
Dr inż. Izabela Barszczewska-Rybarek
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
Ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice

Załącznik 1A

**Autoreferat do wniosku o nadanie
stopnia doktora habilitowanego
w języku polskim**

Temat cyklu prac:

**Kompleksowe badania modelowe
nad wzajemnymi zależnościami
właściwości strukturalnych i fizyko-mechanicznych
di(met)akrylanowych sieci polimerowych**

Gliwice, 2017

Spis treści

1. Imię i nazwisko 3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe 3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych 3
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego 4
 - 4.a. Tytuł osiągnięcia naukowego 4
 - 4.b. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe 4
 - 4.c. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania 5
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych 30
6. Omówienie działalności dydaktycznej 33
7. Omówienie działalności organizacyjnej 35

1. **Imię i nazwisko:** Izabela Barszczewska-Rybarek
2. **Posiadane dyplomy, stopnie naukowe** – z podaniem nazwy, miejsca i daty ich uzyskania oraz tytułu rozprawy.

Magister inżynier, specjalność: Technologia Polimerów i Tworzyw Sztucznych, 11.07.1996 (bardzo dobry)

Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny, kierunek studiów: Technologia Chemiczna,

Temat pracy magisterskiej: *Synteza oligomerów ciekłokrystalicznych i badanie ich mieszalności z wybranymi polimerami tworzywowymi*

Promotor: dr inż. Jerzy Majnusz

Doktor nauk chemicznych z zakresu Chemii, 16.01.2002

Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny

Tytuł rozprawy: *Badanie struktury nowych poli(dimetakrylanów)*

Promotor: dr hab. inż. Mirosław Gibas, prof. Pol. Śl.

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Jolanta Maślińska-Solich

prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska

3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

1996 – 2006 **asystent**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,

1996 – 2001 **studia doktoranckie**, Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny,

2006 – 2010 **adiunkt**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,

2010 – 2012 **asystent**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,

2012 – nadal **adiunkt**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,

4. **Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę przewodu habilitacyjnego** wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięciem naukowym jest cykl powiązanych tematycznie publikacji, zatytułowany:

Kompleksowe badania modelowe nad wzajemnymi zależnościami właściwości strukturalnych i fizyko-mechanicznych di(met)akrylanowych sieci polimerowych

b) Wykaz powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

L.p.	Publikacja	IF w roku wydania	Udział (%)
H1	Izabela Barszczewska-Rybarek Badanie wpływu struktury uretano-dimetakrylanów na morfologię i właściwości otrzymywanych z nich polimerów. <i>Polimery, 2008, 53(3), 190-194</i>	Wstrzymany	100
H2	Izabela Barszczewska-Rybarek Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. <i>Dental Materials, 2009, 25, 1082-1089</i>	2,882	100
H3	Izabela Barszczewska-Rybarek Quantitative determination of degree of conversion in photocured poly(urethane-dimethacrylate)s by FTIR spectroscopy. <i>Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(3), 1604-1611</i>	1,395	100
H4	Izabela Barszczewska-Rybarek* , Monika Krasowska Fractal analysis of heterogeneous polymer networks formed by photopolymerization of dental dimethacrylates. <i>Dental Materials, 2012, 28, 695-702</i>	3,773	50
H5	Izabela Barszczewska-Rybarek Prediction of physical properties of dimethacrylate polymer networks by a group contribution approach. <i>International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2013, 18(2), 93-104</i>	1,487	100

H6	Izabela Barszczewska-Rybarek A new approach to morphology studies on diacrylate polymer networks using X-ray powder diffraction. <i>Macromolecular Chemistry and Physics</i> , 2013 , 214(9), 1019-1026	2,451	100
H7	Izabela Barszczewska-Rybarek Characterization of urethane-dimethacrylate derivatives as alternative monomers for the restorative matrix. <i>Dental Materials</i> , 2014 , 30, 1336-1344	3,769	100
H8	Izabela Barszczewska-Rybarek* , Sebastian Jurczyk Comparative study of structure-property relationships in polymer networks based on Bis-GMA, TEGDMA and various urethane-dimethacrylates. <i>Materials</i> , 2015 , 8, 1230-1248	2,728	90
H9	Monika Krasowska*, Izabela Barszczewska-Rybarek The percolation theory in studying the morphology of polymer networks formed by photopolymerization of dental dimethacrylates. <i>European Polymer Journal</i> , 2016 , 76, 77-78	3,485	50
H10	Izabela Barszczewska-Rybarek The role of molecular structure on impact resistance and bending strength of photocured urethane-dimethacrylate polymer networks. DOI: 10.1007/s00289-017-1944-z <i>Polymer Bulletin</i> , 2017 , w druku	1,371	100

* autor korespondencyjny,

Wskaźnik Impact Factor (IF) podano zgodnie z rokiem opublikowania. W przypadku prac opublikowanych w latach 2016 i 2017 przyjęto IF z roku 2015

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

Przedmiotem osiągnięcia zgodnie z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, jest cykl powiązanych tematycznie 10 publikacji wymienionych w punkcie 4b Autoreferatu i w Załączniku 2 (pkt. IB). W cyklu przedstawiłam syntezę wyników badań nad wzajemnymi zależnościami między poszczególnymi cechami struktury i parametrami fizyko-mechanicznymi di(met)akrylanowych sieci polimerowych, z przełożeniem na ich praktyczne zastosowanie, jako składników spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych. Badania prowadziłam w latach 2006-2016 i były finansowane ze środków przyznanych na badania statutowe w Politechnice Śląskiej.

Cel naukowy podjętych badań

Celem pracy było opracowanie metodyki badawczej, pozwalającej na kompleksową analizę struktury sieci polimerowych otrzymywanych z monomerów dimetakrylanowych i diakrylanowych i, na tej podstawie, dokonanie uaktualnionej oceny ich właściwości fizyko-mechanicznych. Założenie obejmowało ilościowe scharakteryzowanie struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej poli(di(met)akrylanów), a następnie określenie wzajemnych zależności między wyznaczonymi parametrami a budową chemiczną oraz wybranymi właściwościami.

Ze względu na brak w literaturze propozycji ilościowej charakterystyki struktury nadcząsteczkowej poli(di(met)akrylanów), w szczególności należało opracować metodykę badawczą, umożliwiającą taką charakterystykę.

Wprowadzenie

Poli(di(met)akrylany) są wysokousieciowanymi materiałami, niezastąpionymi w zastosowaniach wymagających szybkich procesów polimeryzacji. Zazwyczaj otrzymuje się je w procesach inicjowanych światłem, co dodatkowo umożliwia wybór momentu rozpoczęcia polimeryzacji. Charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, stabilnością wymiarów, odpornością na penetrację rozpuszczalników i niskimi kosztami wytworzenia. Powyższe cechy zdecydowały o zastosowaniu poli(dimetakrylanów), jako składników spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych (SKMR) [1], a poli(diakrylanów) w przemyśle powłok ochronnych i klejów, głównie dla elektroniki [2].

Wśród szerokiej oferty stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych, najszerszym zainteresowaniem wśród pacjentów i stomatologów cieszą się kompozyty na bazie żywic dimetakrylanowych [1]. Najważniejszymi i najczęściej stosowanymi monomerami podstawowymi z tej grupy są: 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan, tzw. żywica Bis-GMA, oraz 1,6-bis(metakryloiloksy-2-etoksykarbonyloamino)-2,2,4-trimetyloheksan, tzw. monomer uretanowo-dimetakrylanowy (UDMA). Ze względu na ich wysoką lepkość (szczególnie Bis-GMA), często stosuje się je w kombinacji z tzw. monomerami rozcieńczającymi, które umożliwiają nadanie kompozycji odpowiednią dla aplikacji konsystencję i wprowadzenie znacznej ilości wypełniacza nieorganicznego. Jako rozcieńczalniki reaktywne stosuje się dimetakrylany glikoli oligoetylenowych, najczęściej glikolu trietylenowego (TEGDMA) [1]. Bardzo dobre właściwości dimetakrylanów, w połączeniu z niską ceną i powszechnym zastosowaniem w stomatologii nieustannie inspirują do prowadzenia badań poznawczych nad strukturą i właściwościami ich utwardzonych produktów [3-8], a także do poszukiwania nowych monomerów metakrylanowych [9-13], również o charakterze uretanowym [9-11].

Monomery di(met)akrylanowe ulegają utwardzeniu na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej. Jest to złożony proces, w którym zachodzi szereg zjawisk, takich jak: autoakceleracja (efekt żelu, występujący, gdy stopień konwersji wynosi zaledwie

1-2%), autodeceleracja (obserwowana na późniejszych etapach reakcji), dyfuzja reakcyjna (mechanizm kontrolujący terminację), niepełna konwersja grup funkcyjnych oraz tworzenie aglomeratów mikrożeli (klastery silnie usieciowanego polimeru o dużym stopniu cyklizacji, zawieszane w słabiej usieciowanej matrycy) [14-20]. W efekcie powstają sieci polimerowe, charakteryzujące się wysoką niejednorodnością struktury, która determinuje finalne właściwości materiału polimerowego [21-31].

Podstawową miarą opisu heterogeniczności struktury di(met)akrylanowych sieci polimerowych jest stopień konwersji wiązań podwójnych (*DC*). Jego wartość zależy od budowy chemicznej di(met)akrylanu i w zasadzie nigdy nie osiąga 100%. Wraz ze spadkiem stopnia konwersji maleje gęstość usieciowania, rośnie udział grup i łańcuchów podwieszonych, a wraz z nimi pogorszeniu ulegają właściwości mechaniczne [21-25,27-30].

Równie istotny aspekt heterogeniczności strukturalnej di(met)akrylanowych sieci polimerowych stanowi struktura nadcząsteczkowa, złożona z aglomeratów mikrożeli [3,4,6,7,15-20,26,31-37].

Gdy rozpoczynałam badania, będące podstawą przedstawionej do oceny rozprawy habilitacyjnej, charakterystyka heterogeniczności strukturalnej poli(di(met)akrylanów), wynikającej z obecności aglomeratów mikrożeli, ograniczała się wówczas głównie do jakościowych ocen mikroskopowych powierzchni przełomów z wykorzystaniem technik obrazowania, takich jak mikroskopia sił atomowych (AFM) [35,38] i skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [39]. Stopniowo pojawiały się też propozycje badań ilościowych, z wykorzystaniem AFM [34] i technik analizy termicznej: analizy dynamiczno-mechanicznej (DMA) [3,26,32,33,36,37], różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [35] czy termogravimetrii (TG) [40]. Bimodalny charakter pików, obecnych na termogramach, mówi o obecności w sieci polimerowej dwóch faz o istotnie zróżnicowanej gęstości usieciowania. Ocenie poddaje się zakres temperatur, w jakim zachodzi przemiana fizyczna lub reakcja chemiczna. Im węższe są zakresy temperatur, tym sieć traktuje się jako bardziej homogeniczną. W pomiarach DMA bada się przebieg zmian modułów i tangensa stratności mechanicznej, jakim ulegają poszczególne fazy polimeru w temperaturze zeszklenia [3,26,32,33,36,37], w badaniach TG dwuetapowy ubytek masy w temperaturze degradacji polimeru [40], a w badaniach DSC zmiany pojemności cieplnej w temperaturze zeszklenia i ciepło reakcji sieciowania [35]. Przez mapowanie powierzchni, złożonej z obszarów o odmiennych właściwościach lepkosprężystych, za pomocą obrazowania fazowego techniką TM-AFM (*Tapping Mode AFM*) [34] oraz mierzenie rozkładu czasów relaksacji techniką DMA [3,26,32,33,36,37] można wyznaczyć udziały objętościowe poszczególnych faz: wysokousieciowanych mikrożeli i słabiej usieciowanej matrycy. Informacje, uzyskane tymi metodami nie dają jednak odpowiedzi na pytania dotyczące rozmiarów i sposobu rozmieszczenia obiektów morfologicznych.

W tamtym czasie, w literaturze brakowało metodyki badawczej, pozwalającej na kompleksową analizę heterogeniczności strukturalnej poli(di(met)akrylanów). Szczególnie struktura nadcząsteczkowa wymagała ilościowego scharakteryzowania.

Równocześnie w literaturze pojawiły się sugestie, że obecność aglomeratów mikrożeli może negatywnie wpływać na właściwości mechaniczne poli(di(met)akrylanów), przede wszystkim na udarność [20,26].

Biorąc pod uwagę dane literaturowe oraz swoją wiedzę i doświadczenie sprecyzowałam tematykę badań prezentowanych w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej. Postawiłam tezę, że zarówno mikrostruktura sieci polimerowej, związana z gęstością usieciowania i stopniem konwersji wiązań podwójnych, jak i struktura nadcząsteczkowa, czyli morfologia, związana z obecnością aglomeratów mikrożeli, są zróżnicowane w zależności od budowy chemicznej monomerów. Oczekiwałam, że poznanie ich wzajemnych zależności umożliwi zrozumienie i wyjaśnienie właściwości mechanicznych i fizykochemicznych poli(di(met)akrylanów).

Rozwiązanie problemu ilościowego opisu struktury nadcząsteczkowej poli(di(met)akrylanów) wymagało opracowania nowej metodyki badawczej. Do tego celu zaadaptowałam rentgenografię proszkową oraz analizę multifraktaalną i perkolacyjną obrazów AFM powierzchni przełamów polimerów.

