 1900073. DOI: 10.1002/macp.201900073.

b) Pozostałe prace badawcze w okresie po uzyskaniu stopnia doktora

08-15.05.2023 r. Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Francesco Secci i Dr Annalisy Chiapone na Wydziale Nauk Chemicznych i Geologicznych University of Cagliari, Cagliari (Włochy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 11.05.2023 r., pt. „*Synthesis of troxerutin-inspired brush-shaped polymers through ATRP methods with diminished catalyst concentration*”.

Efekt odbycia stażu naukowego:

- nawiązanie współpracy z kolejną grupą badawczą kierowaną przez Prof. Carlo Maria Carbonaro na Wydziale Fizyki University of Cagliari, która zajmuje się analizą właściwości optycznych i fotoluminescencyjnych różnorodnych materiałów, w tym kropek kwantowych. W ramach nawiązanej współpracy planowany jest 3-miesięczny staż doktorantki, której jestem promotorem pomocniczym (Pani mgr inż. Katarzyny Kisiel) w ramach projektu PRELUDIUM BIS 5 NAWA (nr umowy: UMO-2023/50/O/ST5/00104, tytuł: „*Węglowe kropki kwantowe w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych z zastosowaniem technik fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu*”, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Paweł

Chmielarz). Tematyką stażu będzie charakterystyka sfunkcjonalizowanych węglowych kropek kwantowych.

17-21.07.2022 r. Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Orietty Monticelli na Wydziale Chemii i Chemii Przemysłowej University of Genoa, Genua, (Włochy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 19.07.2022 r., pt. „*Naturally-derived compounds in Reversible-Deactivation Radical Polymerization*”.

Efekt odbycia stażu naukowego:

- Publikacja [H3]: Giacomo Damonte, Izabela Zaborniak, Małgorzata Klamut, Donatella Di Lisa, Laura Pastorino, Kamil Awsiuk, Karol Wolski, Paweł Chmielarz, Orietta Monticelli, *International Journal of Biological Macromolecules* 2024, 273, 132768(1-12). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.132768;
- opieka naukowa oraz koordynowanie prac laboratoryjnych dr Giacomo Damonte, który odbył staż naukowy w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza w terminie 02.10-20.12.2023 r. w tematyce funkcjonalizacji poli(kwasu mlekowego) (PLA) technikami ATRP;
- nawiązanie współpracy z kolejną grupą badawczą kierowaną przez dr Alessandro Pellis na Wydziale Chemii i Chemii Przemysłowej University of Genoa, która zajmuje się chemoenzymatyczną syntezą funkcjonalnych biopolimerów, jak również rozpuszczalników przetwarzając biomasę. Efektem współpracy jest niżej wskazany artykuł naukowy, jak również prowadzę intensywne badania nad możliwością polimeryzacji oligomerów kwasu itakonowego, dostarczonych przez grupę badawczą dr Alessandro Pellis.
- publikacja [H5]: Izabela Zaborniak, Małgorzata Klamut, Cicely M. Warne, Katarzyna Kisiel, Martyna Niemiec, Paweł Błoniarz, Alessandro Pellis, Krzysztof Matyjaszewski, Paweł Chmielarz, *ACS Sustainable*

Chemistry & Engineering 2024, 12, 4933–4945. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c07993;

- Nawiązanie współpracy z dr Arkadiuszem Zych zatrudnionego wówczas w Istituto Italiano di Tecnologia w dziale "Smart Materials" (aktualnie: Postdoc w Biopolymers and bio-sourced polymers team, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, University of Bordeaux), który zajmuje się syntezą estrów diboranowych do syntezy witrymerów. Aktualnie prowadzę intensywne badania nad możliwością zastosowania estrów diboranowych dostarczonych przez dr Arkadiusza Zych w syntezie witrymerów techniką ATRP oraz w tym temacie koordynuję pracę doktorantki, której jestem promotorem pomocniczym – mgr inż. Katarzyny Kisiel.

22-29.06.2022 r.

Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Abdirisaka Ahmeda Isse na Wydziale Nauk Chemicznych University of Padova, Padwa (Włochy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 23.06.2022 r., pt. „*Naturally-derived compounds in Reversible-Deactivation Radical Polymerization*”.

Efekt odbycia stażu naukowego:

- nawiązanie współpracy w tematyce badań elektrochemicznych układów katalitycznych w ATRP, w której doktorantka, której byłam promotorem pomocniczym – dr inż. Angelika Macior (data uzyskania stopnia doktora: 19.06.2024 r.), odbyła miesięczny staż naukowy w terminie 20.05-18.06.2022 r. w ramach programu PROM 2029 finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA);
- aktualnie prowadzę intensywne badania nad możliwością zastosowania pochodnych antrachinonów (purpuryny) w roli fotokatalizatora w technice ATRP bez metalicznego kompleksu katalitycznego – grupa badawcza kierowana przez prof. Abdirisaka Ahmeda Isse wykonuje szczegółową analizę

elektrochemiczną wskazanego układu katalitycznego, oraz w tym temacie koordynuję pracę doktorantki, której jestem promotorem pomocniczym – mgr inż. Małgorzata Klamut (przed zmianą stanu cywilnego: Sroka).

03-08.05.2022 r. Staż naukowy w grupie badawczej Prof. Nicolò Mauro na Wydziale Nauk Biologicznych, Chemicznych i Farmaceutycznych University of Palermo, Palermo (Włochy). Wygłoszenie seminarium naukowego na zaproszenie dnia 05.05.2022 r., pt. „*Naturally-derived compounds in Reversible-Deactivation Radical Polymerization*”.

