

Autoreferat

1. **Imię i Nazwisko:** Joanna Rydz-Pawlak

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

1992 Stopień magistra chemii ze specjalnością agrobiocemia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu (obecnie Uniwersytet Opolski)

Tytuł pracy: Badanie zanieczyszczenia mikrobiologicznego płynnego nawozu organicznego z fermi drobiarskiej, ze szczególnym uwzględnieniem bakterii patogennych

2005 Stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Tytuł rozprawy: Modelowanie struktury biodegradowalnych poliestrów alifatycznych

Promotor: Prof. dr hab. inż. Marek Kowalczyk

3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych:**

11.1995-do dziś Zatrudnienie w **Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk** w Zabrzu (CMPW PAN, dawniej Centrum Chemii Polimerów PAN, Zakład Polimeryzacji Jonowej);

Obcne stanowisko specjalista w Pracowni Materiałów Biodegradowalnych

02.1996-06.2007 Stanowisko asystenta w CMPW PAN

07.2007-08.2019 Stanowisko adiunkta w CMPW PAN

2003/2005/2006 Asystent w Instytucie Chemii i Ochrony Środowiska **Akademii im. Jana**
(semestr letni) **Długosza w Częstochowie** (dawniej Wyższej Szkoły Pedagogicznej)

04.2013-09.2015 Doświadczony naukowiec w **Instytucie Polimerów Bułgarskiej Akademii Nauk** w Sofii, Zakład Polimerów Amfifilowych i Jonogennych

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.):

Prowadzę badania w dziedzinie polimerów przyjaznych środowisku, w szczególności dotyczące zależności między strukturą polimerów (bio)degradowalnych a ich właściwościami, analizując procesy (bio)degradacji poliestrów w różnych środowiskach, a także oceniając możliwość ich zastosowania w różnych dziedzinach, m.in. jako (bio)degradowalne opakowania dla produktów o długim terminie ważności. Stosowanie zarówno polimerów (bio)degradowalnych jak i wytwarzanych z surowców odnawialnych (dotyczy polimerów konwencjonalnych i (bio)degradowalnych) lub na drodze recyklingu materiałowego, ma znaczący wkład w osiągnięciu celów gospodarki o obiegu zamkniętym zwłaszcza w medycynie, rolnictwie i sektorze opakowaniowym. Badania dotyczące polimerów (bio)degradowalnych i możliwości ich zastosowań są obecnie bardzo ważne zarówno z naukowego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Zaawansowane i przyjazne dla środowiska tworzywa polimerowe brane są coraz częściej pod uwagę w nowych zastosowaniach, takich jak nadprzewodniki, materiały inżynierskie i nowoczesne systemy opakowań. Prace badawcze prowadzone nad rozszerzeniem możliwości aplikacyjnych tworzyw (bio)degradowalnych i nad określeniem warunków, w których ich stosowanie jest uzasadnione stanowią zatem istotny wkład zarówno w rozwój chemii polimerów jak i ochrony środowiska.

I. NOWA STRATEGIA BADAŃ POLIESTRÓW (BIO)DEGRADOWANYCH W PROGNOZOWANIU KIERUNKÓW ORAZ ZAKRESU ICH ZASTOSOWAŃ (Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych)

I.1. ZARYS I KONCEPCJA BADAŃ BĘDĄCYCH PODSTAWĄ WNIOSKU

Tradycyjne tworzywa sztuczne, jako jedne z podstawowych materiałów inżynierskich stały się wszechobecne niemal w każdej dziedzinie życia człowieka i zastępują skutecznie używane od wieków drewno, szkło czy metale. Wykorzystanie tradycyjnych tworzyw sztucznych w różnych dziedzinach a zwłaszcza, jako opakowań żywności i kosmetyków powoduje jednak znaczący wzrost odpadów, który skutkuje wzrostem zanieczyszczenia środowiska gdyż ze względu na swą budowę chemiczną polimery takie nie ulegają rozkładowi w warunkach naturalnych. Dodatkowo trudności związane z ich recyklingiem, wynikające między innymi z zanieczyszczeń trudnymi do usunięcia oleistymi substancjami ze środków spożywczych bądź kosmetycznych sprawiają, że typowe opcje utylizacji (w zależności od właściwości tworzyw sztucznych: recykling materiałowy lub odzysk monomeru) nie zawsze są możliwe i pozostawał dotąd głównie odzysk energetyczny.