Zaproponowana przeze mnie tematyka badawcza wpisuje się we współczesne trendy w badaniach polimerów, które są ukierunkowane na rozwój nowoczesnych metod badawczych i zaawansowaną interpretację właściwości materiałów polimerowych. Oczekiwałam, że wyniki przeprowadzonych badań, przede wszystkim:

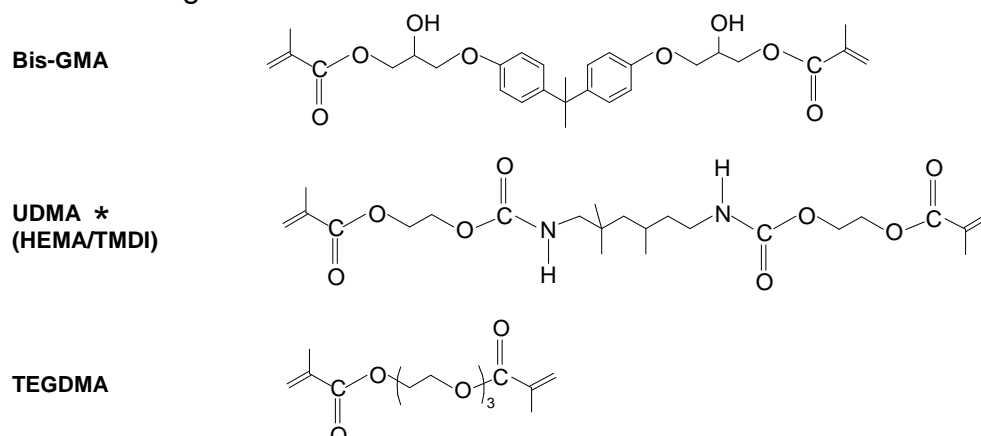
- rozszerzą zakres stosowania technik dyfraktometrycznych i mikroskopowych, a także zaawansowanych metod matematycznych na obszary związane ze strukturą nadcząsteczkową sieci polimerowych,
- umożliwią określenie złożonych cech struktury di(met)akrylanowych sieci polimerowych i rozszerzą wiedzę na temat ich heterogeniczności strukturalnej,
- pozwolą na bardziej szczegółowe wyjaśnienie właściwości poli(di(met)akrylanów),
- będą mogły służyć jako wskazówki do doskonalszego projektowania monomerów dimetakrylanowych i ich polimerów o właściwościach istotnych dla materiałoznawstwa stomatologicznego i innych biomateriałów.

Omówienie wyników badań

Wpływ budowy chemicznej i stopnia usieciowania poli(dimetakrylanów) stomatologicznych na ich właściwości mechaniczne

Punktem wyjścia do badań, będących przedmiotem niniejszego cyklu prac, było określenie zależności strukturalno-mechanicznych na układzie modelowym sieci polimerowych otrzymanych przez fotoindukowane homo- i kopolimeryzacje dimetakrylanów stomatologicznych (Schemat 1). Do zalet tego układu modelowego należało istotne zróżnicowanie budowy chemicznej w małej grupie monomerów oraz ich duże znaczenie aplikacyjne, co dało możliwość przeniesienia wniosków o charakterze poznawczym na układy stosowane w praktyce.

Schemat 1. Układ modelowy monomerów dimetakrylanowych stosowanych w stomatologii.



* Monomer uretanowo-dimetakrylanowy, został opisany za pomocą dwóch odmiennych akronimów: UDMA i HEMA/TMDI. W publikacjach [41-43] zastosowałam akronim UDMA. W publikacjach [44-46,48-50] akronim UDMA określa całą grupę monomerów uretanowo-dimetakrylanowych. Poszczególnym monomerom przypisane zostały akronimy pochodzące od nazwy diizocyjanianu (DI) i monometakrylanu glikolu oligoetylenowego (OEGMMA), w tym przypadku HEMA/TMDI.

W artykule [41] szczegółowo przedstawiłam badania nad grupą trzech homopolimerów: poli(Bis-GMA), poli(TEGDMA) i poli(UDMA) oraz dwóch kopolimerów o składzie analogicznym do składu spoiw stosowanych w typowych stomatologicznych kompozytowych materiałach rekonstrukcyjnych: poli(Bis-GMA-co-TEGDMA) (60/40% wag.) i poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-UDMA) (42/20/38% wag.). Następnie układ ten rozszerzyłam o kopolimery z udziałem alternatywnych monomerów uretanowo-dimetakrylanowych, co szczegółowo opisałam w pracy [49].

W ramach badań, omówionych w publikacjach [41] i [49], zdefiniowałam wpływ budowy chemicznej i stopnia usieciowania polimerów na podstawowe właściwości mechaniczne: wytrzymałość na zginanie, moduł sprężystości przy zginaniu, twardość i udarność. W rozważaniach na temat stopnia usieciowania uwzględniłam sieciowanie chemiczne, będące wynikiem polimeryzacji wiązania podwójnego grupy metakrylanowej, oraz sieciowanie fizyczne, wynikające z obecności międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Gęstość usieciowania chemicznego rozpatrzyłam w kontekście stężenia wiązań podwójnych w monomerze oraz stopnia konwersji w polimerze, natomiast siłę oddziaływań międzycząsteczkowych oceniłam na podstawie lepkości monomerów oraz znanych z literatury wartości energii dysocjacji wiązań wodorowych, występujących w badanych układach [51]. Porównanie cech struktury cząsteczkowej i właściwości polimerów doprowadziło do następujących wniosków.

Homopolimer poli(Bis-GMA) charakteryzował się najniższą gęstością usieciowania chemicznego, co wynikało z najniższego stężenia wiązań podwójnych w monomerze oraz z najniższego stopnia konwersji w polimerze. Było to spowodowane dużymi rozmiarami cząsteczki Bis-GMA oraz jej wysoką sztywnością.

Równocześnie poli(Bis-GMA) miał wysoką gęstość usieciowania fizycznego, spowodowaną obecnością bardzo silnych wiązań wodorowych, powstających z udziałem grup hydroksylowych (energia wiązania O-H...O wynosi 21 kJ/mol). Powyższe cechy struktury znalazły odzwierciedlenie w najniższej twardości poli(Bis-GMA), co wskazuje, że jest to właściwość silnie uzależniona od stopnia konwersji i gęstości usieciowania chemicznego. Wyższe wartości pozostałych właściwości mechanicznych sugerowały, że wpływ niskiego stopnia usieciowania został zrekompensowany przez usieciowanie fizyczne i obecność pierścieni benzenowych.

Homopolimer poli(TEGDMA) charakteryzował się najwyższą gęstością usieciowania, co wynika z małych rozmiarów cząsteczki monomeru oraz najwyższego stopnia konwersji w polimerze. Pomimo budowy alifatycznej i braku fizycznych węzłów sieci, poli(TEGDMA) miał najwyższy moduł i udarność. Przewyższał on również poli(Bis-GMA) pod względem twardości. Wytrzymałość mechaniczna poli(TEGDMA) okazała się natomiast naj słabsza. Wskazuje to, że wysoka gęstość usieciowania chemicznego promuje moduł, twardość i udarność sieci polimerowej, lecz nie jest w stanie zapewnić wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Aby osiągnęła ona wysokie wartości, w strukturze dimetakrylanu powinny znaleźć się odpowiednie elementy budowy chemicznej, takie jak pierścienie aromatyczne czy ugrupowania zwiększające siłę oddziaływań międzycząsteczkowych, np. poprzez tworzenie wiązań wodorowych.

Kolejny alifatyczny monomer, UDMA charakteryzował się pośrednim stężeniem wiązań podwójnych, polimeryzował do relatywnie wysokich stopni konwersji, a obecność grup protonodonorowych zapewniła powstawanie fizycznych węzłów sieci, o sile praktycznie o połowę niższej niż siła wiązań wodorowych powstających z udziałem hydroksylowej grupy donorowej (energia wiązania N-H...N wynosi 13 kJ/mol, a wiązania N-H...O – 8 kJ/mol). Powyższe cechy zdecydowały o najwyższej wytrzymałości na zginanie oraz twardości poli(UDMA) wśród homopolimerów. Oznacza to, że te dwie właściwości mechaniczne są efektem współdziałania chemicznej i fizycznej gęstości usieciowania, przy czym sama siła fizycznych węzłów sieci nie wydaje się być determinująca. Z kolei moduł i udarność poli(UDMA) były najniższe. W przypadku modułu można przyjąć, że jego wartość jest skutkiem następujących cech budowy chemicznej UDMA: całkowicie alifatycznego charakteru, średniowysokiego stężenia wiązań podwójnych oraz obecności elastycznych grup uretanowych. Można oczekiwać, że powyższe cechy, w połączeniu z relatywnie wysokim stopniem konwersji zapewnią wysoką zdolność pochłaniania energii podczas uderzenia. Zaobserwowana niska udarność poli(UDMA) skłoniła mnie do podjęcia badań w kierunku ustalenia jej przyczyn.

W następstwie kopolimeryzacji monomerów podstawowych z TEGDMA wzrósł stopień konwersji i gęstość usieciowania. Gęstość usieciowania fizycznego nieco zmalała, ponieważ wraz z wprowadzeniem TEGDMA zmalało stężenie grup protonodonorowych, obecnych w Bis-GMA i UDMA.

Na szczególną uwagę zasługiwała wyróżniająco wysoka twardość kopolimerów zawierających monomer uretanowo-dimetakrylanowy. Można ją

tłumaczyć synergistycznym wpływem wysokiego stopnia konwersji oraz obecnością fizycznych węzłów sieci. Zważywszy na fakt, że poli(HEMA/IPDI-co-TEGDMA) wyróżniał się wyższą twardością niż poli(Bis-GMA-co-TEGDMA), można stwierdzić, że siła wiązań wodorowych nie odgrywa tutaj decydującego wpływu. Istotne jest aby te wiązania się tworzyły [49].

Wraz ze wzrostem udziału TEGDMA w kopolimerze poli(Bis-GMA-co-TEGDMA) wzrósł moduł i spadła wytrzymałość na zginanie. Za wzrost modułu odpowiadał wzrost gęstości usieciowania, a za spadek wytrzymałości na zginanie – cechy budowy chemicznej TEGDMA. Do ciekawych wniosków doprowadziło mnie zastąpienie Bis-GMA przez HEMA/IPDI, zawierający cykloalifatyczny rdzeń [49]. Homopolimer poli(Bis-GMA) charakteryzował się wyższą wytrzymałością na zginanie i niższym modułem niż poli(HEMA/IPDI). W wyniku kopolimeryzacji Bis-GMA z TEGDMA wytrzymałość spadła, a moduł wzrósł. W przypadku kopolimeryzacji HEMA/IPDI z TEGDMA zaszła sytuacja odwrotna – wytrzymałość wzrosła, a moduł spadł. Finalnie, poli(HEMA/IPDI-co-TEGDMA) miał wyższą wytrzymałość na zginanie niż poli(Bis-GMA-co-TEGDMA) i porównywalny moduł. Oznacza to, że obecność pierścieni cykloalifatycznych, w połączeniu z wysokim stopniem konwersji, może wywierać bardziej korzystny wpływ na wytrzymałość mechaniczną niż obecność pierścieni aromatycznych, i odbywa się to bez szkody dla modułu.

Porównując udarność kopolimerów poli(Bis-GMA-co-TEGDMA) i poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-UDMA) widać, że pomimo wzrostu stopnia konwersji, wraz z wprowadzeniem UDMA, jej wartość zmalała. Wynik taki utwierdził mnie w przekonaniu o konieczności poszukiwania przyczyn niskiej udarności poli(uretano-dimetakrylanów), których upatrywałam w cechach ich struktury nadcząsteczkowej.

Badania rentgenograficzne poli(dimetakrylanów) stomatologicznych

Poszukując metody ilościowego scharakteryzowania struktury nadcząsteczkowej dimetakrylanowych sieci polimerowych, zaproponowałam wykorzystanie proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRPD), co opisałam w publikacji [41].

Na dyfraktogramach widniał poszerzony pik. Korzystając z równania Scherrera [52], obliczyłam średnie wymiary aglomeratów mikrożeli (D). Ich wartości, mieściły się w zakresie 1,9 do 2,3 nm, co świadczy o istnieniu w badanych poli(dimetakrylanach) uporządkowania bliskiego zasięgu. Wartości D były tym wyższe im większe były wymiary cząsteczek monomerów, większa siła wiązań wodorowych oraz niższa gęstość usieciowania. Odpowiada to następującemu uszeregowaniu homopolimerów: poli(TEGDMA) < poli(HEMA/TMDI) < poli(Bis-GMA).