Efekt odbycia stażu naukowego:

- Nawiązanie współpracy w tematyce syntezy i charakterystyki węglowych kropek kwantowych, która jest kontynuowana w ramach projektu PRELUDIUM BIS 5 NAWA (nr umowy: UMO-2023/50/O/ST5/00104, tytuł: „*Węglowe kropki kwantowe w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych z zastosowaniem technik fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu*” ,kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz). W ramach ww. projektu koordynuję prace doktorantki, której jestem promotorem pomocniczym – mgr inż. Katarzyny Kisiel, we wskazanej wyżej tematyce.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę**I. Informacja o wykładach i seminariach naukowych, wygłoszonych na uczelniach lub w instytutach naukowych innych niż jednostka zatrudniająca wnioskodawcę***a) przed uzyskaniem tytułu doktora*

- 31.05.2019 r. Seminarium naukowe na Wydziale Chemicznym Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA
„*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”
(wykład na zaproszenie)
- 19.02.2019 r. Seminarium naukowe na Wydziale Inżynierii Aarhus University, Aarhus, Dania
„*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”
(wykład na zaproszenie)
- 27.11.2018 r. Seminarium naukowe na Wydziale Chemicznym University of Milan, Mediolan, Włochy
„*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”
(wykład na zaproszenie)
- 12.11.2018 r. Seminarium naukowe na Wydziale Chemicznym University of Konstanz, Konstancja, Niemcy
„*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”
(wykład na zaproszenie)
- 25.10.2018 r. Seminarium naukowe na Wydziale Nauk Chemicznych University of Padova, Padwa, Włochy
„*Synthesis of naturally-derived macromolecules through RDRP methods*”
(wykład na zaproszenie)

b) po uzyskaniu tytułu doktora

- 11.05.2023 r. Seminarium naukowe na Wydziale Nauk Chemicznych i Geologicznych University of Cagliari, Cagliari, Włochy

- „*Synthesis of troxerutin-inspired brush-shaped polymers through ATRP methods with diminished catalyst concentration*”
(wykład na zaproszenie)
- 19.07.2022 r. Seminarium naukowe na Wydziale Chemii i Chemii Przemysłowej University of Genoa, Genua, Włochy
„*Naturally-derived compounds in Reversible-Deactivation Radical Polymerization*”
(wykład na zaproszenie)
- 23.06.2022 r. Seminarium naukowe na Wydziale Nauk Chemicznych University of Padova, Padwa, Włochy
„*Naturally-derived compounds in Reversible-Deactivation Radical Polymerization*”
(wykład na zaproszenie)
- 05.05.2022 r. Seminarium naukowe na Wydziale Nauk Biologicznych, Chemicznych i Farmaceutycznych University of Palermo, Palermo, Włochy
„*Naturally-derived compounds in Reversible-Deactivation Radical Polymerization*”
(wykład na zaproszenie)

II. Informacja o przeprowadzonych zajęciach dydaktycznych w ramach kształcenia studentów na uczelniach wyższych

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

Prowadzenie zajęć laboratoryjnych z modułu:

- Chemia fizyczna – dla studentów II roku studiów I-go stopnia na kierunkach Technologia chemiczna, Inżynieria chemiczna i procesowa, Biotechnologia, rok akademicki: 2017/18, 2018/19, 2019/20 (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)
- Chemia materiałów – dla studentów I roku studiów I-go stopnia na kierunkach Inżynieria materiałowa, rok akademicki: 2018/19 (Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej)

b) po uzyskaniu tytułu doktora

Prowadzenie wykładów z modułu:

- Chemia fizyczna – dla studentów II roku studiów I-go stopnia na kierunku Inżynieria farmaceutyczna, rok akademicki: 2022/23 (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)
- Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa w projektowaniu leków – dla studentów I roku studiów II-go stopnia na kierunku Inżynieria farmaceutyczna, rok akademicki: 2024/25 (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej).

Prowadzenie ćwiczeń rachunkowych z modułu:

- Chemia – dla studentów I roku studiów I-go stopnia na kierunkach Inżynieria materiałowa, rok akademicki: 2021/22 (Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej)

Prowadzenie zajęć laboratoryjnych z modułu:

- Chemia fizyczna – dla studentów II roku studiów I-go stopnia na kierunkach Technologia chemiczna, Inżynieria chemiczna i procesowa, Biotechnologia oraz Inżynieria farmaceutyczna, rok akademicki: 2020/21, 2021/22, 2022/23, 2023/24 oraz 2024/25 (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)
- Chemia materiałów – dla studentów I roku studiów I-go stopnia na kierunkach Inżynieria materiałowa, rok akademicki: 2020/21 (Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej)
- Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa w projektowaniu leków – dla studentów I roku studiów II-go stopnia na kierunku Inżynieria farmaceutyczna, rok akademicki: 2024/25 (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej).

Opracowanie materiałów dydaktycznych (treści wykładów, ćwiczeń i zajęć laboratoryjnych) dla następujących modułów: Chemia fizyczna, Chemia materiałów i Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa w projektowaniu leków dla wszystkich wymienionych powyżej kierunków studiów.

III. Informacja o sprawowaniu opieki nad studentami ubiegającymi się o nadanie tytułu zawodowego inżyniera oraz magistra

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

W roli koordynatora prac laboratoryjnych i redagowania pracy dyplomowej, których promotorem był prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz:

- 1) Paulina Mądro w roku akademickim 2020/2021 – praca inżynierska pt. „Synteza szczotek polimerowych w oparciu o struktury pochodzenia naturalnego metodami RDRP ze zredukowaną ilością katalizatora”
- 2) Anna Duliban w roku akademickim 2020/2021 – praca inżynierska pt. „Synteza biomimetycznych nanokontenerów z systemem przeciwporostowych makrocząsteczek”
- 3) Patrycja Brandys w roku akademickim 2020/2021 – praca inżynierska pt. „Synteza samonaprawiających się powłok szczotek polimerowych”
- 4) Joanna Bałbustyn w roku akademickim 2020/2021 – praca inżynierska pt. „Synteza polimerów przeciwbakteryjnych w atmosferze powietrza”
- 5) Patrycja Maćkowicz w roku akademickim 2020/2021 – praca inżynierska pt. „Modyfikacja powierzchni prekursora implantu kostnego metodą powierzchniowo inicjowanej ATRP”
- 6) Przemysław Kuc w roku akademickim 2020/2021 – praca inżynierska pt. „Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją w układach dyspersyjnych”
- 7) Wiktoria Druźbicka w roku akademickim 2019/2020 – praca magisterska pt. „Zastosowanie polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją w syntezie związków wielkocząsteczkowych”
- 8) Martyna Hnat w roku akademickim 2019/2020 – praca magisterska pt. „Zastosowanie makroinicjatorów ATRP o rdzeniu pochodzenia naturalnego w syntezie polimerów gwiaździstych”
- 9) Dominik Borowiec w roku akademickim 2019/2020 – praca inżynierska pt. „Elektroliza preparatywna w syntezie makrocząsteczek pochodzenia naturalnego”
- 10) Kamil Czerwiński w roku akademickim 2019/2020 – praca inżynierska pt. „Synteza związków wielkocząsteczkowych pochodzenia naturalnego techniką „core-first”