W ekosystemie węgiel jest częścią zamkniętego cyklu, a zakłócenie tego cyklu prowadzi do

nieodwracalnych przemian w środowisku. Zatem tak istotne jest, aby oparte na węglu polimery nie zakłócały jego globalnego obiegu. Współczynnik konwersji surowców kopalnych (ropopochodnych) poprzez otrzymane z nich tradycyjne tworzywa sztuczne charakteryzuje się całkowitą nierównowagą w odniesieniu do tempa ich zużycia (konsumpcji) i odnawiania, natomiast przy wykorzystaniu zasobów pochodzenia naturalnego (np. biomasy) jako surowców do produkcji polimerów, oraz syntetycznych polimerów ulegających (bio)degradacji tempo odnawiania dwutlenku węgla jest zbilansowane z jego zużyciem, co prowadzi do równowagi w środowisku. [1] Kwestie środowiskowe, a także stopniowe wyczerpywanie się światowych zasobów ropy naftowej skłaniają naukowców do poszukiwań alternatywnych źródeł surowców, a zatem polimery z surowców odnawialnych odgrywają coraz większą rolę w życiu człowieka. Rozwój polimerów przyjaznych dla środowiska, otrzymywanych w zgodzie z ideą zrównoważonego rozwoju (zarówno (bio)degradowalnych jak i/lub z surowców odnawialnych o zminimalizowanym śladzie węglowym) jest uzasadniony z ekonomicznego a przede wszystkim z ekologicznego punktu widzenia. [2]

Poliestry (bio)degradowalne takie jak polilaktyd (PLA), polihydroksyalkaniany (PHA) czy kopoliestry z jednostkami alifatycznymi są grupą związków wykazujących zbliżone właściwości i mechanizmy zachodzenia reakcji i zjawisk. Sprawia to, że gotowe produkty wykonane z tych polimerów zapewniają konkretne, ograniczone czasowo zastosowania i można je poddać recyklingowi, co ma zatem istotne przełożenie na stan środowiska przyrodniczego. Większość poliestrów (bio)degradowalnych posiada duży potencjał do stosowania jako opakowania, ponieważ wykazują właściwości termoplastyczne i dobre parametry przetwórcze. Ich właściwości zależą od budowy chemicznej łańcucha głównego oraz łańcuchów bocznych. Poliestry alifatyczne z krótkimi łańcuchami bocznymi wykazują właściwości zbliżone do polipropylenu. W miarę wydłużania się bocznych łańcuchów polimer nabiera cech zbliżonych do elastomeru.

Zwiększenie udziału polimerów ulegających (bio)degradacji w rynku tworzyw polimerowych stwarza nowe możliwości, ale i zagrożenia. Właściwości mechaniczne i szybkość degradacji i są kluczowymi czynnikami w wielu zastosowaniach polimerów (bio)degradowalnych, zwłaszcza tych o długim okresie użytkowania. Dlatego niezwykle ważne jest by projektować takie opakowania z tworzyw ulegających (bio)degradacji, które byłyby bezpieczne dla zdrowia ludzkiego i środowiska, a jednocześnie by w sposób odpowiedzialny i w zgodzie z ideą zrównoważonego rozwoju wskazywać nowe obszary, w których ich unikalne właściwości mogłyby być wykorzystane. Niezwykle istotne jest również określenie, czy i jak zawartość opakowania może oddziaływać z polimerem (bio)degradowalnym w szczególności dotyczy to opakowań produktów o długim terminie ważności.