W wyniku kopolimeryzacji Bis-GMA z TEGDMA zanotowałam nieznaczny spadek wymiarów aglomeratów mikrożeli, co sugeruje, że w ich tworzeniu uczestniczą zarówno duże i sztywne cząsteczki Bis-GMA jak i małe i elastyczne cząsteczki TEGDMA. W następstwie wprowadzenia UDMA do poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-UDMA) wartość D wyraźnie wzrosła, co mogło mieć związek z

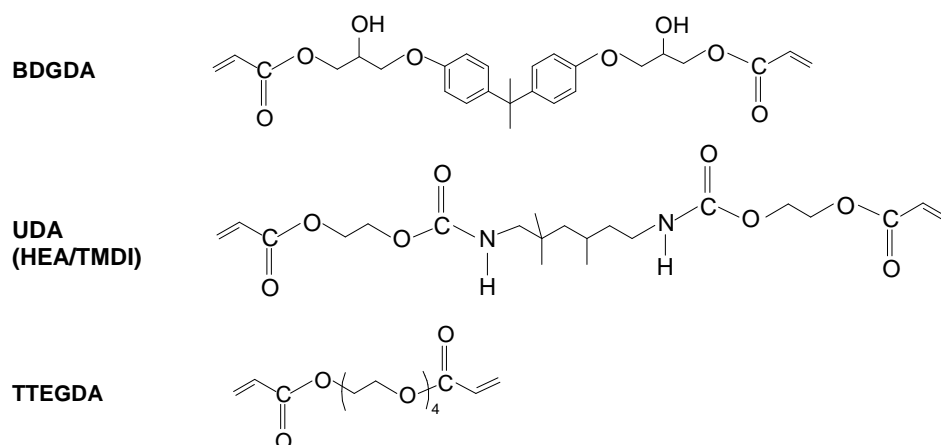
występowaniem najsilniejszego w tej grupie polimerów wiązania wodorowego między azotem wiązania uretanowego i wodorem grupy hydroksylowej (energia wiązania O-H...N wynosi 29 kJ/mol).

Otrzymane wyniki posłużyły do wstępnego wytłumaczenia udarności poli(dimetakrylanów). Przyczyn wysokiej wytrzymałości na uderzenie poli(TEGDMA) można upatrywać w dwóch czynnikach: obecności najmniejszych aglomeratów mikrożeli oraz najwyższej gęstości usieciowania, która zapewnia ich silniejsze wzajemne powiązanie. Wysoce heterogeniczna struktura pozostałych poli(dimetakrylanów), złożona z dużych aglomeratów mikrożeli, odpowiada za wzrost kruchości. Spoglądając na tą tezę bardziej szczegółowo, widać że kopolimer poli(Bis-GMA-co-TEGDMA), pomimo obecności dużych aglomeratów nie miał najwyższej kruchości. To z kolei wskazuje, że pomimo silnie heterogenicznej struktury, dominującą rolę w kształtowaniu udarności może odgrywać siła fizycznych węzłów sieci, które występują nie tylko w aglomeratach mikrożeli, ale też w słabiej usieciowanej matrycy. Mając na uwadze, że kopolimer poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-UDMA) był bardziej kruchy, można stwierdzić, że stężenie najsilniejszych wiązań wodorowych było na tyle niskie, że słabiej usieciowana matryca nie była w stanie skutecznie przeciwstawić się energii udaru.

Badania nad zależnościami strukturalnymi i mechanicznymi w układzie modelowym poli(diakrylanów)

Dla potwierdzenia wniosków wyciągniętych z badań nad poli(dimetakrylanami), skonstruowałam układ, złożony z trzech podobnych monomerów diakrylanowych: 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-akryloiloxypropoksy)fenylo]propanu (BDGDA), 1,6-bis(akryloiloxy-2-etoksykarbonyloamino)-2,2,4-trimetyloheksanu (UDA) i diakrylanu glikolu tetraetylenowego (TTEGDA). Poza zastąpieniem grupy metakrylanowej grupą akrylanową, zastosowałam monomer rozcieńczający (TTEGDA), mający w budowie o jedną grupę oksyetylenową więcej, w porównaniu do zastosowanego wcześniej TEGDMA (Schemat 2).

Schemat 2. Układ modelowy monomerów diakrylanowych.



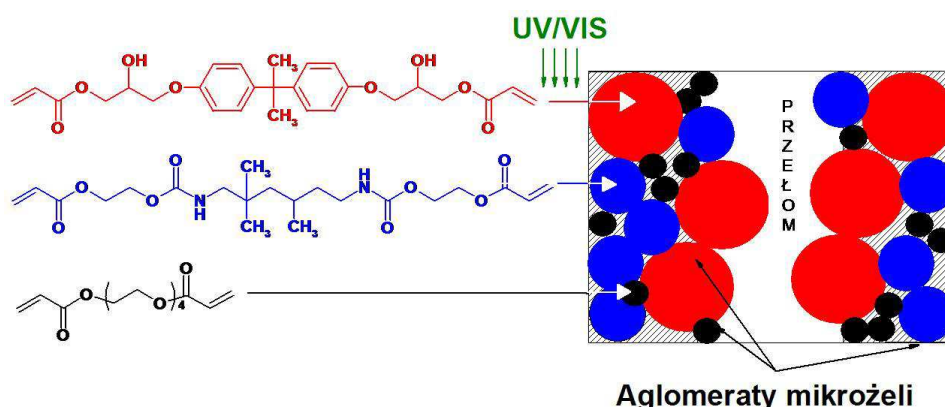
Na drodze fotopolimeryzacji otrzymałam trzy homopolimery i dwa kopolimery, w których udziały wagowe monomerów były identyczne jak w układzie poli(dimetakrylanów). Heterogeniczność strukturalną scharakteryzowałam w oparciu o wyznaczenie wymiarów aglomeratów mikrożeli metodą XRPD oraz wyznaczenie stopnia konwersji metodą spektroskopii w podczerwieni. Siłę oddziaływań międzycząsteczkowych oceniłam na podstawie lepkości monomerów. Wnioski dotyczące struktury diakrylanowych sieci polimerowych odniosłam do dwóch właściwości mechanicznych: wytrzymałości przy zginaniu i udarności. Wyniki badań nad polimerami z tej grupy opisałam w publikacji [47].

Badania rentgenograficzne ponownie wykazały, że struktura nadcząsteczkowa poli(diakrylanów) jest złożona z obiektów o rozmiarach nanometrycznych, których wymiary różniły się w zależności od budowy chemicznej monomerów i ich udziałów. Na rentgenogramach występowały trzy poszerzone piki o zróżnicowanej intensywności, z wyjątkiem poli(TTEGDA), dla którego nie zarejestrowano piku przy najmniejszym kącie dyfrakcyjnym. Szerokość połówkowa tego piku odpowiadała aglomeratom o największych wymiarach, które mieściły się w zakresie od 6,56 do 9,52 nm. Pozostałe dwa piki odpowiadały aglomeratom o wymiarach z zakresu od 1,86 do 2,62 nm.

Analiza wyników badań nad poli(diakrylanami) doprowadziła mnie do podobnych wniosków, jakie wyciągnęłam z badań nad poli(dimetakrylanami).

Duże wymiary cząsteczek monomerów i wysoka sztywność molekularna BDGDA i UDA są powodem niskiego stopnia konwersji i dużych wymiarów aglomeratów mikrożeli w polimerach (Rysunek 1). Taka, silnie niejednorodna struktura poli(diakrylanów) negatywnie wpłynęła na ich udarność, natomiast nie spowodowała pogorszenia wytrzymałości mechanicznej.

Rysunek 1. Zróżnicowanie wymiarów aglomeratów mikrożeli w diakrylanowych sieciach polimerowych.



Najbardziej homogeniczna struktura poli(TTEGDA), uwarunkowana jego najwyższą gęstością usieciowania i obecnością najmniejszych aglomeratów mikrożeli, znalazła wyraz w najwyższej udarności. Brak oddziaływań

międzycząsteczkowych w postaci wiązań wodorowych i ugrupowań o budowie cyklicznej zaważyło z kolei o najniższej wytrzymałości na zginanie tego polimeru.

Dzięki wysokiemu stężeniu wiązań podwójnych w cząsteczce TTEGDA i jej dużej ruchliwości molekularnej, kopolimeryzacje z monomerami podstawowymi spowodowały istotny wzrost stopnia konwersji, gęstości usieciowania, a także spadek wymiarów aglomeratów mikrożeli. Pomimo osłabienia ogólnej siły oddziaływań międzycząsteczkowych, potwierdzonej badaniami lepkości, poprawiły się właściwości mechaniczne kopolimerów. Szczególnie spektakularny efekt wystąpił w przypadku udarności, która w porównaniu do homopolimerów Bis-GMA i UDA wzrosła trzykrotnie.

Radykalne różnice w udarności między homopolimerami poli(BDGDA) i poli(UDA) a poli(TTEGDA) i kopolimerami doprowadziły również do spostrzeżenia, że istnieje górna granica, określona stopniem konwersji, przy której wymiary obiektów struktury nadcząsteczkowej i siła fizycznych węzłów sieci tracą na znaczeniu. Badania, przeprowadzone na grupie poli(diakrylanów) wykazały, że cechy struktury nadcząsteczkowej przestają mieć istotne znaczenie przy stopniach konwersji przekraczających 70%, a udarność zależy wtedy w pierwszej kolejności od gęstości usieciowania.

Morfologia powierzchni przełomów dimetakrylanowych sieci polimerowych

W kolejnym etapie prac, w celu scharakteryzowania morfologii dimetakrylanowych sieci polimerowych, powierzchnie ich przełomów poddałam analizie jakościowej za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Wyniki analizy obrazów AFM przedstawiłam w publikacji [41], a wyniki analizy obrazów SEM przedstawiłam w publikacji [49].

Na obrazach AFM, wykonanych przez skanowanie większych obszarów (10×10 i $25 \times 25 \mu\text{m}^2$), stwierdziłam występowanie różnic w topografii przełomów w zależności od kierunku ich wykonywania. Obrazy, przedstawiające powierzchnie przełomów prostopadłe do kierunku promieniowania inicjującego fotopolimeryzację ujawniły obecność równoległych linii, odzwierciedlających jednokierunkowe uporządkowanie aglomeratów. Ich tworzenie najprawdopodobniej zachodzi wskutek anizotropii skurczu polimeryzacyjnego, wynikającej z geometrii formy o wysokim stosunku średnicy do grubości, równym ok. 20.

Potwierdzenie tego zjawiska znalazłam w cechach topologii SEM. Na obrazach poli(Bis-GMA) oraz kopolimeru o składzie 80% Bis-GMA i 20% TEGDMA widoczne były długie obiekty morfologiczne o kształcie igieł, „wyrwanych” z masy polimeru. Pozostałe homo- i kopolimery wykazały bardziej jednorodną morfologię. Jedynie, przy krawędziach przełomów widoczne były jednokierunkowe pęknięcia.

Analiza obrazów AFM, obejmujących mniejszy obszar skanowania ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) ujawniła obecność aglomeratów mikrożeli we wszystkich poli(dimetakrylanach). Wśród zarejestrowanych obrazów, ponownie wyróżniła się morfologia poli(Bis-GMA). W przeciwieństwie do typowych dla morfologii poli(dimetakrylanów) form

o kształcie kulistym, morfologia poli(Bis-GMA) charakteryzowała się obecnością wydłużonych „prętów”, o średnicy ok. 70 nm i długości dochodzącej do 500 nm.

Powyższe wyniki wskazywały na słuszność uprzednio postawionej tezy o zróżnicowaniu morfologicznym poli(dimetakrylanów), co skłoniło mnie do podjęcia bardziej dogłębnych studiów, mających na celu ilościowe scharakteryzowanie powierzchni przełomów poli(dimetakrylanów). Do tego celu zostały wykorzystane zaawansowane metody matematyczne: analiza fraktalna, która daje narzędzia do opisu struktur geometrycznych powierzchni oraz teoria perkolacji, która daje uniwersalne narzędzia do badania zakresu wzajemnych oddziaływań w układach nieuporządkowanych o stochastycznej geometrii. W omawianym przeze mnie przypadku została ona zastosowana do opisu mechanizmu rozprzestrzeniania się przełomu.

Analiza fraktalna morfologii AFM poli(dimetakrylanów)

Badania zaprezentowane w publikacji [42] obejmowały wykorzystanie analizy fraktalnej do ilościowego opisu powierzchni przełomów poli(dimetakrylanów) stomatologicznych, zobrazowanych techniką AFM. W tym celu wyznaczone zostały: wymiar fraktalny (D_F), który informuje o stopniu wypełnienia przestrzeni przez obiekty fraktalne, oraz jego rozszerzenie – uogólniony wymiar fraktalny (D_q). Z różnicy między skrajnymi wartościami D_q : $D_{-\infty}$ i D_{∞} , obliczony został parametr ΔD . Jego wartość odnosi się do stopnia zróżnicowania powierzchni i dąży do zera wraz ze wzrostem stopnia jej homogeniczności. Topografia przełomów została dodatkowo scharakteryzowana poprzez analizę ich linii profilu w oparciu o wyznaczenie zmodyfikowanego wymiaru fraktalnego (D_β).

Badania topografii powierzchni i linii przełomów wszystkich dimetakrylanowych sieci polimerowych wykazały, że są one strukturami samopodobnymi o złożonej morfologii, którą można opisywać za pomocą narzędzi geometrii fraktalnej. Wyniki badań wykazały również, że morfologia poli(dimetakrylanów) jest zróżnicowana ilościowo i zależy od budowy chemicznej i udziałów monomerów. Poszczególne aspekty jej samopodobnej geometrii są powiązane z wybranymi właściwościami mechanicznymi. Zależności D_F z gęstością i twardością oraz D_β z twardością opisano liniowymi funkcjami rosnącymi. Liniowa zależność, która ujawniła się między ΔD i udarnością wskazuje, że tą właściwością mechaniczną rządzi stopień samopodobieństwa, charakteryzowany przez ΔD . Wraz ze wzrostem ΔD , czyli wzrostem heterogeniczności polimeru, udarność malała.