- 11) Martyna Hnat w roku akademickim 2018/2019 – praca inżynierska pt. „Zastosowanie polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją w syntezie polimerów pochodzenia naturalnego”
- 12) Anna Pado w roku akademickim 2018/2019 – praca inżynierska pt. „Zastosowanie elektrolizy preparatywnej w syntezie polimerów szczepionych”
- 13) Sylwia Lepianka w roku akademickim 2018/2019 – praca inżynierska pt. „Zastosowanie polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją w syntezie polimerów gwiaździstych techniką „core-first”
- 14) Piotr Kiełek w roku akademickim 2018/2019 – praca inżynierska pt. „Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, w której aktywatory regenerowane są przez przeniesienie elektronu i aktywację pomoc-niczą”
- 15) Patrycja Zimoch w roku akademickim 2018/2019 – praca inżynierska pt. „Zastosowanie elektrolizy preparatywnej w syntezie makrocząsteczek pochodzenia naturalnego”
- 16) Agnieszka Uliasz w roku akademickim 2017/2018 – praca magisterska pt. „Otrzymywanie wielofunkcyjnych makroinicjatorów i ich wykorzystanie w syntezie niesymetrycznych polimerów gwiaździstych”
- 17) Judyta Lubera w roku akademickim 2017/2018 – praca magisterska pt. „Zastosowanie elektrolizy preparatywnej w syntezie makrocząsteczek o nieliniowej topologii”
- 18) Joanna Kuś w roku akademickim 2017/2018 – praca magisterska pt. „Zastosowanie makroinicjatorów ATRP w syntezie polimerów gwiaździstych”

a) po uzyskaniu tytułu doktora

W roli Promotora pracy dyplomowej/projektu inżynierskiego:

- 1) Michał Sroka** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Funkcjonalizacja bawełny termoczułymi szczotkami polimerowymi o kontrolowanej strukturze do zastosowań jako innowacyjne opatrunki”
- 2) Weronika Zuba** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Pochodne terfenyli jako efektywne fotokatalizatory w syntezie polimerów do zastosowań w medycynie”

** w trakcie realizacji

- 3) Klaudia Ożóg** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Odwracalnie termoutwardzalne materiały polimerowe jako funkcjonalne powłoki do zastosowań medycznych”
- 4) Daria Turczyn** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Synteza szczotek polimerowych z powierzchni szkła do zastosowań jako podłoża do ukierunkowanego wzrostu komórek”
- 5) Patrycja Cioch** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Zastosowanie cukrów redukujących w postaci miodu jako czynniki redukujące w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatorów poprzez przeniesienie elektronu”
- 6) Natalia Tomasik** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Zastosowanie ekologicznych substytutów rozpuszczalników organicznych w syntezie polimerów technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”
- 7) Martyna Guzik** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Funkcjonalizacja bawełny w celu syntezy termoczułych materiałów włókienniczych”
- 8) Dominik Jaworski** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Pochodne antrachinonów jako naturalne fotokatalizatory w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu bez metalu”
- 9) Beata Szczęsny** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu w skali mikrolitrowej do syntezy biokompatybilnych materiałów polimerowych”
- 10) Michał Sroka w roku akademickim 2023/24 – projekt inżynierski pt. „Synteza polimerów rozgałęzionych o rdzeniu flawonoidów oraz ich pochodnych do zastosowań w medycynie”
- 11) Weronika Zuba w roku akademickim 2023/24 – projekt inżynierski pt. „Synteza makrocząsteczek do zastosowań w systemach modyfikowanego uwalniania substancji farmakologicznie czynnych”
- 12) Klaudia Ożóg w roku akademickim 2023/24 – projekt inżynierski pt. „Synteza amfifilowych kopolimerów blokowych formujących się w układy micelarne o potencjalnym zastosowaniu w farmacji”
- 13) Zuzanna Michno w roku akademickim 2022/23 – praca magisterska pt. „Synteza polimerów do zastosowań w farmakologii technikami kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej sterowanej czynnikami zewnętrznymi”

- 14) Patrycja Brandys w roku akademickim 2021/22 – praca magisterska pt. „Barwniki pochodzenia naturalnego jako fotokatalizatory w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej inicjowanej światłem widzialnym”

W roli koordynatora prac laboratoryjnych i redagowania pracy dyplomowej, których promotorem był/jest prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz:

- 1) Wiktoria Bujdasz** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Węglowe kropki kwantowe jako siła napędowa polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu bez katalizatora metalicznego”
- 2) Natalia Rarus** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Pochodne fenotiazyn do fotopolimeryzacji kontrolowanej światłem widzialnym w syntezie polimerów do zastosowań w farmacji”
- 3) Kamil Wilk** w roku akademickim 2024/25 – praca magisterska pt. „Analiza mechanizmu fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) kontrolowanej witaminą B₂”
- 4) Wiktoria Głogowska** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Węglowe kropki kwantowe w roli fotokatalizatorów w fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”
- 5) Jakub Wietecha** w roku akademickim 2024/25 – projekt inżynierski pt. „Synteza antybakteryjnych szczotek polimerowych z powierzchni szkła do zastosowań biomedycznych”
- 6) Adam Dorecki w roku akademickim 2023/2024 – praca magisterska pt. „Szczepienie inteligentnych materiałów polimerowych z powierzchni szkła”
- 7) Katarzyna Kisiel w roku akademickim 2023/2024 – praca magisterska pt. „Zastosowanie ekologicznych substytutów toksycznych polarnych rozpuszczalników aprotycznych w syntezie precyzyjnie zdefiniowanych polimerów o zróżnicowanej strukturze i topologii”
- 8) Kamil Wilk w roku akademickim 2023/2024 – projekt inżynierski pt. „Modyfikacja surowców włókienniczych w celu uzyskania innowacyjnych materiałów opatrunkowych”