¹ Kyulavska M, Toncheva-Moncheva N, Rydz J, Biobased polyamide ecomaterials and their susceptibility to biodegradation, w: Handbook of ecomaterials, Martínez LMT, Kharissova OV, Kharisov BI (eds), Springer International Publishing AG 2018, 1-34.

² Sikorska W, Musioł M, Zawidlak-Węgrzyńska B, Rydz J, Compostable polymeric ecomaterials: environment-friendly waste management alternative to landfills, w: Handbook of ecomaterials, Martínez LMT, Kharissova OV, Kharisov BI (eds), Springer International Publishing AG 2018, 1-31.

Kompostowalne tworzywa opakowaniowe mogą zminimalizować wzrost ilości obecnie generowanych uciążliwych odpadów opakowaniowych z tradycyjnych tworzyw sztucznych. Z drugiej jednak strony procesy (bio)degradacji mogą zachodzić również podczas użytkowania opakowania z polimerów (bio)degradowalnych. Spowodowane tymi procesami zmiany fizyko-chemiczne mogą wpływać na zmiany właściwości termicznych i mechanicznych tworzywa polimerowego powodując jego morfologiczne i strukturalne przekształcenia, co pociąga za sobą pogarszanie się jego jakości, co z kolei może być kluczowym czynnikiem w wielu zastosowaniach polimerów (bio)degradowalnych. [3] Podstawowym wyzwaniem jest zatem określenie warunków, w których stosowanie tworzyw (bio)degradowalnych jest korzystne, a także kryteriów dotyczących ich stosowania. Aktualność tego trendu badawczego potwierdziła liczba 115 niezależnych cytowań pracy [H-3]. Nowa strategia badań w zakresie polimerów (bio)degradowalnych prowadzić powinna do zminimalizowania ewentualnych niepowodzeń związanych z przyszłym wykorzystaniem takich polimerów. Projektowanie opakowań z „tworzyw sztucznych przyszłości” powinno umożliwić implementację nowej strategii na rzecz tworzyw sztucznych i w istotny sposób wspomóc realizację zasad gospodarki o obiegu zamkniętym.

Wykorzystanie (bio)degradowalnych polimerów jako tworzyw opakowaniowych w przypadku produktów o długim terminie ważności szczególnie jako opakowań kosmetyków jest nowym trendem w produkcji i gospodarowaniu odpadami stałymi. W związku z tym rozwój tego obszaru badań jest szczególnie istotny. Znajomość warunków środowiska użytkowania i mechanizmów degradacji zachodzących w tworzywie polimerowym umożliwia właściwe prognozowanie jego zastosowań. Jest to niezbędne zwłaszcza w przypadku polimerów (bio)degradowalnych, w tym kompostowalnych. Próby starzeniowe przeprowadzone dla tworzyw (bio)degradowalnych w warunkach ich stosowania „*in situ*” jak również w warunkach symulowanych nie tylko dostarczają wiedzy o „długości życia” tworzyw polimerowych, ale również umożliwiają opracowanie sposobów modyfikacji właściwości zarówno na etapie polimeryzacji, jak i samego przetwórstwa tak by ten czas dostosować do konkretnych zastosowań. **Celem poznawczym pracy było zatem poznanie *ex ante* i ocena zależności pomiędzy strukturą, właściwościami i zachowaniem wybranych (bio)degradowalnych tworzyw poliestrowych w trakcie i po praktycznych zastosowaniach. Otrzymane wyniki pozwolą w przyszłości precyzyjnie określić i przewidzieć możliwości oraz ograniczenia zarówno przy projektowaniu gotowego produktu, jak i jego eksploatacji oraz utylizacji na drodze (bio)degradacji.**

Początkowe prace badawcze były związane z opracowaniem metodyki badań gdyż nie ma dostępnych standardowych procedur dotyczących testowania opakowań produktów kosmetycznych w celu przewidzenia *ex ante* ich zachowania w trakcie i po okresie użytkowania [H-1 i H-2]. Dodatkowo konieczny okazał się wybór odpowiednich obiektów badawczych w postaci folii, kształtek czy prototypów opakowań wykonanych z tworzyw komercyjnych jak i syntezowanych w CMPW

³ Prieto A, To be, or not to be biodegradable... that is the question for the bio-based plastics, *Microb Biotechnol* 2016;9(5):652-657.