Porównanie wartości D_F , ΔD i D_β samych homopolimerów wykazało, że poli(TEGDMA) ma najbardziej homogeniczną strukturę. Duże powiększenia, uzyskane przez skanowanie powierzchni 2×2 i $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, przy których ujawniły się zależności między wymiarem fraktalnym a gęstością i twardością potwierdza dotychczasowy tok rozumowania, zakładający, że cząsteczki TEGDMA w trakcie polimeryzacji mogą przyjmować złożone konformacje, umożliwiając najwyższy stopień wypełnienia przestrzeni. Taki wynik tłumaczy stosunkowo wysoką gęstość

i twardość poli(TEGDMA). Powierzchnia poli(TEGDMA), przy braku w budowie chemicznej struktur pierścieniowych i wiązań wodorowych, jest w stanie stawiać stosunkowo wysoki opór przy punktowym obciążeniu jedynie dzięki ciasnemu upakowaniu segmentów łańcuchów sieci polimerowej.

Z drugiej strony tej skali znajdował się poli(Bis-GMA). Najniższe wartości D_F i D_β wskazują na najniższy stopień wypełnienia przestrzeni spowodowany wysoką sztywnością molekularną i dużymi wymiarami cząsteczki monomeru. Pod względem wartości ΔD poli(Bis-GMA) w grupie homopolimerów zajął miejsce pośrednie między poli(UDMA) i poli(TEGDMA), co tłumaczy najniższą udarność poli(UDMA).

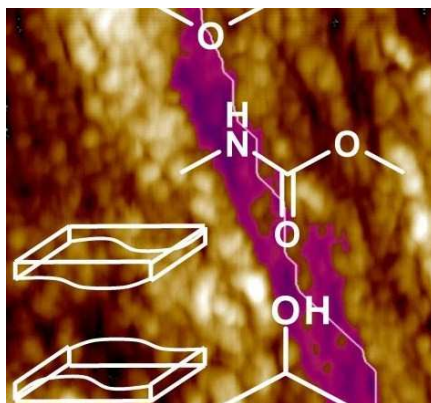
Kopolimeryzacje spowodowały ogólny wzrost wartości wymiarów fraktalnych, przy czym strukturę poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-UDMA) charakteryzowały najwyższe wartości D_F i D_β . Można to wiązać ze znacznym udziałem wagowym TEGDMA i UDMA. Tym samym potwierdziła się teza, że wraz z wprowadzeniem do struktury poli(dimetakrylanu) elastycznych cząsteczek monomerów alifatycznych wzrasta stopień wypełnienia przestrzeni przez łańcuchy polimerowe. Na podkreślenie zasługuje rola TEGDMA, jaką odgrywa w kształtowaniu morfologii dimetakrylanowych sieci polimerowych. Analiza fraktalna wykazała, że ten monomer, dodawany w celu zmniejszenia lepkości spoiwa dentystycznego powoduje wzrost homogeniczności struktury sieci polimerowej. Dzięki małym wymiarom cząsteczki i jej stosunkowo wysokiej elastyczności, nie tylko zwiększa się gęstość usieciowania polimeru, ale też stopień samopodobieństwa jego struktury.

Zastosowanie teorii perkolacji do ilościowej charakterystyki morfologii poli(dimetakrylanów)

W kolejnym etapie prac, metodykę ilościowego opisu powierzchni przełomów AFM poli(dimetakrylanów) stomatologicznych rozszerzyłam o zastosowanie teorii perkolacji. W tym celu wyznaczone zostały prawdopodobieństwo perkolacji (P) oraz długość ścieżki perkolacji (L), a ich wartości zestawione z wybranymi właściwościami poli(dimetakrylanów). Badania te zostały omówione w publikacji [43]. Analiza danych wykazała, że powierzchnie przełomów dimetakrylanowych sieci polimerowych mają strukturę perkolacyjną. Prawdopodobieństwo perkolacji oraz długość ścieżki perkolacji głównie zależą od obecności fizycznych węzłów sieci, w postaci wiązań wodorowych (Rysunek 2). W dalszej kolejności, rolę odgrywa ich siła i stopień konwersji wiązań podwójnych.

Przełom poli(TEGDMA) charakteryzował się najniższym prawdopodobieństwem perkolacji i nie udało się wykazać istnienia ścieżki perkolacyjnej, rozciągającej się między dwoma krańcami jego obserwowanych fragmentów. Sugeruje to, że węzły chemiczne, powstałe przy wysokim stopniu konwersji wiązań podwójnych, są na tyle izolowane przez cząsteczkę dimetakrylanu, nawet tak małą jak TEGDMA, że niemożliwe jest powstanie ciągłej ścieżki perkolacji penetrującej próbkę.

Rysunek 2. Ścieżka perkolacyjna w przełomach poli(dimetakrylanów).



Dopiero obecność wiązań wodorowych umożliwiła utworzenie dużych klasterów i ścieżek perkolacji. Porównanie wartości P i L poli(UDMA) i poli(Bis-GMA) pozwoliło na sprecyzowanie wpływu siły wiązań wodorowych. Poli(Bis-GMA), pomimo niższego stopnia konwersji, charakteryzowało wyższe prawdopodobieństwo perkolacji niż poli(UDMA). Ten przykład pokazał, że im wyższa jest siła wiązań wodorowych, tym większe jest P . Nie ma ona jednak wpływu na L . Obydwa homopolimery charakteryzowała obecność ścieżek perkolacji o podobnej długości.

Na przykładzie kopolimerów, wykazano z kolei, że stopień konwersji może przyczyniać się do wzrostu wartości parametrów perkolacji. Wyższymi wartościami P i L charakteryzował się kopolimer o wyższym stopniu konwersji, czyli poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-UDMA).

Wartości prawdopodobieństwa perkolacji zostały zestawione z właściwościami mechanicznymi i gęstością. Po wykluczeniu poli(TEGDMA), w strukturze którego nie występują fizyczne węzły sieci, znaleziono liniowe korelacje P z gęstością, wytrzymałością mechaniczną i udarnością.

Udarność była szczególnym przedmiotem mojego zainteresowania, ze względu na wyższą niż spodziewana kruchość poli(UDMA). Badania powierzchni przełomów z wykorzystaniem narzędzi teorii perkolacji jednoznacznie pokazały, że udarność rośnie wraz z rosnącym prawdopodobieństwem perkolacji.

Należy zaznaczyć, że brak możliwości wyznaczenia parametrów perkolacyjnych nie dyskredytuje poli(dimetakrylanu) do osiągnięcia wysokiej udarności. Jest to możliwe gdy sieć polimerowa ma wysoce samopodobną strukturę i wysoką gęstość usieciowania. Zapewniają to małe wymiary i wysoka elastyczność cząsteczki monomeru, tak jak ma to miejsce w przypadku poli(TEGDMA).

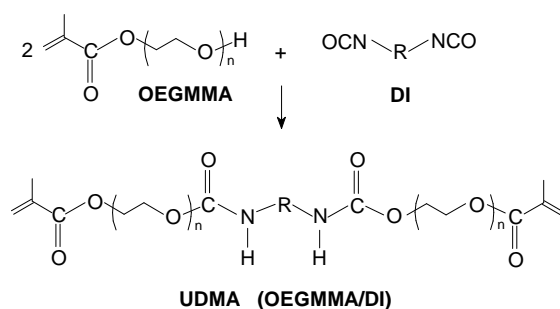
Dzięki zastosowaniu teorii perkolacji do badania powierzchni przełomów poli(dimetakrylanów) ponownie wykazano korzystną rolę TEGDMA, jako komonomeru, w kształtowaniu struktury sieci polimerowej. Jego udział w tworzeniu wiązań wodorowych w kopolimerach daje większe możliwości tworzenia dużych klasterów perkolacyjnych i ścieżek perkolacji, złożonych z chemicznych i fizycznych węzłów sieci.

Badania na grupie poli(uretano-dimetakrylanów)

Monomery i ich polimeryzacja

Uzupełnieniem powyższych struktur był układ sześciu szeregów homologicznych uretano-dimetakrylanów (UDMA) (Schemat 3), otrzymanych na drodze addycji monometakrylanów glikoli oligoetylenowych (OEGMMA), zawierających od jednej do czterech jednostek oksyetylenowych, i jednego z sześciu diizocyanianów (DI).

Schemat 3. Układ modelowy sześciu szeregów homologicznych monomerów uretanowo-dimetakrylanowych.



OEGMMA (n = 1 – 4)

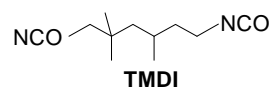
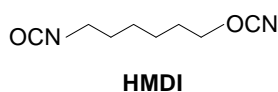
n = 1 HEMA

n = 2 DEGMMA

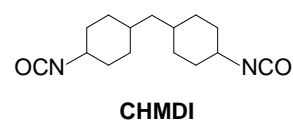
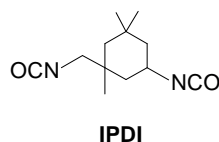
n = 3 TEGMMA

n = 4 TTEGMMA

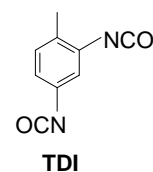
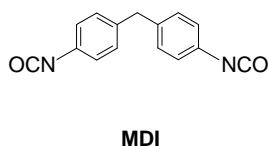
DI alifatyczne



DI cykloalifatyczne



DI aromatyczne



Atutem tego układu modelowego, było stopniowe wydłużanie jednostek skrzydłowych monomerów i wprowadzanie alternatywnych rdzeni, pochodzących od zróżnicowanych chemicznie diizocyanianów: alifatycznych – HMDI i TMDI, cykloalifatycznych – IPDI i CHMDI, aromatycznych – TDI i MDI. Synteza monomerów UDMA została opisana w moich wcześniejszych pracach [53,54]. W ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej, ta grupa polimerów została poddana kompleksowej charakterystyce, mającej na celu określenie wzajemnych zależności między strukturą i właściwościami. Wyniki tych badań opisałam w pracach [44-46,48-50].

Monomery uretanowo-dimetakrylanowe utwardzałam na drodze fotopolimeryzacji, z reguły w temperaturze pokojowej, ponieważ większość monomerów w tej temperaturze wykazywała stan ciekły. Monomery HEMA/HMDI, HEMA/CHMDI, HEMA/TDI oraz HEMA/MDI są krystalicznymi ciałami stałymi i wymagały stopienia przed rozpoczęciem naświetlania. Temperaturę polimeryzacji dobrałam odrębnie dla każdego ze stałych monomerów, na podstawie pomiarów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Jej wartość mieściła się w zakresie między temperaturą topnienia a temperaturą samorzutnej polimeryzacji termicznej monomerów. W ten sposób zyskałam możliwość otrzymania całej grupy polimerów UDMA i tym samym kompletnego scharakteryzowania tego układu modelowego sieci polimerowych. Parametry termiczne, związane z realizacją tego procesu przedstawiłam w publikacji [45].

Budowa chemiczna uretano-dimetakrylanów a właściwości fizykochemiczne ich polimerów

Badania nad zależnościami między strukturą a właściwościami poli(uretano-dimetakrylanów) rozpoczęłam od próby oceny wybranych właściwości fizykochemicznych polimerów na podstawie oceny samej budowy chemicznej monomerów. Eksperyment ten przeprowadziłam na przykładzie gęstości i temperatury zeszklenia poli(uretano-dimetakrylanów). Wykorzystując regułę addytywności objętości molowej i molowej funkcji przemiany szklistej [55], obliczyłam odpowiednio wartości gęstości i temperatury zeszklenia, które następnie porównałam z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Ze względu na złożoną budowę monomerów UDMA i dostępność danych obliczeniowych, metodę tą w pierwszej kolejności zastosowałam dla czterech poli(dimetakrylanów glikoli oligoetylenowych), a następnie dla homopolimerów czterech szeregów homologicznych UDMA: HMDI, TMDI, TDI i MDI. Wyniki tych badań zaprezentowałam w publikacji [46].

Badania nad gęstością pozwoliły na uzyskanie stuprocentowej zgodności wyników pomiędzy wartościami wyznaczonymi teoretycznie i eksperymentalnie, zarówno w sieciach polimerowych układu OEGDMA, jak i UDMA. W trakcie prac konieczne było wprowadzenie poprawki, będącej tangensem kąta nachylenia wykresu objętości molowej w liniowej funkcji liczby jednostek oksyetylenowych w łańcuchu. Poprawka uwzględniała spadek objętości molowej, który miał miejsce w rzeczywistości, wraz z wydłużaniem OEGMMA. Wskazuje to, że rosnąca długość łańcuchów oligooksyetylenowych powoduje wzrost zdolności do przyjmowania skłębionych konformacji przez cząsteczki UDMA, a przynajmniej przez ich grupy skrzydłowe. W efekcie, rośnie stopień upakowania łańcuchów polimerowych w przestrzeni, co znalazło wyraz w zaniżonych wartościach gęstości teoretycznej.