** w trakcie realizacji

- 9) Natalia Rarus w roku akademickim 2023/2024 – projekt inżynierski pt. „Witaminy nie tylko jako suplementy diety – zastosowanie dwuskładnikowego układu fotokatalitycznego w fotoindukowanej ATRP (metal-free ATRP)”
- 10) Wiktoria Gładysz w roku akademickim 2023/2024 – projekt inżynierski pt. „Ekstrakt z cytryny jako źródło antyoksydantów do zastosowań w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”
- 11) Natalia Krawczyk w roku akademickim 2022/2023 – praca magisterska pt. „Otrzymywanie innowacyjnych materiałów hybrydowych typu drewno-polimer metodą powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”
- 12) Manuela Niziołek w roku akademickim 2022/2023 – praca magisterska pt. „Zastosowanie antyoksydantów pochodzenia naturalnego w syntezie związków wielkocząsteczkowych”
- 13) Martyna Niemiec w roku akademickim 2022/2023 – praca magisterska pt. „Układy rozgałęzione o rdzeniu biokompatybilnych związków chemicznych do efektywnego uwalniania substancji aktywnych”
- 14) Martyna Korbecka w roku akademickim 2022/2023 – praca magisterska pt. „Fotoindukowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu katalizowana barwnikami naturalnego pochodzenia”
- 15) Kinga Majewska w roku akademickim 2022/2023 – praca magisterska pt. „Substancje farmakologicznie czynne jako fotokatalizatory w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu fotoindukowanej światłem widzialnym”
- 16) Patrycja Kata w roku akademickim 2022/2023 – projekt inżynierski pt. „Kurkumina: Od przyprawy kuchennej do chemii polimerów”
- 17) Katarzyna Barnuś w roku akademickim 2022/2023 – projekt inżynierski pt. „Zastosowanie witaminy B₂ w syntezie inteligentnych systemów dostarczania leków za pomocą polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją”
- 18) Milena Kwiecińska w roku akademickim 2022/2023 – projekt inżynierski pt. „Zastosowanie układów dyspersyjnych w syntezie inteligentnych materiałów polimerowych”
- 19) Katarzyna Kisiel w roku akademickim 2022/2023 – projekt inżynierski pt. „Syntezy związków wielkocząsteczkowych szczepionych z elementów budulcowych ściany komórkowej drewna”
- 20) Karolina Koczeń w roku akademickim 2022/2023 – projekt inżynierski pt. „Polimery przewodzące szczepione z powierzchni drewna”

- 21) Patrycja Maćkiewicz w roku akademickim 2021/2022 – praca magisterska pt. „Modyfikacja substancji o działaniu farmakologicznym technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”
 - 22) Małgorzata Sroka w roku akademickim 2021/2022 – praca magisterska pt. „Zastosowanie struktur pochodzenia naturalnego w roli fotokatalizatorów polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją ”
 - 23) Joanna Bałbustyn w roku akademickim 2021/2022 – praca magisterska pt. „Synteza „inteligentnych” materiałów polimerowych do kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych”
 - 24) Kinga Majewska w roku akademickim 2021/2022 – praca inżynierska pt. „Fotoinicjatory pochodzenia naturalnego w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu bez metalu (metal-free ATRP)”
 - 25) Martyna Niemiec w roku akademickim 2021/2022 – praca inżynierska pt. „Modyfikacja składników budulcowych ściany komórkowej drewna technikami polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją”
 - 26) Natalia Krawczyk w roku akademickim 2021/2022 – praca inżynierska pt. „Termoczule szczotki polimerowe o rdzeniu ligniny”
 - 27) Julia Niewiarowska w roku akademickim 2021/2022 – praca inżynierska pt. „Synteza nanokontenerów z inteligentnym systemem uwalniania leków”
 - 28) Paulina Stach w roku akademickim 2020/2021 – praca magisterska pt. „Szczepienie hydrofobowych szczotek polimerowych z powierzchni drewna”
 - 29) Michał Kaszuba w roku akademickim 2020/2021 – praca magisterska pt. „Synteza biopolimerów technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w emulsji”
- IV. Informacja o sprawowaniu opieki nad osobami ubiegającymi się o nadanie stopnia doktora, w szczególności o pełnieniu funkcji promotora lub promotora pomocniczego
- a) *przed uzyskaniem tytułu doktora*
- Nie dotyczy.
- a) *po uzyskaniu tytułu doktora*
- 1) **Angelika Macior**

- Uczestnik Szkoły Doktorskiej Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łuksiewicza w dyscyplinie inżynieria chemiczna.
- Praca doktorska rozpoczęta w roku akademickim 2020/2021.
- Tytuł rozprawy doktorskiej: „Synteza związków wielkocząsteczkowych pochodzenia naturalnego szczepionych z powierzchni organicznych”.
- Data podjętej uchwały w przedmiocie nadania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna: 12.06.2024 r.
- Pełniona funkcja: **promotor pomocniczy**.

2) Małgorzata Sroka**

- Uczestnik Szkoły Doktorskiej Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łuksiewicza w dyscyplinie inżynieria chemiczna.
- Praca doktorska rozpoczęta w roku akademickim 2022/2023.
- Tytuł rozprawy doktorskiej: „Wykorzystanie substancji chemicznych naturalnie występujących w przyrodzie w syntezach polimerów technikami polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją”.
- Etap na jakim znajduje się przewód doktorski: otwarcie przewodu doktorskiego/wszczęcie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna planowane na czerwiec 2026.
- Pełniona funkcja: **promotor pomocniczy**.

3) Katarzyna Kisiel**

- Uczestnik Szkoły Doktorskiej Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łuksiewicza w dyscyplinie inżynieria chemiczna.
- Praca doktorska rozpoczęta w roku akademickim 2024/2025.
- Tytuł rozprawy doktorskiej: „Węglowe kropki kwantowe w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych z zastosowaniem technik fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”.
- Etap na jakim znajduje się przewód doktorski: otwarcie przewodu doktorskiego/wszczęcie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora nauk

** w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej

inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna planowane na czerwiec 2028.

- Pełniona funkcja: **promotor pomocniczy**.

V. Informacja o sprawowaniu opieki nad studentami/doktorantami z zagranicznych jednostek naukowych

- 1) Koordynowanie i planowanie prac laboratoryjnych oraz opieka merytoryczna nad doktorantką odbywającą staż w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza – mgr Janna Jeschke, w ramach współpracy z Prof. Hatice Mutlu (Mutlu Lab:Hetero-Atom Containing Functional Macromolecules) z Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, University Haute de Alsace (Mulhouse, Francja), w tematyce funkcjonalizacji polibutadienu polimerami za pomocą technik ATRP.

Termin odbycia stażu: 01.02-30.04.2025 r.

- 2) Koordynowanie i planowanie prac laboratoryjnych oraz opieka merytoryczna nad doktorantką odbywającą staż w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza – mgr inż. Magdaleną Jankowską, w ramach współpracy z Prof. Joanną Ortyl (Ortyl Photo Lab) z Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki (Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej), w tematyce zastosowania nowych struktur terfenyli oraz fenotiazyn w roli fotokatalizatorów w ATRP bez udziału metalicznego kompleksu katalitycznego.