PAN. Do ich otrzymania użyto zarówno syntetycznych jak i pochodzących z surowców odnawialnych polimerów (bio)degradowalnych: polilaktydu [H-1, H-2, H-5 do H-9], polihydroksyalkanianów [H-6 do H-9] i kopoliestru alifatyczno-aromatycznego (poli(adypinian-*ko*-tereftalan butylenu), PBAT) [H-5]. Pod uwagę wzięty został docelowy kierunek zastosowań tych polimerów jako opakowań kosmetyków o długim terminie ważności. Biorąc pod uwagę czynniki wpływające na szybkość procesu (bio)degradacji zarówno podczas użytkowania jak również po tym okresie (kompostowanie zużytych opakowań, niewłaściwe postępowanie z odpadami – porzucenie) [H-3, H-4] opracowano nowatorską metodykę – testy określające stabilność opakowania w różnych warunkach odpowiadających rzeczywistemu zastosowaniu produktu, w tym z wykorzystaniem płynów modelowych imitujących kosmetyki (wody destylowanej stosowanej jako medium odniesienia, ciekłej parafiny, bezwodnej gliceryny, glikolu propylenowego, roztworu buforowego o pH 4,00 i 10,00, alkoholu etylowego 96% i bezwodnego 99,8%) [H-1 do H-8]. W związku z tym, że drukowanie addytywne jest coraz częściej stosowane w przypadku spersonalizowanych produktów konsumenckich, i że przetwarzanie może wpływać na właściwości mechaniczne i termiczne, zwłaszcza w przypadku polimerów (bio)degradowalnych przeanalizowano również zachowanie się kształtek wykonanych tą techniką w zależności od geometrii elementu (orientacji drukowania: orientacja produktu względem platformy roboczej drukarki, ułożenie filamentu zgodnie z zastosowanym algorytmem – w kierunku poziomym i pionowym) a następnie prototypów opakowań otrzymanych metodą druku 3D w zastosowaniach kosmetycznych i w różnych warunkach środowiska [H-6 do H-9].

Część badań zostało wykonane w ramach dwóch projektów badawczych: MARGEN z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego; POIG.01.03.01-00-018/08, „Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu” realizowanemu w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka i PLASTiCE, Programu dla Europy Środkowej; 3CE368P1 „Rozwój innowacyjnej środkowoeuropejskiej sieci tworzyw sztucznych przyjaznych środowisku” a także podczas pobytu badawczego w Instytucie Polimerów Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie (stypendium Narodowego Programu Stypendialnego Republiki Słowackiej).

I.2. BADANIA STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW (BIO)DEGRADOWALNYCH W KONTAKCIE Z PŁYNAMI MODELOWYMI IMITUJĄCYMI KOSMETYKI [H-1 do H-5]

I.2.1. Ustalenie metodyki badań [H-1 do H-4]

Jednym z głównych wymogów dotyczących polimerowych opakowań jest ograniczenie

migracji niskocząsteczkowych składników do mas kosmetycznych. [4] Dlatego ważne jest, aby zidentyfikować odpowiednio wcześniej oddziaływania pomiędzy opakowaniem z polimerów (bio)degradowalnych i zawartym w nim preparatem kosmetycznym. W takim przypadku całkowita wymiana tradycyjnych tworzyw sztucznych na opakowania przyjazne dla środowiska jest niemożliwa do osiągnięcia bez rozpoznania i oceny możliwego ryzyka.