Metodyka obliczeń temperatury zeszklenia, oprócz uwzględnienia budowy chemicznej monomerów, wymagała przyjęcia założeń dotyczących sposobu interpretacji struktury sieci polimerowej. Jak pokazałam w moich wcześniejszych badaniach [54], strukturę sieci di(met)akrylanowej można interpretować w dwojaki

sposób: jako złożoną z trój- lub czterofunkcyjnych węzłów sieci. Szereg nieopublikowanych sposobów obliczeń pokazał, że największe zbliżenie wyników obliczeniowych i eksperymentalnych uzyskałam traktując cząsteczkę monomeru jako łańcuch pierwotny, rozpięty między dwoma pozbawionymi objętości trójfunkcyjnymi węzłami sieci $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$. W celu uwzględnienia efektu usieciowania polimeru zastosowałam poprawkę, będącą tangensem kąta nachylenia wykresu, będącego liniową funkcją T_{g0} i odwrotności liczby atomów łańcucha głównego, łączącego dwa węzły sieci. Do jego składu ponownie nie zaliczyłam atomów grupy $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$. W przypadku 75% polimerów UDMA uzyskałam wartości T_g , które różniły się mniej niż 20 K od wartości eksperymentalnych. Oznacza to, że zaproponowana metodyka obliczania temperatury zeszczenia poli(dimetakrylanów) pozwala jedynie na przybliżone oszacowanie jej wartości. Na różnice między wartościami eksperymentalnymi i obliczeniowymi mogą wpływać różne defekty strukturalne, takie jak niepełna konwersja wiązań podwójnych, obecność łańcuchów i grup podwieszonych, cykli i pętli, fizycznych węzłów sieci w postaci wiązań wodorowych, a nawet sama technika pomiarowa (w tym przypadku – analiza dynamiczno-mechaniczna).

Budowa chemiczna uretano-dimetakrylanów a stopień konwersji w odpowiadających im polimerach

Punktem wyjścia do badań strukturalnych na grupie poli(uretano-dimetakrylanów) było opracowanie metodyki służącej wyznaczeniu stopnia konwersji (DC), a następnie określenie wpływu budowy chemicznej UDMA na jego wartość. W pierwszej kolejności, do realizacji tego celu wykorzystałam technikę spektroskopii w podczerwieni (FT IR), a wyniki badań przedstawiłam w publikacji [45].

W badaniach DC poli(dimetakrylanów) techniką FT IR zalecane jest stosowanie metody wzorca wewnętrznego, gdzie jako pasmo odniesienia wykorzystuje się pasmo drgań rozciągających pierścienia benzenowego [25,56]. Obecność pierścieni aromatycznych w monomerach tylko dwóch szeregów homologicznych: OEGMMA/MDI i OEGMMA/TDI uniemożliwiało wyznaczenie DC tą metodą w całej grupie polimerów UDMA. Zadowolające wyniki uzyskałam, wykorzystując jako wzorzec pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej. Sposób ten ma zarówno zwolenników jak i przeciwników, nie mniej jednak jest w badaniach wykorzystywany, gdy w budowie chemicznej dimetakrylanu nie ma grupy aromatycznej [8,29].

Porównanie wartości DC wyznaczonych z wykorzystaniem wzorców w postaci pasm drgań pierścienia benzenowego i grupy karbonylowej wykazało, że ta druga metoda generuje zaniżone wartości DC . Można to uzasadnić malejącą intensywnością pasma absorpcji grupy $\text{C}=\text{O}$ w efekcie polimeryzacji. Różnica w wartościach DC była jednak przewidywalna i liniowo malała wraz z ilością grup oksyetylenowych w OEGMMA.

Analiza wartości DC w poli(uretano-dimetakrylanach) doprowadziła do następujących wniosków.

Stopień konwersji w poli(UDMA) rósł wraz ze wzrostem długości łańcucha oligooksyetylenowego, jednak w przypadku najdłuższych monomerów, delikatnie spadł. Początkowy wzrost DC był spowodowany rosnącą elastycznością cząsteczek monomerów i spadkiem ograniczeń sterycznych, co sprzyja dyfuzji reakcyjnej. Końcowy spadek DC , w wyniku finalnego wydłużenia OEGMMA, mógł być wynikiem spadku stężenia grup funkcyjnych i ich znacznego oddalenia.

Rodzaj diizocyjanianu również spowodował dywersyfikację wartości DC . Do najistotniejszych cech budowy chemicznej, które się kolejno uwidaczniały, powodując spadek DC należały: obecność podstawników w DI alifatycznym, niesymetryczna budowa cyklicznego DI i symetryczna budowa cyklicznego DI. Uszeregowanie to odpowiada rosnącej sztywności cząsteczek monomerów i oddalaniu wiązań podwójnych.

Do podobnych wniosków doprowadziły mnie badania DC , przeprowadzone w oparciu o pomiary praktycznego i teoretycznego skurczu polimeryzacyjnego. Wyniki tych pomiarów znajdują się w publikacjach [48] i [50].

Badania rentgenograficzne poli(uretano-dimetakrylanów)

Strukturę nadcząsteczkową poli(uretano-dimetakrylanów) scharakteryzowałam z wykorzystaniem rentgenografii proszkowej, która tak jak poprzednio wykazała uporządkowanie bliskiego zasięgu. Niemniej jednak, średnie wymiary aglomeratów mikrożeli (D) były zróżnicowane w zależności od budowy chemicznej UDMA. W pracy [44] przedstawiłam wyniki, które otrzymałam z badań nad homopolimerami z następujących szeregów homologicznych UDMA: HMDI, CHMDI i MDI. W latach późniejszych ponownie, już na całej grupie poli(UDMA), przeprowadziłam badania struktury nadcząsteczkowej z wykorzystaniem XRPD, co opisałam w publikacji [50]. Uzyskane wyniki pokrywały się z wynikami zaprezentowanymi wcześniej w publikacji [44]. Publikacja [50] stanowi szersze studium, poświęcone badaniu wzajemnych zależności między strukturą a właściwościami mechanicznymi poli(uretano-dimetakrylanów). Struktura sieci polimerowej została tam kompleksowo scharakteryzowana za pomocą: stopnia konwersji, gęstości usieciowania (chemicznego i fizycznego), wymiarów aglomeratów mikrożeli oraz, dodatkowo wyznaczonego, parametru d , który określa odległości międzypłaszczyznowe [52]. Biorąc pod uwagę budowę chemiczną monomerów oraz uzyskane informacje na temat struktury polimerów ocenie poddałam dwie właściwości mechaniczne: wytrzymałość przy zginaniu i udarność.

Wzrost długości łańcuchów oligooksyetylenowych spowodował wzrost możliwości zmian konformacyjnych w grupach skrzydłowych UDMA, czego skutkiem było ich ciaśniejsze upakowanie w przestrzeni. W rezultacie zaobserwowałam spadek wartości d . Jednocześnie, rosnący stopień konwersji w polimerach umożliwił wyższy stopień aglomeracji klasterów, co znalazło wyraz we wzroście wartości D .

Z punktu widzenia diizocyjanianu, w zależności od wymiarów aglomeratów mikrożeli, polimery można było podzielić na dwie grupy. W strukturze nadcząsteczkowej polimerów wywodzących się od diizocyjanianów aromatycznych występowały obiekty o wymiarach mniejszych (od 1,8 do 2,1 nm) niż w strukturze polimerów wywodzących się z diizocyjanianów alifatycznych i cykloalifatycznych (od 2,0 do 2,5 nm). Wyjaśnienie tych różnic wymagało odrębnego spojrzenia na efekty strukturalne wywierane przez DI alifatyczne i DI pierścieniowe.

Homogeniczna struktura alifatycznych poli(UDMA), charakteryzująca się wysokim stopniem wypełnienia przestrzeni i wysokim stopniem konwersji, znalazła odzwierciedlenie w stosunkowo dużych wymiarach aglomeratów mikrożeli. Monomery, zawierające ugrupowania cykloalifatyczne charakteryzowały się wyższą sztywnością i polimeryzowały do niższych stopni konwersji, co z pewnością wpłynęło na ograniczenie stopnia aglomeracji klastrów. W ich przypadku, duże wymiary aglomeratów można tłumaczyć dużą objętością zajmowaną przez przestrzenną, zazwyczaj krzeselkową, konformację pierścienia cykloheksanowego. Pod względem struktury cząsteczkowej, sieci polimerowe zawierające pierścienie benzenowe charakteryzowały się równie niskimi stopniami konwersji oraz gęstościami usieciowania. W ich przypadku małe wymiary obiektów morfologicznych można tłumaczyć ciaśniejszym upakowaniem łańcuchów w przestrzeni, ze względu na płaszczyznową konformację pierścienia benzenowego. Powyższe wytłumaczenie znalazło uzasadnienie w wynikach obliczeń odległości międzypłaszczyznowych. Polimery, zawierające pierścienie cykloalifatyczne charakteryzowały wyższe wartości d , w porównaniu do polimerów zawierających pierścienie aromatyczne.

Określenie zależności między strukturą a właściwościami fizyko-chemicznymi i mechanicznymi poli(uretano-dimetakrylanów)

Wyniki analizy strukturalnej posłużyły do wytłumaczenia właściwości fizykochemicznych i mechanicznych poli(uretano-dimetakrylanów): skurczu polimeryzacyjnego, wodochłonności, temperatury zeszklenia, modułu i wytrzymałości przy zginaniu, udarności oraz twardości. Lepkość monomerów wykorzystałam jako miarę siły oddziaływań międzycząsteczkowych. Badania te zostały szczegółowo opisane w publikacjach [48] i [50].

Wszystkie badane właściwości wykazały zależność od długości łańcucha oligooksyetylenowego oraz budowy chemicznej reszty diizocyjanianowej. Przynajmniej w części ujawnił się wpływ elastyczności cząsteczki monomeru oraz gęstości usieciowania polimeru. Wraz z wydłużaniem łańcucha oligooksyetylenowego rosła ruchliwość molekularna i malała gęstość usieciowania. W efekcie zanotowałam spadek lepkości monomeru, a także spadek temperatury zeszklenia, modułu i twardości polimeru. Rosła natomiast jego wodochłonność, udarność i wytrzymałość mechaniczna. Skurcz polimeryzacyjny głównie zależał od stężenia wiązań podwójnych i malał wraz ze wzrostem długości OEGMMA. Poszczególne właściwości polimerów były jednak wypadkową cech budowy chemicznej OEGMMA i DI.

Wyniki pomiarów lepkości monomerów wykazały, że jej wartość zależy od przestrzeni zajmowanej przez reszty diizocyjanianowe. Im większa jest przestrzeń zajmowana przez DI, tym bardziej odsunięte są od siebie cząsteczki monomerów. Powoduje to osłabienie oddziaływań międzycząsteczkowych i spadek lepkości. W ten sposób można tłumaczyć niższą lepkość monomerów, wywodzących się od DI cykloalifatycznych niż od ich aromatycznych odpowiedników. Z kolei, relatywnie wysoką lepkość monomerów na bazie HMDI tłumaczy ciasne upakowanie przestrzenne liniowych, alifatycznych łańcuchów.

Przykład polimerów, wywodzących się od IPDI pokazał, że siła oddziaływań międzycząsteczkowych odgrywa istotną rolę w kształtowaniu wodochłonności (*WS*). Wyższą niż spodziewana *WS* w tej grupie polimerów można powiązać ze stosunkowo niską siłą oddziaływań międzycząsteczkowych, ułatwiającą penetrację cząsteczek wody w głąb sieci polimerowej.

Moduł polimerów (*E*), poza elastycznością cząsteczki monomeru, wykazał zależność od stopnia konwersji. Polimery, wywodzące się od diizocyjanianów pierścieniowych o budowie asymetrycznej miały wyższy moduł niż polimery, wywodzące się od sztywniejszych, symetrycznych DI pierścieniowych, ale charakteryzujących się niższymi stopniami konwersji.

Wyniki wytrzymałości na zginanie (σ) i twardości (*HB*) pokazały, że obecność struktur cykloalifatycznych w poli(UDMA) sprzyja tym właściwościom bardziej niż obecność struktur aromatycznych. Można było również zauważyć pozytywny wpływ wywierany przez wyższe stopnie konwersji. Charakter alifatyczny DI zapewnił najwyższą wytrzymałość na zginanie i udarność, ale najniższy moduł i twardość polimerów.

Temperatura zeszklenia (T_g) rosła, a udarność (a_n) malała wraz z następującą kolejnością zmian w charakterze chemicznym DI: alifatyczny liniowy, alifatyczny podstawiony, pierścieniowy asymetryczny, pierścieniowy symetryczny. Powyższa kolejność jest związana ze stopniowym ograniczaniem możliwości rotacji wokół wiązań i zamian konformacyjnych, czyli ze wzrostem sztywności cząsteczki UDMA.

Określenie przydatności uretano-dimetakrylanów dla zastosowań w dziedzinie stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych

Właściwości monomerów i homopolimerów uretanowo-dimetakrylanowych poddałam analizie porównawczej w odniesieniu do trzech najważniejszych dimetakrylanów stomatologicznych: Bis-GMA, HEMA/TMDI, TEGDMA. Analiza ta umożliwiła wstępną ocenę monomerów UDMA pod kątem ich potencjalnego wykorzystania jako składników spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych (SKMR). Badania te szczegółowo opisałam w publikacji [48]. W kolejnym etapie, monomery o najbardziej obiecujących parametrach zostały poddane badaniom bardziej szczegółowym, które opisałam w publikacji [49]. Badania te, o charakterze pilotażowym, obejmowały analizę właściwości przykładowych spoiw, w których istotnym składnikiem były, wyłonione uprzednio UDMA.

Z analizy porównawczej wykluczyłam monomery: HEMA/HMDI, HEMA/CHMDI, HEMA/MDI i HEMA/TDI. Stan stały tych monomerów praktycznie uniemożliwia ich wykorzystanie, jako składników SKMR.

Lepkość ciekłych UDMA mieściła się w zakresie od 1.18 do 38.97 Pa·s, co jest zaletą w porównaniu do Bis-GMA, który ma lepkość ekstremalnie wysoką (1200 Pa·s). Z drugiej strony, żaden z badanych UDMA nie miał lepkości na tyle niskiej, aby potencjalnie mógł zastąpić najbardziej popularny monomer rozcieńczający – TEGDMA, charakteryzujący się bardzo niską lepkością – 0.011 Pa·s.