Termin odbycia stażu: 28.11.2023 r. – 30.04.2024 r. oraz 15.10.2024 r. – 15.01.2025 r.

- 3) Koordynowanie i planowanie prac laboratoryjnych oraz opieka merytoryczna nad studentką – inż. Weronika Wielgus, realizującą w semestrze zimowym 2024/2025 studia na Wydziale chemicznym Politechniki Rzeszowskiej na kierunku Technologia chemiczna, specjalność "Inżynieria materiałów polimerowych" w ramach programie MOSTECH, realizującą przy tym prace badawcze w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza w ramach współpracy z Prof. Joanną Ortyl (Ortyl Photo Lab) z Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki (Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej), w tematyce modyfikacji prefunkcjonalizowanych inicjatorem polimeryzacji obiektów 3D technikami ATRP.

Termin realizacji prac badawczych: 01.10-16.02.2024 r.

- 4) Koordynowanie i planowanie prac laboratoryjnych oraz opieka merytoryczna nad doktorantem odbywającym staż w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza – mgr Nicola Porcelli, w ramach współpracy z Prof. Fabrizio Roncaglia oraz Prof. Francescą Parenti z Wydziału Nauk Chemicznych i Geologicznych University of Modena and Reggio Emilia (Modena, Włochy), w tematyce zastosowania technik ATRP do polimeryzacji monomerów syntezowanych z substratów pochodzenie naturalnego w tym waniliny oraz gwajakolu.

Termin odbycia stażu: 01.06-30.11.2024 r.

- 5) Koordynowanie i planowanie prac laboratoryjnych oraz opieka merytoryczna nad doktorantką odbywającą staż w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza – mgr inż. Agnieszka Sysło, w ramach współpracy z Prof. Joanną Ortyl (Ortyl Photo Lab) z Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki (Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej), w tematyce zastosowania węglowych kropek kwantowych w roli fotokatalizatorów w ATRP bez metalicznego kompleksu katalitycznego. Badania wstępne w ramach tematyki ujętej w projekcie PRELUDIUM BIS 5 (nr umowy: UMO-2023/50/O/ST5/00104, tytuł: „Węglowe kropki kwantowe w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych z zastosowaniem technik fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz), w ramach której koordynuję prace prowadzone przez doktorantkę – mgr. inż. Katarzynę Kisiel.

Termin odbycia stażu: 29.01-31.05.2024 r.

- 6) Koordynowanie i planowanie prac laboratoryjnych oraz opieka merytoryczna nad doktorantem odbywającym staż w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza – dr Giacomo Damonte, w ramach współpracy z Prof. Oriettą Montocelli z Wydziału Chemii i Chemii Przemysłowej University of Genoa, Genua, (Włochy), w tematyce funkcjonalizacji membran utworzonych z poli(kwasu mlekowego) technikami ATRP celem zbudowania funkcjonalnych polimerów do potencjalnego zastosowania jako platformy do hodowli 3D. Efektem badań przeprowadzonych przez doktorantka w trakcie stażu zapoczątkowanych w trakcie uprzednio mojego stażu badawczego we wskazanej jednostce, jest artykuł naukowy we wskazanej tematyce:

Giacomo Damonte, Izabela Zaborniak, Małgorzata Klamut, Donatella Di Lisa, Laura Pastorino, Kamil Awsiuk, Karol Wolski, Paweł Chmielarz, Orietta Monticelli, *International Journal of Biological Macromolecules* 2024, 273, 132768(1-12). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.132768.

Termin odbycia stażu: 02.10-20.12.2023 r.

- VI. Inne informacje dotyczące sprawowania opieki merytorycznej oraz koordynowania prac laboratoryjnych studentów/doktorantów Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej:

Pełnię funkcję Zastępcy Opiekuna Naukowego Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM”.

Koło Naukowe „IPSUM” założone zostało z inicjatywy prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza dnia 17 grudnia 2019 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W chwili obecnej zrzesza 68 studentów Wydziału Chemicznego kierunków Technologia chemiczna, Biotechnologia, Inżynieria chemiczna i procesowa oraz Inżynieria farmaceutyczna, jedną studentkę Wydział Elektrotechniki i Informatyki kierunku Elektronika i telekomunikacja, 4 doktorantów w dyscyplinie Inżynieria chemiczna, oraz 4 pracowników Katedry Chemii Fizycznej prowadzących prace badawcze w ramach działalności grupy badawczej Chmielarz Research Group (CRG).

Koordynowane przeze mnie prace naukowe, jak i aktywności związane z działalnością koła naukowego zaowocowały szeregiem wspólnych publikacji, prezentacji na seminariach naukowych organizowanych w ramach popularyzacji nauki oraz Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej, jak również uzyskaniem finansowania w 4 edycjach programu *Studenckie koła naukowe tworzą innowacje* finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. W ramach programów sfinansowano szereg prac naukowych związanych z syntezą funkcjonalnych polimerów technikami ATRP, jak również udział studentów w konferencjach krajowych i zagranicznych oraz w zagranicznych stażach naukowych.

W ramach działalności grupy badawczej CRG oraz wyżej wspomnianego koła naukowego koordynuję prace laboratoryjne oraz sprawuję opiekę merytoryczną nad studentami/doktorantami w zespole *Polymer Architecture, Mechanisms and Catalysis Minigroup*, w ramach której zajmujemy się głównie syntezą polimerów rozgałęzionych stosując w tym celu substraty pochodzenia naturalnego oraz techniki ATRP oparte na ciągłej

regeneracji kompleksu katalizatora lub fotokatalizatora. Realizowane przez moich podopiecznych projekty zaowocowały interesującymi pracami dyplomowymi. Aktualnie w zespole pracuje 1 specjalista naukowo-techniczny (zatrudniony w projekcie Lider XIV, którego jestem kierownikiem), 5 doktorantów, w tym doktorantka z innej jednostki krajowej oraz doktorant i doktorantka z jednostek zagranicznych, jak również 15 studentów I i II stopnia na Wydziale chemicznym Politechniki Rzeszowskiej.

VII. Wykaz publikacji o charakterze popularnonaukowym

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

Brak.

b) po uzyskaniu tytułu doktora

HPN1. **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz: „Ryboflawina – od witaminy do chemii polimerów. Zastosowanie witaminy B₂ w syntezie związków wielkocząsteczkowych technikami kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej”, *Chemia Przemysłowa* 2021, 4, 18-22.