W przypadku polimerów (bio)degradowalnych z przeznaczeniem na opakowania należy przewidzieć warunki otoczenia, które mogą prowadzić do degradacji tworzywa podczas przechowywania produktu, zwłaszcza w przypadku produktów w stanie ciekłym [H-3, H-4]. Ponadto, związki pochodzące z preparatów kosmetycznych, takie jak lipidy lub związki aromatyczne, mogą powodować modyfikację i pogorszenie się właściwości barierowych opakowania.

Jako pierwszą zbadano degradację folii z PLA w wybranych płynach modelowych imitujących kosmetyki (mediach degradacji). Poddano analizie powierzchnię folii za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM), zmiany masy molowej polimeru wyznaczono za pomocą chromatografii żelowej (GPC), a otrzymane produkty degradacji scharakteryzowano za pomocą wielostopniowej spektrometrii mas z jonizacją metodą elektrorozpylania (ESI-MSⁿ) i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Ponadto, opisano interakcje zachodzące między polimerem a masami kosmetycznymi monitorowanymi podczas eksperymentów degradacji. Wyniki oraz mechanizm tego procesu przedstawiono w publikacji [H-1]. Proces hydrolizy łańcuchów poliestrowych indukuje zmiany morfologiczne i mechaniczne, które wpływają na proces erozji folii i skutkują jego degradacją [5]. Techniki analizy termicznej, takie jak analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) i analiza termogravimetryczna (TGA) z powodzeniem wykorzystuje się do badania wpływu degradacji na fizyko-chemiczne właściwości polimerów (bio)degradowalnych, w tym PLA [6]. Ocena stopnia degradacji za pomocą technik termoanalitycznych dostarcza cennych informacji związanych z optymalnymi warunkami przetwarzania i przewidywaniem okresu trwałości gotowych produktów. Folie po degradacji w wybranych mediach (parafinie, glicerynie i glikolu propylenowym) zostały poddane kompleksowej analizie termicznej w celu określenia wpływu badanych płynów modelowych jako mediów degradacji na właściwości polimeru (właściwości termiczne, krystaliczność, stabilność termiczną i zmiany kinetyki rozkładu). Wyniki przedstawiono w publikacji [H-2].

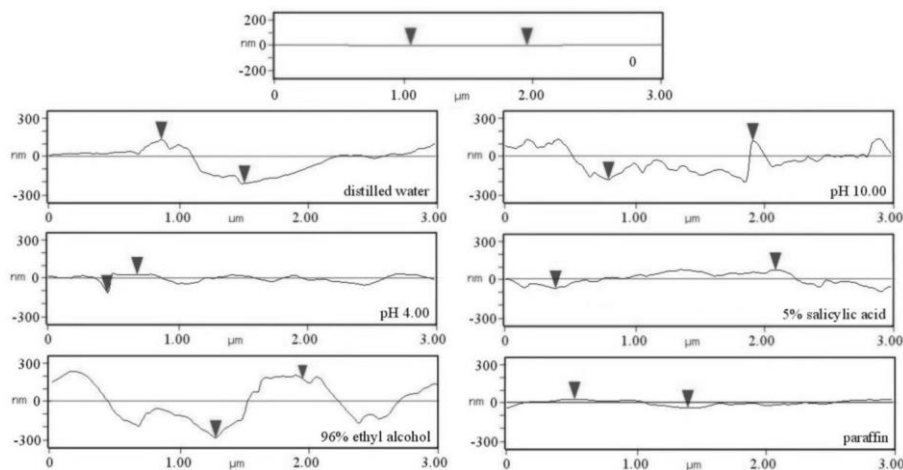
Makro- i mikroskopowa ocena powierzchni obiektów badawczych w postaci pasków folii z PLA wykazała erozję powierzchni we wszystkich badanych mediach, także w temperaturze 37 °C,

⁴ Gilbert SG, Low molecular weight components of polymers used in packaging, *Environ Health Perspect* 1975;11:47-52.