Kolejnej eliminacji dokonałam na podstawie temperatury zeszklenia, która wynosiła od -10 to 194 °C. Większość homopolimerów bazujących na TEGMMA i TTEGMMA miało T_g poniżej 50°C. Oznacza to, że w środowisku jamy ustnej mogłyby występować w stanie wysokoelastycznym, co dyskwalifikuje je jako składniki kompozytu.

Porównanie wartości skurczu polimeryzacyjnego (S_e) i wodochłonności (WS) polimerów wykazało, że z tej perspektywy każdy z pozostałych monomerów UDMA może być stosowany jako składnik spoiwa SKMR. S_e badanych UDMA był zbliżony do S_e Bis-GMA oraz niższy niż S_e HEMA/TMDI i TEGDMA. Maksymalna wartość WS wynosiła 49.99 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, co również jest satysfakcjonujące.

W końcowym etapie, na podstawie oceny właściwości mechanicznych, wyłoniłam pięć homopolimerów o najlepszej charakterystyce. Ich monomery: HEMA/IPDI, DEGMMA/IPDI, DEGMMA/CHMDI, DEGMMA/TDI oraz TEGMMA/TDI zakwalifikowałam do dalszych badań, mających na celu ocenę roli jaką odgrywają w kształtowaniu właściwości utwardzonych spoiw oraz możliwości ich potencjalnego zastosowania jako monomerów podstawowych, stosowanych w dimetakrylanowych spoiwach SKMR.

W tym celu zmodyfikowałam skład dwóch typowych kompozycji dimetakrylanowych, stosowanych w SKMR: Bis-GMA i TEGDMA (stosując dwa różne udziały wagowe – 80:20 i 60:40) oraz Bis-GMA, TEGDMA i HEMA/TMDI (w stosunku wagowym 42:20:38). W pierwszym przypadku Bis-GMA zastąpiłam przez HEMA/IPDI, a w drugim przypadku, HEMA/TMDI przez każdy z pięciu alternatywnych monomerów UDMA. Utwardzone spoiwa scharakteryzowałam, oceniając wpływ składu na stopień konwersji, a następnie moduł, wytrzymałość na zginanie, twardość i udarność.

Materiały otrzymane w wyniku kopolimeryzacji HEMA/IPDI z TEGDMA, w porównaniu do ich odpowiedników zawierających Bis-GMA, charakteryzowały się nieznacznie wyższym lub podobnym stopniem konwersji, wytrzymałością mechaniczną i modułem. Wyróżniała je ponad dwukrotnie wyższa twardość, ale też o połowę niższa udarność. Przypadek ten można postrzegać jako pozytywną weryfikację uprzednio wyciągniętych wniosków, mówiących o wpływie siły wiązań wodorowych na twardość i udarność. Niska siła oddziaływań międzycząsteczkowych w polimerach zawierających reszty IPDI (wykazana w badaniach lepkości) tłumaczy ich niską udarność. Z kolei, jednoczesna obecność wiązań wodorowych i pierścienia cykloheksanowego tłumaczy wysoką twardość.

W grupie spoiw zawierających alternatywne UDMA, w porównaniu do kopolimeru oryginalnego, najkorzystniej wypadł kopolimer zawierający DEGMMA/CHMDI. Ze względu na to, że wszystkie charakteryzujące go parametry mechaniczne były lepsze od parametrów kopolimeru oryginalnego, poli(Bis-GMA-co-TEGDMA-co-DEGMMA/CHMDI) zaproponowałabym jako potencjalną alternatywę dla spoiw kompozytowych rekonstrukcyjnych materiałów stomatologicznych.

Spośród zalet pozostałych UDMA mogę wymienić: poprawę modułu i wytrzymałości na zginanie – przez zastosowanie DEGMMA/TDI, wzrost udarności – przez zastosowanie TEGMMA/TDI, wzrost twardości i modułu – przez zastosowanie HEMA/IPDI. Biorąc pod uwagę wysoką twardość kopolimerów na bazie HEMA/IPDI, można rozważyć zastosowanie tego monomeru w spoiwach kompozytów służących zastępowaniu szkliwa, które jest najtwardszą tkanką, występującą w ludzkim organizmie. Udział HEMA/IPDI powinien być jednak tak dobrany, aby wzrost twardości nie odbywał się kosztem istotnego spadku udarności.

Podsumowując mogę stwierdzić, że wyselekcjonowana grupa czterech monomerów niesie duży potencjał w projektowaniu nowych SKMR. W publikacjach [48] i [49] przedstawiłam jedynie badania pilotażowe, które będą kontynuowane w przyszłości.

Podsumowanie i dalsze plany badawcze

Prace badawcze, prowadzone w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej doprowadziły do opracowania nowej, ilościowej metodyki badania struktury nadcząsteczkowej di(met)akrylanowych sieci polimerowych.

Zastosowanie rentgenografii proszkowej oraz narzędzi analizy fraktalnej i teorii perkolacji do opisu morfologii przełomów AFM umożliwiło ilościowe scharakteryzowanie struktury nadcząsteczkowej poli(di(met)akrylanów).

Badania XRPD wykazały, że struktura nadcząsteczkowa poli(di(met)akrylanów) jest zróżnicowana ilościowo w zależności od budowy chemicznej. Wielkości obiektów morfologicznych są tym większe im większe są wymiary cząsteczek monomerów, im silniejsze tworzą się z ich udziałem wiązania wodorowe oraz wyższe stopnie konwersji osiągają w wyniku polimeryzacji.

Podobne czynniki determinują stopień samopodobieństwa struktury poli(dimetakrylanu). Im cząsteczka monomeru jest mniejsza i zdolna do ciaśniejszego wypełnienia przestrzeni, tym struktura polimeru jest bardziej samopodobna.

Zastosowanie teorii perkolacji wykazało, że przełom rozprzestrzenia się wzdłuż fizycznych węzłów sieci. Im wyższa jest siła wiązań wodorowych, tym wyższe jest prawdopodobieństwo perkolacji oraz dłuższa ścieżka perkolacji.

Skompilowanie informacji na temat wszystkich cech struktury di(met)akrylanowych sieci polimerowych, czyli budowy chemicznej, struktury cząsteczkowej oraz nadcząsteczkowej, a także siły wiązań wodorowych umożliwiło mi sprecyzowanie ich wpływu na poszczególne właściwości mechaniczne.

Twardość, moduł i udarność poli(di(met)akrylanów), bardziej niż wytrzymałość mechaniczna zależą od stopnia konwersji. Ta ostatnia właściwość, aby osiągnąć wysokie wartości, wymaga obecności w cząsteczce monomeru pierścieni cykloalifatycznych lub aromatycznych oraz grup skłonnych do tworzenia silnych wiązań wodorowych, takich jak grupa hydroksylowa czy ugrupowanie uretanowe.

Silne wiązania wodorowe, obecne w strukturze poli(di(met)akrylanu), pełniąc rolę fizycznych węzłów sieci są w stanie zrekompensować wpływ niskiego stopnia konwersji na moduł, twardość i udarność.

Udarność jest właściwością, szczególnie wrażliwą na siłę wiązań wodorowych. Aby osiągnęła ona wysokie wartości przy niskich stopniach konwersji, w strukturze poli(di(met)akrylanu) powinny znaleźć się grupy zdolne do tworzenia silnych wiązań wodorowych. Ich siła powinna odpowiadać przynajmniej sile wiązania powstającemu z udziałem protonu grupy hydroksylowej. Siła wiązania wodorowego, powstającego z udziałem protonu iminowego grupy uretanowej jest niewystarczająca do osiągnięcia tego celu.

Kopolimeryzacja monomerów podstawowych z monomerami o cząsteczkach małych i elastycznych, takich jak monomer rozcieńczający – TEGDMA, jest bardzo korzystna z punktu widzenia wzrostu homogeniczności struktury sieci polimerowej. Obecność TEGDMA w kopolimerze powoduje wzrost stopnia konwersji, gęstości usieciowania, stopnia samopodobieństwa struktury i prawdopodobieństwa perkolacji oraz wydłużenie ścieżki perkolacji. Dzięki temu, głównie obserwuje się poprawę udarności, ale też modułu i twardości.

Szczegółowa analiza właściwości monomerów UDMA, ich homopolimerów i kopolimerów doprowadziła do wyłonienia czterech monomerów (HEMA/IPDI, DEGMMA/CHMDI, DEGMMA/TDI, TEGMMA/TDI) o potencjalnie interesujących właściwościach. Zamierzam je wykorzystać w dalszych badaniach nad optymalizacją składu spoiw, prowadzącą do otrzymania nowych stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych. Konsultacje, które przeprowadziłam z lekarzami stomatologami, wykazały potrzebę opracowania kompozytów o twardości i elastyczności odpowiadającej szkliwu. Zamierzam wystąpić z wnioskiem do Narodowego Centrum Nauki o finansowanie badań dotyczących tego tematu.

W najbliższej przyszłości zamierzam również pogłębić współpracę z dr inż. Moniką Krasowską, pracującą w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej. Możliwość zastosowania narzędzi geometrii fraktalnej i teorii perkolacji do opisu morfologii heterogenicznych układów polimerowych jest dla mnie bardzo inspirująca. W pierwszej kolejności tematyką tą obejmę badania spienionych materiałów poliuretanowych o różnym charakterze porów i zróżnicowanej gęstości.

Trzecim kierunkiem badań, który zamierzam rozwijać, jest kontynuacja prac nad semi-biodegradowalnymi wzajemnie przenikającymi się sieciami polimerowymi (IPN). W 2014 roku, we współpracy z dr hab. inż. Katarzyną Jaszcz (pracującą w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów) podjęłam badania, których celem jest otrzymanie materiałów o potencjalnym zastosowaniu do wypełniania ubytków tkanki kostnej, powstałych np. w wyniku złamania kości lub usunięcia torbieli.

Podstawowym, nieulegającym degradacji, składnikiem byłby usieciowany PMMA lub poli(dimetakrylan). Jako składnik ulegający degradacji hydrolitycznej wykorzystana została usieciowana żywica poliestrowo-epoksydowa, opracowana w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów przez zespół prof. dr hab. inż. Jana Łukaszczyka i dr hab. K. Jaszcz. Degradacja składnika epoksydowego zapewniłaby powstawanie *in situ* struktury porowatej, umożliwiającej migrację komórek kościotwórczych oraz przepływ substancji odżywczych.

W najbliższym czasie planuję też kontynuację współpracy z dr hab. inż. Grzegorzem Chładkiem, prof. Pol. Śl. (pracującym na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej), która będzie obejmowała badania nad modyfikacją właściwości mikrobiologicznych różnych materiałów stomatologicznych, poprzez stosowanie napełniaczy o właściwościach bakterio- i grzybobójczych.

Literatura

- [1] J.M. Powers, R.L. Sakaguchi. *Craig's restorative dental materials*, wyd. 13, Mosby, St. Louis, **2013**.
- [2] J.J. Licari. *Coating Materials for Electronic Applications*, wyd. 1, William Andrew Inc., Norwich, **2003**.
- [3] F. Di Lorenzo, S. Seiffert. *Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels*. *Polym. Chem.* **2015**:6:5515-5528.
- [4] C.R. Szczepanski, J.W. Stansbury. *Accessing photo-based morphological control in phase separated, cross-linked networks through delayed gelation*. *Eur. Polym. J.* **2015**:67:314–325.
- [5] P. Saen, M. Atai, A. Nodehi, L. Solhi. *Physical characterization of unfilled and nanofilled dental resins: Static versus dynamic mechanical properties*. *Dent. Mater.* **2016**:32:e185–e197.
- [6] S.V. Panyukov. *Theory of heterogeneities in polymer networks*. *Polym. Sci. A.* **2016**:58(6):886–898.
- [7] S. Seiffer. *Scattering perspectives on nanostructural inhomogeneity in polymer network gels*. *Prog. Polym. Sci.* **2016** w druku. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.
- [8] M. Zhang, M.A. Puska, M.G. Botelho, E.S. Säilynoja J.P. Matinlinna. Degree of conversion and leached monomers of urethane dimethacrylate-hydroxypropyl methacrylate-based dental resin systems. *J. Oral. Sci.* **2016**:58(1):15-22.
- [9] N. Moszner, U.K. Fischer, J. Angermann, V. Rheinberger. *A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for bis-GMA in restorative composites*. *Dent. Mater.* **2008**:24:694–699.
- [10] T. Buruiana, V. Melinte, H. Aldea, I. Pelin, E.C. Buruiana. *A new fluorinated urethane dimethacrylate with carboxylic groups for use in dental adhesive compositions*. *Mater. Sci. Eng. C.* **2016**:62:96–104.
- [11] G.C. Martim, C.S. Pfeifer, E.M. Griotto. *Novel urethane-based polymer for dental applications with decreased monomer leaching*. *Mater. Sci. Eng. C.* **2017**:72:192-201.
- [12] M.L. Duarte, L. Mediana, P. Reyes, S. Perez, A. Gonzales. *Biobased isosorbide methacrylate monomer as an alternative to bisphenol A glycerolate dimethacrylate for dental restorative applications*. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**:134:44591.
- [13] B.A. Yu, D.L. Liu, F. Liu, J.W. He. *Preparation and characterization of light-cured dental resins without methacrylate monomers derived from bisphenol A*. *Adv. Polym. Technol.* **2016**:33:21417.