VIII. Informacja o udziale w wydarzeniach popularyzujących naukę

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

- 1) Uczestnictwo w XXVI Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół do uczniów szkół średnich (licealnych i techników) z terenu województwa podkarpackiego (13.02.2020 r.-14.02.2020 r., Rzeszów)
- 2) Uczestnictwo w XXIV Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół do uczniów szkół średnich (licealnych i techników) z terenu województwa podkarpackiego (09.02.2020 r.-10.02.2017 r., Rzeszów)

b) po uzyskaniu tytułu doktora

- 1) Wygłoszenie wykładu popularnonaukowego promującego Wydział Chemiczny Politechniki rzeszowskiej oraz chemię polimerów na konferencji przedmiotowo-metodyczna: „Innowacje w nauczaniu chemii i fizyki” dla dyrektorów szkół,

nauczycieli chemii i fizyki, jak i dla uczniów szkół podstawowych i średnich, organizowanej przez Podkarpackie Centrum Edukacji Nauczycieli w Rzeszowie, która odbyła się dnia 28.03.2023 r. w Zespole Szkół Licealnych im. Bolesława Chrobrego w Leżajsku. Na konferencji wygłosiłam wykład pt. „*Polimery szyte na miarę – innowacje w syntezie funkcjonalnych materiałów polimerowych*”, natomiast pierwsza część wykładu dotyczyła prezentacji oferty edukacyjnej Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej.

2) Udział w cyklicznych – cotygodniowych, seminariach naukowych organizowanych w ramach działalności grupy badawczej kierowanej przez prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza oraz koła naukowego „IPSUM”, w tym prezentacja najnowszej literatury w tematyce polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP) oraz wyników prac badawczych, w latach 2019–obecnie.

3) Udział w organizacji oraz/lub prezentacji stanowiska koła naukowego „IPSUM” na poniższych wydarzeniach:

- Dni Otwarte Politechniki Rzeszowskiej, organizowane przez Politechnikę Rzeszowską im. Ignacego Łukasiewicza w dniach 15.03.2024 r.
- XXIX Seminarium „Wybrane Problemy Chemii”, skierowanego do uczniów szkół średnich, organizowane przez Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej w dniach 24-25.01.2024 r.
- VII Nocne Spotkania z Nauką – Noc Odkrywców, skierowanego do dzieci i uczniów szkół podstawowych, organizowane przez Politechnikę Rzeszowską im. Ignacego Łukasiewicza wraz ze Stowarzyszeniem Ars Scientia i firmą Polimedia w dniu 13.10.2023 r.
- Dni Otwarte Politechniki Rzeszowskiej, organizowane przez Politechnikę Rzeszowską im. Ignacego Łukasiewicza w dniach 20-21.04.2023 r.
- XXIX Seminarium „Wybrane Problemy Chemii”, skierowanego do uczniów szkół średnich, organizowane przez Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej w dniach 23-24.02.2023 r.
- XXVIII Seminarium „Wybrane Problemy Chemii”, skierowanego do uczniów szkół średnich, organizowane przez Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej w dniach 7-8.04.2022 r.

- XX Konferencja „Dydaktyka Chemii” organizowana dla nauczycieli chemii szkół ponadpodstawowych przez Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej dnia 09.12.2021 r.

IX. Informacja o osiągnięciach w zakresie organizacji nauki, w tym zajmowane stanowiska i pełnione funkcje

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

01.2020–04.2021 Sekretarz Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM”

b) po uzyskaniu tytułu doktora

03.2021 r. – obecnie Zastępca Opiekuna Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM” (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)

10.2024 r. – 09.2028 r. Członek Zespołu zadaniowego do spraw oceny programów kształcenia i weryfikacji efektów uczenia się dla kierunku Biotechnologia (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)

10.2024 r. – 09.2028 r. Przedstawiciel Wydziału w Zespole Redakcyjnym Gazety Politechniki Rzeszowskiej (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)

01.10.2021 r. – 28.02.2026 r. Opiekun rocznika 2021/2022 kierunku Inżynieria Farmaceutyczna (Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej)

01.01.2022 r. – 31.12.2024 r. Skarbnik Oddziału Rzeszowskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego

14.01.2022 r. Członek Komisji do Przeprowadzenia Pisemnego Egzaminu Dyplomowego dla studentów studiów I stopnia na kierunkach biotechnologia, technologia chemiczna oraz

inżynieria chemiczna i procesowa (Wydział Chemiczny
Politechniki Rzeszowskiej)

- X. Inne ważne osiągnięcia naukowe, organizacyjne i dydaktyczne niewymienione wyżej
- 1) Współpraca z instytucjami lub organizacjami będącymi zgodnie z postanowieniami ich statutów towarzystwami naukowymi w kraju i za granicą

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

- Wydział Chemiczny, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA
Prof. dr hab. Krzysztof Matyjaszewski (od 2018)
- Wydział Nauk Chemicznych, University of Padova, Padwa, Włochy
Prof. Armando Gennaro i Prof. Abdirisak A. Isse (od 2018)
- Wydział Chemiczny, University of Konstanz, Konstancja, Niemcy
Prof. Helmut Cölfen (od 2018)
- Wydział Chemiczny, University of Milan, Mediolan, Włochy
Prof. Elisabetta Ranucci, Prof. Maurizio Benaglia, Dr Marco Aldo Ortenzi (od 2018)
- Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
Prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny, Dr Karol Wolski (od 2018)
- Wydział Inżynierii, Aarhus University, Aarhus, Dania
Prof. Patrick Biller, Dr Marleny Caceres Najarro (od 2019)

a) po uzyskaniu tytułu doktora

- Wydział Chemiczny, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA
Prof. dr hab. Krzysztof Matyjaszewski (kontynuacja współpracy)
- Wydział Nauk Chemicznych, University of Padova, Padwa, Włochy
Prof. Armando Gennaro i Prof. Abdirisak A. Isse (kontynuacja współpracy)
- Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny,
Dr Karol Wolski (kontynuacja współpracy)

- Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, University Haute de Alsace, Mulhouse, Francja, Prof. Hatice Mutlu (Mutlu Lab:Hetero-Atom Containing Functional Macromolecules) (od 2024)
- Wydział Farmacji, Dział Systemów Dostarczania Leków, Univeristy of Camerino, Camerino, Włochy, Prof. Roberta Censi, Dr Cristina Casadidio (od 2024)
- Wydział Nauk Chemicznych i Geologicznych, Univeristy of Cagliari, Caglairi, Włochy, Prof. Francesco Secci, Dr Annalisa Chiappone (od 2023)
- Wydział Fizyki, Univeristy of Cagliari, Caglairi, Włochy, Prof. Carlo Maria Carbonaro (od 2023)
- Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Prof. Joanna Ortyl (Ortyl Photo Lab) (od 2023)
- Wydział Nauk Chemicznych i Geologicznych University of Modena and Reggio Emilia, Modena, Włochy, Prof. Fabrizio Roncaglia, Prof. Francescą Parenti (od 2023)
- Wydział Technologii i Nauk Biologicznych, Chemicznych i Farmaceutycznych University of Palermo, Palermo, Włochy, Prof. Nicolò Mauro (od 2022)
- Wydział Chemii i Chemii Przemysłowej University of Genoa, Genua, Włochy, Prof. Orietty Monticelli, Dr Alessandro Pellis (od 2022)
- Pracownia Biochemii Analitycznej, Instytut Technologii Żywności i Żywnienia, Kolegium Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Rzeszowski, Prof. Izabela Sadowska-Bartosz (od 2022)
- Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Dr Kaja Spilarewicz (od 2022)
- Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Prof. Joanna Raczkowska oraz Prof. Kamil Awsiuk (od 2022)

2) Recenzje prac dyplomowych

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

Nie dotyczy.

a) po uzyskaniu tytułu doktora

1) Recenzje prac magisterskich	Wydział Chemiczny	(2021)	1 recenzja
	Politechniki		
	Rzeszowskiej	(2022)	1 recenzja
		(2022)	2 recenzje
		(2024)	2 recenzje
2) Recenzje prac inżynierskich	Wydział Chemiczny	(2021)	3 recenzje
	Politechniki		
	Rzeszowskiej	(2022)	1 recenzja

3) Publikacje w materiałach konferencyjnych i pokonferencyjnych (z numerem ISSN lub ISBN)

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarz: „Synthesis of naturally-derived star-shaped polymers through ATRP methods with diminished catalyst concentration”, *4th International Conference on Biomedical Polymers & Polymeric Biomaterials*, Kraków 2018, 55.
(ISBN 978-83-65955-10-4)
- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarz: „Synteza polimerów pochodzenia naturalnego metodami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu”, *IX Kongres Technologii Chemicznej*, Gdańsk 2018, K3A-10, 149.
(ISBN 978-83-7348-753-6)
- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarz: „Synteza polimerów pochodzenia naturalnego technikami polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją”,

* autor korespondencyjny

61. *Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Materiały zjazdowe. Część 1: Streszczenia*, Kraków 2018, S04-14, S04KS22.

(ISBN 978-83-60988-27-5)

- Paweł Chmielarz*, **Izabela Zaborniak**: „Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (*e*ATRP)”, *Milan Polymer Days Congress What’s going on in polymer science! MIPOL2019*, Mediolan 2019, 20.

(ISBN 978-88-3319-031-0)

- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarz, Karol Wolski, Abdirisak A. Isse, Armando Gennaro, Szczepan Zapotoczny: „A new approach for the electrochemical and structural characterization of newly received tea stains-inspired macromolecules *via* temporally-controlled *se*ATRP”, *Milan Polymer Days Congress What’s going on in polymer science! MIPOL2019*, Mediolan 2019, 78.

(ISBN 978-88-3319-031-0)

- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarz: „Ultrasonication-mediated atom transfer radical polymerization in miniemulsion for the preparation of precisely-defined complex polymer architectures”, *Proceedings of the Milan Polymer Days International Congress – MIPOL2020 What’s going on in polymer science! MIPOL2020*, Mediolan 2020, OC27, 55.

(ISBN 978-88-3623-026-6)

a) *po uzyskaniu tytułu doktora*

- Małgorzata Sroka, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz: „Lemonade as a rich source of antioxidants: Polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) in lemon extract”, *Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT2022*, Zabrze 2022, 60, 59.

(ISBN 78-83-964446-0-8)

- Paweł Błoniarczyk, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarczyk: „Synthesis and characterization of DDMAT as chain transfer agent for eRAFT polymerization”, *Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT2022*, Zabrze 2022, 25, 40.
(ISBN 78-83-964446-0-8)
- Angelika Macior*, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarczyk, Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „Szczerzenie hydrofobowych i antybakteryjnych szczotek polimerowych z powierzchni drewna jesionowego”, *X Kongres Technologii Chemicznej*, Wrocław 2022, 316.
(ISBN 978-83-7493-200-4)
- Joanna Bałbustyn*, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarczyk: „Polimery gwiaździste o rdzeniu β -cyklodekstryny jako inteligentne systemy uwalniania leków wrażliwe na zmiany temperatury”, *X Kongres Technologii Chemicznej*, Wrocław 2022, 387.
(ISBN 978-83-7493-200-4)
- Małgorzata Sroka*, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarczyk: „Ekstrakt z cytryny w roli środowiska reakcyjnego do polimeryzacji metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu”, *X Kongres Technologii Chemicznej*, Wrocław 2022, 388.
(ISBN 978-83-7493-200-4)
- Martyna Korbecka*, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarczyk: „Modification of pharmacologically active substances through ATRP techniques”, *National Scientific Conference „Science and Young Researchers” – 6th edition*, 2022, 32.
(ISBN 978-83-963887-3-5)
- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarczyk: „Naturally-derived compounds: how nature can improve ATRP techniques?”, *Proceedings of the 6th Milan Polymer Days International Congress*, Mediolan 2022, OC, 38.
(ISBN 978-88-3623-096-9)