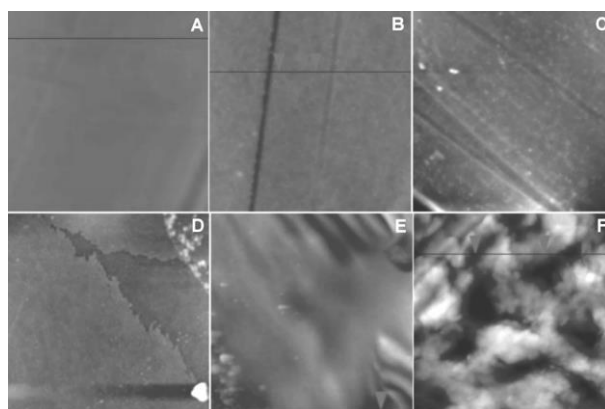
⁵ Santonja-Blasco L, Moriana R, Badía JD, Ribes-Greus A, Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: I. Calorimetric and viscoelastic analyses, *Polym Degrad Stab* 2010;95:2185-91.

⁶ Rydz J, Musioł M, Janeczek H, Thermal analysis in the study of polymer (bio)degradation, Chapter 5, w: *Reactions and mechanisms in thermal analysis of materials*, Tiwari A, Raj B (eds), 1 ed., *Materials degradation and failures series*, Wiley-Scrivener Publishing LLC, Beverly, US, 2015, pp. 103-126.

choć znacznie wolniej niż w temperaturze 70 °C, gdyż szybkość degradacji wzrasta w temperaturach powyżej temperatury zeszklenia (T_g) badanego polimeru. [7] Reprezentatywne linie profilu/przekroju topografii powierzchni folii z PLA i obrazy topograficzne wykonane za pomocą AFM świadczące o zachodzeniu degradacji w wybranych mediach przedstawiono na Rys. 1 i 2.



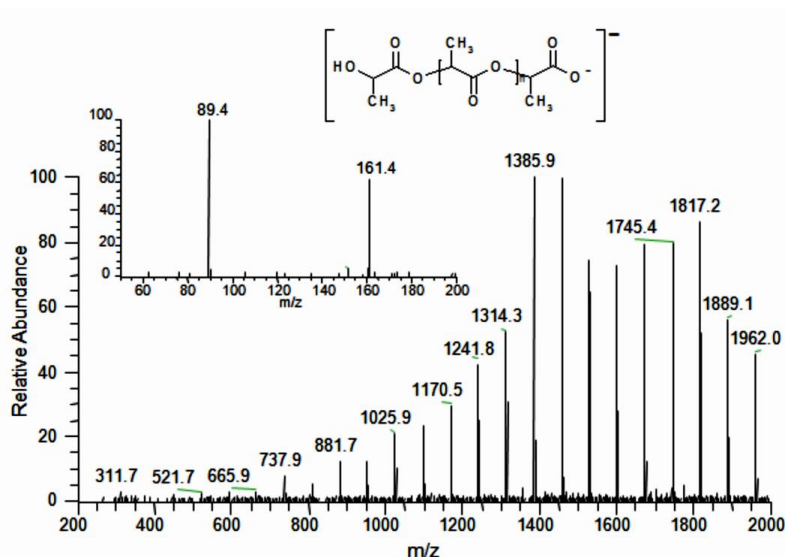
Rys. 1. Przykładowe linie profilu/przekroju topografii powierzchni folii z PLA przed (0) i po 2 tygodniach degradacji w wodzie destylowanej, buforach pH = 4 i pH = 10, 5% kwasie salicylowym, 96% alkoholu etylowym i parafinie w temperaturze 70 °C



Rys. 2. Reprezentatywne mapy topografii wykonane za pomocą AFM (dla obszaru 3 μm x 3 μm) erozji powierzchni folii z PLA przed (A) i po 52 tygodniach degradacji w temperaturze 37 °C w parafinie (B), glicerynie (C), glikolu propylenowym (D), roztworze buforowym o pH = 4 (E) i 96% alkoholu etylowym (F)