- [14] K. Dusek, W. MacKnight, *Cross-Linking and Structure of Polymer Networks*, W: Crosslinked polymers: chemistry, properties, and applications, R.A. Dickie, S.S. Labana, R.S. Bauer Eds., American Chemical Society, Washington, **1988**:1:2-27.
- [15] K.S. Anseth, C.N. Bowman. *Kinetic gelation predictions of aggregation in tetrafunctional monomer polymerizations*. J. Polym. Sci., B: Polym. Phys. **1995**:33:1769-1780.
- [16] V. Roshchupkin, S. Kumaz. *Network Structure Formation (Radical Polymerization)*, W: Polymeric Materials Encyclopedia. CRC Press. Boca Raton. **1996**:6:4576-4581.
- [17] G. Hild. *Model networks based on 'endlinking' processes: synthesis, structure and properties*. Prog Polym Sci, **1998**:23:1019-1149.
- [18] J.E. Elliott, L.G. Lovell, C.N. Bowman. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. Dent. Mater. **2001**:17:221–229.
- [19] E. Andrzejewska. *Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers*. Prog. Polym. Sci. **2001**:26(4):605-665.
- [20] H. Dickens, J.W. Stansbury, K.M. Choi, C.J.E. Floyd. *Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins*. Macromolecules **2003**:36:6043-6053.
- [21] J. Ferracane, *Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins*, Dent. Mater. **1985**:1:11-14.
- [22] A. Kannurpatti, J. Anseth, Ch.N. Bowman. *A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photo-polymerizations of multifunctional (meth)acrylates*. Polymer. **1998**:39(12):2507-2513.
- [23] E. Asmussen, A. Peutzfeldt. *Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites*. Dent. Mater. **1998**:14(1):51-56.
- [24] H. Galina. *Budowa topologiczna a elastyczność usieciowanych elastomerów*. Polimery. **1999**:44(7-8):496-504.
- [25] I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou. *Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins*. Biomaterials, **2002**:23:1819-1829.
- [26] L. Rey, J. Duchet, J. Galy, H. Sautereau, D. Vouagner, L. Carrion. *Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerization*. Polymer. **2002**:43:4375-4384.
- [27] F. Gonçalves, Y. Kawano, C.S. Pfeifer, J.W. Stansbury, R.R. Braga. *Influence of bis-GMA, TEGDMA, and bis-EMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites*. Eur. J. Oral Sci. **2009**:117:442–446.
- [28] C.S. Pfeifer, Z.R. Shelton, R.R. Braga, D.W. Moller, J.C. Machado, J.W. Stansbury. *Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites*. Eur. Polym. J., **2011**:47:162–170.
- [29] M. Podgórski. *Structure–property relationship in new photo-cured dimethacrylate based dental resins*. Dent. Mater. **2012**:28:398–409.
- [30] J.W. Stansbury. *Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions*. Dent. Mater. **2012**:28(1):13-22.
- [31] M. Krzeminski, M. Molinari, B. Defoort, X. Coqueret. *Nanoscale heterogeneities in radiation-cured diacrylate networks: Weakness or asset?* Radiat. Phys. Chem. **2013**:84:79-84.
- [32] A.A. Gurtovenko, Yu. Gotlib, H. Kilian *Viscoelastic dynamic properties of heterogeneous polymer networks with domain structure*. Macromol. Theory Simul. **2000**:9:388–397.
- [33] Yu. Gotlib, A.A. Gurtovenko, H.G. Kilian. *Relaxation Modulus of Heterogeneous Polymer Networks with the Domain Structure*. Polym. Sci. A, **2001**:43(3):308–314.
- [34] M. Krzeminski, M. Molinari, M. Troyon, X. Coqueret. *Characterization by Atomic Force Microscopy of the Nanoheterogeneities Produced by the Radiation-Induced Cross-Linking Polymerization of Aromatic Diacrylates*. Macromolecules. **2010**:43:8121–8127.

- [35] M. Krzeminski, M. Molinari, M. Troyon, X. Coqueret, *Calorimetric Characterization of the Heterogeneities Produced by the Radiation-Induced Cross-Linking Polymerization of Aromatic Diacrylates*, *Macromolecules*. **2010**:43(8):3757-3763.
- [36] Guo Z, Sautereau H and Kranbuehl D. *Evidence for spatial heterogeneities observed by frequency dependent dielectric and mechanical measurements in vinyl/dimethacrylate systems*. *Polymer*, **2010**:26:416–425.
- [37] P. Béhina, G. Stoclet, D. Rusec, M. Sadound. *Dynamic mechanical analysis of high pressure polymerized urethane dimethacrylate*. *Dent. Mater.* **2014**:30:728–734.
- [38] A. Suzuki, M. Yamazaki, Y. Kobiki. *Direct observation of polymer gel surfaces by atomic force microscopy*. *J. Chem. Phys.* **1996**:104:1751-1757.
- [39] L.A. Linden, J.F. Rabek. *Dental polymers (hydrogels)* i Y. Tsuchitami, T. Wada. *Dental sealants*, W: *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press. Boca Raton. **1996**:3:1868-1875.
- [40] S. Achilias, M. Karabela, I. Sideridou. *Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins. Part I. Isoconversional kinetic analysis*. *Thermochim. Acta.* **2008**:472:74–83.
- [41] [H2] I. Barszczewska-Rybarek. *Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA*. *Dent. Mater.* **2009**:25:1082-1089
- [42] [H4] I. Barszczewska-Rybarek, M. Krasowska. *Fractal analysis of heterogeneous polymer networks formed by photopolymerization of dental dimethacrylates*. *Dent. Mater.* **2012**:28:695-702.
- [43] [H9] M. Krasowska, I. Barszczewska-Rybarek. *The percolation theory in studying the morphology of polymer networks formed by photopolymerization of dental dimethacrylates*. *Eur. Polym. J.* **2016**:76:77-78.
- [44] [H1] I. Barszczewska-Rybarek. *Badanie wpływu struktury uretano-dimetakrylanów na morfologię i właściwości otrzymywanych z nich polimerów*. *Polimery*. **2008**:53(3):190-194.
- [45] [H3] I. Barszczewska-Rybarek. *Quantitative determination of degree of conversion in photocured poly(urethane-dimethacrylate)s by FTIR spectroscopy*. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**:123:1604-1611.
- [46] [H5] I. Barszczewska-Rybarek. *Prediction of physical properties of dimethacrylate polymer networks by a group contribution approach*. *Int. J. Polym. Anal. Character.* **2013**:18(2):93-104.
- [47] [H6] I. Barszczewska-Rybarek. *A new approach to morphology studies on diacrylate polymer networks using X-ray powder diffraction*. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**:214(9):1019-1026.
- [48] [H7] I. Barszczewska-Rybarek. *Characterization of urethane-dimethacrylate derivatives as alternative monomers for the restorative matrix*. *Dent. Mater.* **2014**:30:1336-1344.
- [49] [H8] I. Barszczewska-Rybarek, S. Jurczyk. *Comparative study of structure-property relationships in polymer networks based on Bis-GMA, TEGDMA and various urethane-dimethacrylates*. *Materials*. **2015**:8:1230-1248.
- [50] [H10] I. Barszczewska-Rybarek. *The role of molecular structure on impact resistance and bending strength of photocured urethane-dimethacrylate polymer networks*. *Polym. Bull.* **2017**, w druku, DOI: 10.1007/s00289-017-1944-z.
- [51] G. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press. **1997**.
- [52] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, wyd 3, Prentice Hall, NY, **2001**.
- [53] I. Barszczewska-Rybarek, M. Gibas, M. Kurcok. *Evaluation of the network parameter in aliphatic poly(urethane dimethacrylate)s by dynamic thermal analysis*. *Polymer*, **2000**:41:3129-3135.
- [54] I. Barszczewska-Rybarek, A. Korytkowska, M. Gibas. *Investigations on the structure of poly(dimethacrylate)s*. *Des Monom. Polym* **2001**:4(4):301–314.
- [55] D.W. Van Krevelen. *Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Amsterdam. Elsevier. **2009**.

[56] F.M. Collares, F.F. Portella, V.C. Leitune, S.M. Samuel. *Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR*. Braz. Oral. Res. **2014**:28(1):1-7.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moja początkowa aktywność badawcza związana był z otrzymywaniem oligoestrów ciekłokrystalicznych, kiedy w 1996r., pod kierunkiem dr inż. Jerzego Majnusza wykonywałam pracę magisterką pt. „*Synteza oligomerów ciekłokrystalicznych i badanie ich mieszalności z wybranymi polimerami tworzywowymi*”. W ramach pracy magisterskiej otrzymałam i scharakteryzowałam ciekłokrystaliczne oligoestry z izononyłowymi, benzyloksyłowymi i chlorowymi grupami skrzydłowymi. Zbadałam również ich mieszalność z wybranymi polimerami wielkotonażowymi: polipropylenem, polistyrenem i poli(chlorkiem winylu).

Po uzyskaniu tytułu magistra, w roku 1996, zostałam zatrudniona w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej i jednocześnie rozpoczęłam studia doktoranckie. W ramach pracy doktorskiej, pt. „*Badanie struktury nowych poli(dimetakrylanów)*”, pod kierunkiem dr hab. inż. Mirosława Gibasa, prof. Pol. Śl., rozpoczęłam badania nad parametrami charakteryzującymi strukturę cząsteczkową dimetakrylanowych sieci polimerowych. W tamtym czasie, opracowałam syntezę i otrzymałam grupę dwudziestu czterech monomerów uretanowo-dimetakrylanowych, które utwardzałam na drodze polimeryzacji termicznej. Badania nad strukturą poli(dimetakrylanów) obejmowały wyznaczenie różnymi technikami, parametru sieci i stopnia konwersji. Ich wartości powiązałam z gęstością usieciowania za pomocą prostych równań matematycznych. W badaniach wykorzystałam wiele technik instrumentalnych: analizę dynamiczno-mechaniczną, różnicową kalorymetrię skaningową, spektroskopię w podczerwieni (dla układów zawierających pierścienie aromatyczne) oraz badanie równowagowego stopnia spęcznienia i skurczu polimeryzacyjnego. Większość pomiarów wykonałam samodzielnie, wykorzystując aparaty dostępne w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów. Tym samym zyskałam wiedzę i doświadczenie związane z tymi technikami, które w późniejszych latach wykorzystałam w pracy naukowej i dydaktycznej oraz w rozwiązywaniu problemów przemysłowych.

Po uzyskaniu tytułu doktora nauk chemicznych, w roku 2002, przez krótki czas kontynuowałam współpracę z prof. Gibasem oraz z zespołem prof. Łukaszczyka. W tamtym czasie realizowałam zadania związane z wykonywaniem pomiarów metodą spektroskopii NMR oraz prowadzeniem i badaniem procesów fotopolimeryzacji monomerów metakrylanowych (grant KBN nr 3 T09B 062 27) i żywic poliestrowych, zawierających boczne ugrupowania allilowe (grant KBN nr 4 T09B 115 24). W późniejszym okresie, w latach 2010-2014, współpracowałam także z dr inż. Bartoszem Janickim (członkiem zespołu prof. Łukaszczyka), w zakresie konsultacji służącej opracowaniu metodyki polimeryzacji i charakterystyki poli(dimetakrylanów) otrzymanych z nowych monomerów na bazie izosorbidu do zastosowań stomatologicznych.

Jednocześnie moje główne zainteresowania naukowo-badawcze skoncentrowały się na zagadnieniach z zakresu inżynierii materiałowej multi(met)akrylanowych sieci polimerowych. Badaniami objęłam poszukiwanie, a następnie sformułowanie zależności pomiędzy właściwościami fizyko-mechanicznymi polimerów a cechami ich struktury. Pomimo powszechnego zastosowania poli(dimetakrylanów) w stomatologii, wciąż nie było odpowiedzi na wiele pytań dotyczących natury ich zachowania fizykomechanicznego. W 2006 roku zapoczątkowałam badania nad strukturą nadcząsteczkową poli(dimetakrylanów), z wykorzystaniem AFM i XRPD. Zainicjowało to dalsze badania, opisane powyżej i będące podstawą osiągnięcia przedstawionego do oceny. W roku 2011 nawiązałam współpracę z dr M. Krasowską, która zaowocowała zastosowaniem analizy multifraktalnej i teorii perkolacji w ilościowym opisie obrazów AFM powierzchni przełomów polimerów.

W roku 2009, we współpracy z prof. G. Chładkiem, rozpoczęłam badania nad modyfikacją handlowych miękkich podścielęń protez stomatologicznych o zwiększonej odporności mikrobiologicznej. Stosowane w praktyce podścielena, nawet przy dużej dbałości o higienę, już po kilku miesiącach pokrywają się płytką bakteryjną oraz koloniami grzybów drożdżopodobnych. Rozwiązania problemu poszukiwaliśmy poprzez wprowadzenie do tego typu materiałów nanocząstek srebra. Prace były realizowane w ramach grantu MNiSW nr N N518 425836.

W roku 2014 rozpoczęłam badania nad nowymi semi-biodegradowalnymi materiałami polimerowymi o potencjalnym zastosowaniu do wypełniania ubytków tkanki kostnej. Materiały oparte były o wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (IPN) na bazie poli(dimetakrylanów) oraz biodegradowalnej żywicy epoksydowej, opracowanej przez dr hab. K. Jaszcz. Badania te zaowocowały powstaniem jednej publikacji i jednego zgłoszenia patentowego. Są obecnie kontynuowane.