* Autor korespondencyjny

- Katarzyna Kisiel, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz*: „Synthesis of (meth)acrylate based copolymers for potential use as precursors of vitrimers by SARA ATRP”, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, Kraków 2023, 8, 201–207.
(ISBN 978-83-966714-0-0)
- Zuzanna Michno, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz*: „Synthesis of hydrophilic polymers in an aqueous environment by atom transfer radical polymerization”, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, Kraków 2023, 8, 11–18.
(ISBN 978-83-966714-0-0)
- Martyna Korbecka, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz*: „Thermosensitive polymers for potential application in the controlled release of active substances”, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, Kraków 2023, 8, 219–227.
(ISBN 978-83-966714-0-0)
- **Izabela Zaborniak***, Paweł Chmielarz: „Koncepcje otrzymywania nowych materiałów polimerowych z zastosowaniem substratów pochodzących ze źródeł odnawialnych”, *Materiały Polimerowe Pomierania–Plast 2023*, Szczecin 2023, 60–61.
(ISBN 978-83-7663-357-2)
- Natalia Pieńkowska, Margaret Fahnestock, Crystal Mahadeo, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz, Grzegorz Bartosz, Izabela Sadowska-Bartosz*: „Overexpression of tau protein induces oxidative stress in SH-SY5Y cells, which is mitigated by redox-active nanoparticles”, *Free Radical Biology and Medicine, Redox Biology Congress 202306-09 June 2023, Vienna, Austria 2023*, 201, 40.
DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2023.03.165
(Impact Factor₂₀₂₃: 7,1; Impact Factor_{5-letni}: 7,9; Liczba cytowań: 0;
punkty MNiSW_(od 2020): 140)

* Autor korespondencyjny

(ISSN: 0891-5849; eISSN: 1873-4596)

- Katarzyna Kisiel, **Izabela Zaborniak**, Paweł Chmielarz*: „Innovative approaches for modification of natural fibers through ATRP methods”, *XI Ogólnopolska Konferencja Naukowa e-Factory of Science XI*, 2024, 55.
(ISBN 978-83-967915-6-6)
- Katarzyna Kisiel, **Izabela Zaborniak**, Małgorzata Klamut, Cicely M. Warne, Alessandro Pellis, Krzysztof Matyjaszewski, Paweł Chmielarz*: „Bio-based substitutes of polar aprotic solvents as reaction environment for ATRP”, *12th European Young Engineers Conference, Warszawa 2024*, 10, 113.
(ISBN 978-83-953822-2-2)
- Katarzyna Kisiel, **Izabela Zaborniak**, Arkadiusz Zych, Paweł Chmielarz*: „(Meth)acrylate-based copolymers for potential use as hydrophobic and self-healable coatings”, *12th European Young Engineers Conference, Warszawa 2024*, 10, 74.
(ISBN 978-83-953822-2-2)
- Katarzyna Kisiel, **Izabela Zaborniak**, Małgorzata Klamut, Cicely M. Warne, Alessandro Pellis, Krzysztof Matyjaszewski, Paweł Chmielarz*: „Bio-based substitutes of polar aprotic solvents as a green sustainable reaction environment for polymerization of (meth)acrylates”, *International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products 2024, Riga 2024*, 37.
(ISBN 978-9934-8769-5-0)
- Giacomo Damonte*, **Izabela Zaborniak**, Małgorzata Klamut, Donatella Di Lisa, Laura Pastorino, Paweł Chmielarz, Orietta Monticelli: „ATRP bio functionalized poly(lactide) films as neuronal cell growth scaffolds”, *Proceedings of the Milan Polymer Days International Congress 5-7 June 2024 Auditorium University of Milan, Mediolan 2024*, 44.
(ISBN 978-88-3623-9)

* Autor korespondencyjny

7. Inne informacje dotyczące kariery zawodowej niewymienione w pkt. 1-6

- I. Informacja o uzyskanych nagrodach, stypendiach lub wyróżnieniach wynikających z prowadzenia badań naukowych, osiągnięć w ramach organizacji nauki, współpracy ze środowiskiem społecznym i gospodarczym lub działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

- 2020/21 Stypendium rektora dla najlepszych doktorantów na kierunku Technologia chemiczna
- 2019/20 Stypendium dla najlepszych doktorantów na kierunku Technologia chemiczna z dotacji projakościowej
- 2019/20 Stypendium rektora dla najlepszych doktorantów na kierunku Technologia chemiczna
- 2018/19 Stypendium rektora dla najlepszych doktorantów na kierunku Technologia chemiczna
- 2017/18 Stypendium rektora dla najlepszych doktorantów na kierunku Technologia chemiczna
- 2016 Stypendium rektora dla najlepszych studentów na kierunku Biotechnologia, studia II stopnia
- 2014 Stypendium rektora dla najlepszych studentów na kierunku Biotechnologia, studia I stopnia

b) po uzyskaniu tytułu doktora

- 06.2024 r. – 05.2025 r. Stypendium START 2024 Fundacji na rzecz Nauki Polskiej
- 2024 r. Nagroda Rektora Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza – zespołowa II stopnia, za cykl publikacji dotyczących technik RDRP w syntezie polimerów o zdefiniowanej strukturze i architekturze, Rzeszów, Polska

2024 r.	Nagroda Rektora Politechniki Rzeszowskiej – nagroda autorstwa publikacji z grupy A (MEiN)
09.2021 r. – 08.2024 r.	Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców
2023 r.	Nagroda Rektora Politechniki Rzeszowskiej – nagroda autorstwa publikacji z grupy A (MEiN)
2022 r.	Nagroda Rektora Politechniki Rzeszowskiej – nagroda autorstwa publikacji z grupy A (MEiN)

II. Udział w kursach i szkoleniach

a) przed uzyskaniem tytułu doktora

- 1) 06.2015 r.: Angielska terminologia techniczna w zakresie chemii, biologii oraz biotechnologii, PRz
- 2) 06.2015 r.: Ochrona i monitoring środowiska naturalnego oraz rozwiązania proekologiczne w procesie produkcji, PRz
- 3) 06.2015 r.: Podstawy przedsiębiorczości, PRz
- 4) 01.2014 r.: Sekwencjonowanie DNA, PRz

b) po uzyskaniu tytułu doktora

- 1) 30.09.2024 r.: Szkolenie w tematyce aplikowania o granty ERC oraz zarządzania zespołem projektowym, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR)
- 2) 13.04.2023 r.: Szkolenie „Otwarte dane badawcze w polityce i praktyce NCN”, NCN.
- 3) 14.07.2021 r.: Szkolenie z zakresu obsługi chromatografu GPC Shimadzu LC-40-RID-20A z oraz oprogramowania Lab Solutions, firma Shim-Pol A. M. Borzymowski
- 4) 13.07.2021 r.: Szkolenie z zakresu obsługi chromatografu cieczowego HPLC-GPC z detektorem RID oraz oprogramowania Lab Solutions produkcji Shimadzu, firma Shim-Pol A. M. Borzymowski
- 5) 28.11.2023 r.: Szkolenie z technik chromatograficznych GPC/SEC oraz oprogramowania LabSolutions, firma Shim-Pol A. M. Borzymowski, 2022

.....
(podpis wnioskodawcy)