W początkowym etapie degradacji stopień erozji powierzchni zależał od rozpuszczalności produktów degradacji w badanych mediach. Potwierdzają to wyniki analizy GPC i krzywe rozkładu mas molowych, które pozostawały unimodalne w glikolu propylenowym, ponieważ produkty o niskiej masie molowej dyfundowały do ośrodka degradacji, przez co powierzchnia folii stawała się bardziej

⁷ Andersson SR, Hakkarainen M, Inkinen S, Södergård A, Albertsson A-C, Polylactide stereocomplexation leads to higher hydrolytic stability but more acidic hydrolysis product pattern, *Biomacromolecules* 2010;11:1067-73.



Rys. 3. Widmo masowe ESI-MS (tryb jonów ujemnych) pozostałości z folii PLA po rocznej inkubacji w parafinie w temperaturze 70 °C

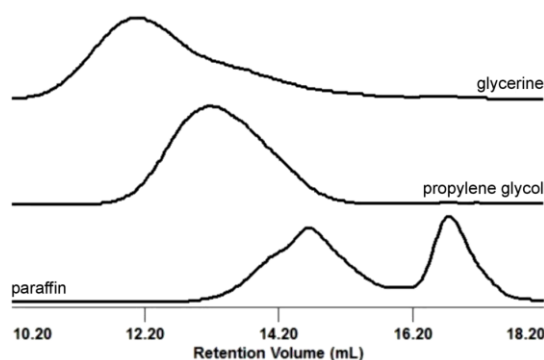
Szybsza degradacja wewnątrz matrycy polimerowej z PLA uważana jest za zjawisko powszechne. Rozkład hydrolytyczny łańcuchów polimerowych powoduje wzrost stężenia końcowych grup karboksylowych wraz z postępem procesu degradacji, co przyspiesza wewnętrzną degradację (efekt autokatalityczny) i wzmacnia różnicowanie przebiegu degradacji między powierzchnią a wnętrzem matrycy polimerowej [9].

Ze względu na ograniczoną migrację, produkty o niskiej masie molowej, nierozpuszczalne w parafinie, pozostawały w środowisku hydrofilowym (folia z PLA), a rozrzut masy molowej szybko wzrastał, jak również miał bimodalny charakter jako wynik mechanizmu autokatalitycznego i ze względu na obecność dwóch populacji makrocząsteczek z degradacji zachodzącej w różnym tempie na powierzchni i w matrycy PLA [10, 11]. Natomiast rozrzut masy molowej podczas degradacji w glikolu propylenowym pozostawał unimodalny (funkcja ciągła, dla której w zadanym przedziale istnieje maksymalnie jedno ekstremum lokalne) z powodu dyfuzji produktów o niskiej masie molowej do medium degradacji (Rys. 4).

⁹ Siparsky GL, Voorhees KJ, Miao F, Hydrolysis of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) in aqueous acetonitrile solutions: autocatalysis, *J Polym Environ* 1988;6:31-41.

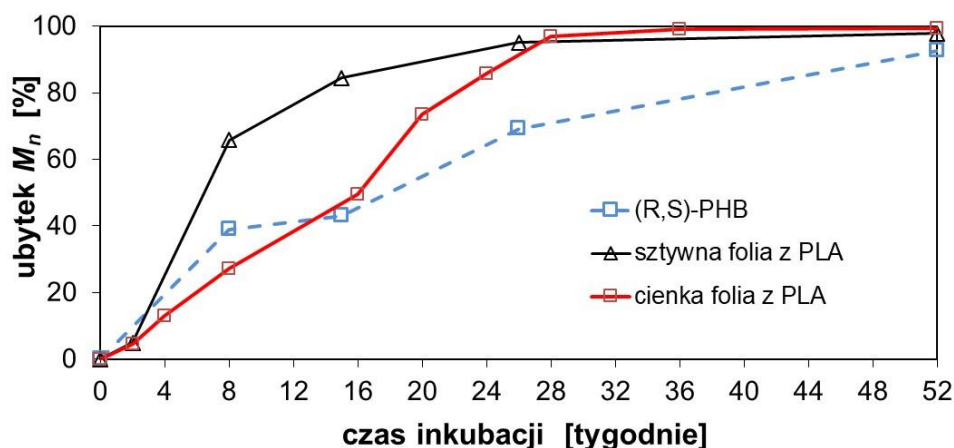
¹⁰ Li S, Vert M, *Degradable polymers. Principles and applications*, 2nd, Kluwer Academic Publishers, 2002.