Osiągnięcia naukowo-badawcze przed uzyskaniem stopnia doktora:

- Opracowanie syntezy nowych monomerów uretanowo-dimetakrylanowych,
- Charakterystyka struktury cząsteczkowej dimetakrylanowych sieci polimerowych poprzez wyznaczenie:
 - parametru sieci, z wykorzystaniem analizy dynamiczno-mechanicznej oraz w pomiarach równowagowego stopnia spęcznienia,
 - stopnia konwersji wiązań podwójnych z wykorzystaniem: różnicowej kalorymetrii skaningowej, spektroskopii w podczerwieni dla układów zawierających ugrupowania aromatyczne, pomiarów skurczu polimeryzacyjnego,
- Wyprowadzenie prostych równań matematycznych, wiążących gęstość usieciowania ze stopniem konwersji oraz z parametrem sieci i masą cząsteczkową jednostki powtarzalnej.

Osiągnięcia naukowo-badawcze po uzyskaniu stopnia doktora:

- Jakościowa analiza morfologii przełomów poli(di(met)akrylanów), z wykorzystaniem mikroskopii SEM i AFM,
- Ilościowa charakterystyka morfologii przełomów, w oparciu o analizę obrazów AFM, z wykorzystaniem metod multifrakalnych i teorii perkolacji,
- Ilościowa charakterystyka struktury nadcząsteczkowej poli(di(met)akrylanów) z wykorzystaniem rentgenografii proszkowej,
- Wykazanie różnic jakościowych i ilościowych w strukturze nadcząsteczkowej, w zależności od budowy chemicznej poli(di(met)akrylanów),
- Opracowanie metodyki kompleksowej analizy struktury poli(di(met)akrylanów), w oparciu o budowę chemiczną monomerów, strukturę cząsteczkową i strukturę nadcząsteczkową,
- Wyjaśnienie właściwości mechanicznych di(met)akrylanowych sieci polimerowych na podstawie wyników kompleksowej analizy strukturalnej,
- Wyjaśnienie przyczyn wysokiej kruchości poli(uretano-dimetakrylanów),
- Scharakteryzowanie całej grupy monomerów UDMA pod kątem ich przydatności dla stomatologii i wyłonienie monomerów o największym potencjale aplikacyjnym,
- Opracowanie metody otrzymywania i scharakteryzowanie semi-biodegradowalnych sieci typu IPN, na bazie poli(dimetakrylanów) i biodegradowalnych żywic poli(estrowo-epoksydowych),
- Współdziałanie w badaniach nad protetycznymi podścieleniami silikonowymi o właściwościach grzybo- i bakteriobójczych.

Całkowity dorobek naukowy:

- 30 publikacji (w tym 20 w czasopiśmie indeksowanym w bazie Web of Science o sumarycznym IF = 33,903), z czego:
 - przed obroną doktoratu – 7 publikacji (3 w czasopiśmie indeksowanym w bazie Web of Science, o sumarycznym IF = 2,355)
 - po obronie doktoratu – 23 publikacje (17 w czasopiśmie indeksowanym w bazie Web of Science, o sumarycznym IF = 31,548), z których 10 publikacji (w czasopiśmie indeksowanym w bazie Web of Science o sumarycznym IF = 23,341) stanowi powiązany tematycznie cykl i jest podstawą rozprawy habilitacyjnej, przedstawionej do oceny,
- 1 zgłoszenie patentowe,
- 39 doniesień konferencyjnych, z czego 33 po obronie doktoratu, prezentowanych na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (w większości z nich brałam czynny udział).

Według ISI Web of Science, moje prace cytowane były 152 razy, a indeks Hirscha mojego dorobku wynosi 7.

Za swoją działalność naukową zostałam wyróżniona dwoma Nagrodami Rektora Politechniki Śląskiej (nagrodą zespołową w 2014 roku oraz nagrodą indywidualną w 2015 roku), a także Nagrodą Zespołową Rektora Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w roku 2010.

W roku 2015 zostałam zaproszona przez czasopismo *Materials* (wyd. MDPI Open Access), do nieodpłatnej publikacji artykułu w numerze specjalnym pt. *Dental Materials*. Efektem współpracy jest publikacja H8 [49].

Równoległe z działalnością naukową, w latach 2006 – 2016, podjęłam działania służące rozwiązaniu problemów technologicznych występujących w przemyśle. Zaowocowało to powstaniem szeregu opracowań, których wyniki wykorzystane zostały, m in. przez następujące zakłady przemysłowe: Hutchinson Poland Sp. z o.o. (2006), Deo Line S.C. (2006 i 2010), 2H Plast Polska Sp. z o.o. (2008), Lotos Parafiny Sp. z o.o. (2008), Huhtamaki Polska Sp. z o.o. (2009), Geo Globe Polska Sp. z o.o. (2009).

W roku 2016, we współpracy z firmą Kumibex Sp. z o.o. oraz Instytutem Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego opracowałam technologię przerobu odpadów sztywnej pianki PU na materiały termoizolacyjne dla budownictwa. Praca została sfinansowana z dotacji PARP w postaci Bonu na innowacje dla MŚP nr POIR.02.03.02-24-0008/15-00.

W 2011 roku, jako ekspert zewnętrzny Naczelnej Organizacji Technicznej, opracowywałam opinię o innowacyjności technologii kontrolowanego uziarniania wypełniacza w produkcji kanałów polimerowych oraz gzymsów mostowych.

W 2017 roku, opracowywałam opinię o innowacyjności technologii ponownego wykorzystania poliuretanowych izolacji budowlanych.

W latach 2012-2017 wykonałam kilkanaście recenzji artykułów naukowych na prośbę międzynarodowych czasopism indeksowanych w bazie Web of Science.

6. Omówienie działalności dydaktycznej

Moje zainteresowania naukowe w dużej mierze pokrywają się z działalnością dydaktyczną. Od 1 października 1996 pracuję w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego na etacie dydaktyczno-naukowym. Daje mi to możliwość współtworzenia i unowocześniania procesu kształcenia studentów.

W latach 1996-2002 przebywałam na urlopie bezpłatnym, w celu odbycia studiów doktoranckich. W tym czasie realizowałam zajęcia dydaktyczne w wymiarze 120 godzin rocznie, wynikające z obciążenia dla doktorantów. Były to zajęcia laboratoryjne z następujących przedmiotów: Chemia polimerów, Technologia polimerów, Technologia organicznych powłok ochronnych, Identyfikacja i analiza tworzyw sztucznych.

Po obronie doktoratu, w latach 2002-2006, pracowałam na stanowisku asystenta, następnie w latach 2006-2010 – adiunkta, 2010-2012 – asystenta, i od 2012 do dzisiaj na stanowisku adiunkta.

W trakcie pracy dydaktycznej prowadziłam wszystkie formy zajęć: wykłady, seminaria, seminaria dyplomowe, laboratoria i projekty. Zajęcia w dużej mierze realizowałam w wymiarze znacznie przewyższającym pensum. Moje obciążenie roczne zazwyczaj przewyższało 350 godzin, a w latach 2005-2009 wynosiło średnio 420 godzin. W tamtych latach opracowałam program większości prowadzonych przez mnie wykładów i pozostałych form zajęć. Część z nich jest prowadzona w języku angielskim. Opracowane przeze mnie programy przedmiotów cały czas rozwijam i doskonalę, jak również uczestniczę w tworzeniu nowych przedmiotów.

Ogólna tematyka prowadzonych przeze mnie zajęć dotyczy metod badania i oceny właściwości tworzyw polimerowych, sposobów ich modyfikacji, kierunków zastosowań oraz metod przetwórstwa. Zagadnienia prezentuję na przykładzie polimerów masowych, konstrukcyjnych, jak również o właściwościach specjalnych.

Do najważniejszych wykładów, znajdujących się w moim dorobku dydaktycznym mogę zaliczyć:

- na kierunku Technologia Chemiczna: Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych (45 h), Identyfikacja i analiza tworzyw sztucznych (15 h), Technologia polimerów II (15 h), Otrzymywanie i charakterystyka wybranych tworzyw polimerowych (10 h), Materials Science and Corrosion (6 h),
- na kierunku Technologia Chemiczna (dla studentów studiów niestacjonarnych): Tworzywa sztuczne – otrzymywanie, charakterystyka i przetwórstwo (15 h).
- na kierunku Chemia: Polimery wysokomodułowe i specjalne (30 h), Zastosowanie tworzyw sztucznych w technice i w życiu codziennym (30 h),
- na Makrokierunku: Characterization of Chemicals, Materials Structure and Properties (4 h) oraz Manufacturing, Processing and Application of Polymers (21 h),
- na kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji (dla studentów Wydziału Organizacji i Zarządzania): Technologia polimerów i tworzyw (10 h).

Pozostałe zajęcia dydaktyczne, które prowadziłam w latach 2002-2017 to:

- Laboratoria z przedmiotów: Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych, Identyfikacja i analiza tworzyw sztucznych, Technologia polimerów, Otrzymywanie i charakterystyka wybranych tworzyw polimerowych, Technologia chemiczna – procesy, Characterization of Chemicals, Materials Structure and Properties oraz Manufacturing, Processing and Application of Polymers,
- Seminaria z przedmiotów: Polimery wysokomodułowe i specjalne, Technologia polimerów i tworzyw oraz seminaria dyplomowe magisterskie,
- Ćwiczenia z przedmiotów: Angielska terminologia, Język angielski w biotechnologii,
- Projekt technologiczny.

Obecnie koordynuję następujące przedmioty: Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych, Identyfikacja i analiza tworzyw sztucznych, Polimery wysokomodułowe i specjalne, Projekt technologiczny.

W ramach działalności dydaktycznej organizuję cykliczne zajęcia wyjazdowe do zakładów przemysłowych, zajmujących się przetwórstwem tworzyw sztucznych. Najczęściej odwiedzamy zakłady: Lentex S.A., Jiffy Packaging Sp. z o.o., Logstor Polska Sp. z o.o., Izo-Erg S.A., Conbelts S.A., Plastic Omnium Auto Exteriors Sp. z o.o., Fabryka Plastików Gliwice Sp. z o.o., Nitroerg S.A., NP Polska Sp. z o.o..

Prowadzę również prace dyplomowe magisterskie i inżynierskie. Przed otrzymaniem tytułu doktora byłam opiekunem 7 prac magisterskich. Po otrzymaniu tytułu doktora byłam promotorem 26 prac magisterskich i 18 inżynierskich. 3 spośród prac magisterskich zostały wykonane we współpracy z zakładami przemysłu tworzyw sztucznych. 4 prace magisterskie i 3 inżynierskie zostały napisane i obronione w języku angielskim, przez studentów Makrokierunku. W tym czasie wykonałam kilkadziesiąt recenzji prac dyplomowych magisterskich i inżynierskich.

W roku 2016 zostałam wyróżniona Nagrodą Zespołową Rektora Politechniki Śląskiej za działalność dydaktyczną.

Moja aktywność dydaktyczna wykracza poza Uczelnię.

W 2014 roku podjęłam współpracę z firmą EMT Systems, na zlecenie której przeprowadziłam całodniowe szkolenie dla inżynierów przemysłu tworzyw sztucznych.

W latach 2002 i 2003 uczestniczyłam w programie „Wspólna matura” i brałam udział w pracach Komisji Maturalnych w liceach w Zabrze.

Kilkukrotnie prezentowałam laboratorium analizy termicznej w ramach Dni Otwartych Wydziału Chemicznego.

7. Omówienie działalności organizacyjnej

W latach 1997-2005 trzykrotnie brałam udział w zorganizowaniu Gliwickiego Seminarium Polimerowego.

W latach 1998 i 1999 współorganizowałam wyjazdowe seminaria dla doktorantów w Wiśle.

W latach 1999-2008 byłam członkiem Rady Wydziału.

Od 2003 roku jestem członkiem Rady Jednostki Certyfikującej Wyroby działającej przy Oddziale Zamiejscowym Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

Od 2009 roku pracuję w KT nr 168 ds. Wyrobów z Tworzyw Sztucznych, jako reprezentant Politechniki Śląskiej.

W kadencji 2012-2016 byłam członkiem Uczelnianej Komisji Dyscyplinarnej ds. Doktorantów.

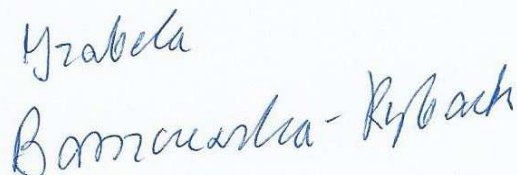
W roku 2014 otrzymałam Brązowy Medal za Długoletnią Służbę, przyznany przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej.

Jestem członkiem Wydziałowej Komisji Wyborczej w kadencji na lata 2016-2020.

Jestem członkiem Wydziałowej Komisji ds. Programu Studiów w kadencji na lata 2016-2020.

Pełnię funkcję pełnomocnika Dziekana ds. Studiów Zaocznych w kadencji na lata 2016-2020.

Prowadzę działalność organizacyjną w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów, która obejmuje planowanie obciążeń dydaktycznych, opracowanie planu zajęć, prezentację programu specjalności „Technologia polimerów i tworzyw sztucznych”, opiekę nad laboratorium analizy termicznej.



Izabela
Bannarska-Rybacka

Gliwice, 3 marca 2017