¹¹ Li SM, Garreau H, Vert M, Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-(α -hydroxy acids) in aqueous media, *J Mater Sci Mater Med* 1990;1:123-30.



Rys. 4. Chromatogramy GPC folii z PLA po 44 tygodniach inkubacji w glicerynie, glikolu propylenowym i parafinie w temperaturze 70 °C

Zaobserwowano również spadek przezroczystości badanych folii z PLA od początku procesu degradacji w parafinie spowodowany reorganizacją molekularną lub wzrostem nieregularności struktury wynikającym z tworzenia się nowych sferolitów [12]. W przypadku grubszej folii sztywnej z PLA [13] proces ten był znacznie szybszy niż w przypadku cienkiej folii z PLA [H-1, H-2]. Folie o grubości w skali mikro ulegają rozkładowi w parafinie w sposób jednorodny i wolniej (erozja jest w większym stopniu ograniczona do powierzchni) niż folie o większej grubości [14] (Rys. 5). **Ponieważ grubość może wpływać na właściwości produktu końcowego, ta cecha może być ważna dla zastosowań opakowań z poliestrów (bio)degradowalnych.**



Rys. 5. Zmiany liczbowo średniej masy molowej (M_n) sztywnej folii z PLA (300 μm) [13] i cienkiej folii z PLA (40 μm) [H-1] w porównaniu z nieprzetworzonym poli[(R,S)-3-hydroksymaślanem] ((R,S)-PHB) [13] w funkcji czasu inkubacji w parafinie przez okres jednego roku

¹² Cam, D, Suong-Hyu, H, Ikada, Y, Degradation of high molecular weight poly(L-lactide) in alkaline medium, *Biomaterials* 1995;16:833.

¹³ Rydz J, Wolna-Stypka K, Adamus G, Janeczek H, Musioł M, Sobota M, Marcinkowski A, Krzan A, Kowalczyk M, Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part 1 – Degradation studies of polylactide blends with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] in paraffin, *Chem Biochem Eng Q* 2015;29(2):247-259.

¹⁴ Grizzi I, Garreau H, Li S, Vert M, Hydrolytic degradation of devices based on poly(D,L-lactic acid) size-dependence, *Biomaterials* 1995;16:305-11.

Analiza termogramów TGA wykazała, że degradacja termiczna folii z PLA jest rozkładem jednoetapowym we wszystkich badanych mediach. **Niemal stała wartość energii aktywacji (E_a) podczas eksperymentów degradacji wraz ze wzrostem czasu inkubacji wskazuje, że ta sama ścieżka reakcji hydrolizy bierze udział w całym procesie.** Zmiany właściwości termicznych, krystaliczności i stabilności termicznej folii z PLA podczas degradacji wskazują na przemiany morfologiczne i strukturalne, które powodują pogorszenie właściwości folii we wszystkich badanych mediach.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazały, że wybrane media wpływają na pogorszenie właściwości użytkowych folii z PLA, co ogranicza przyszłe zastosowania takich folii, jako tworzywa z przeznaczeniem na opakowania produktów o długim terminie ważności. Można wnioskować, że PLA jest niedoskonałą alternatywą dla klasycznych polimerów w tych zastosowaniach, a jego rozkład zależy w dużym stopniu od środowiska degradacji. **Degradacja folii z PLA zachodzi, więc nie tylko w obecności rozpuszczalników polarnych (alkohol etylowy, gliceryna, glikol propylenowy), ale również w obecności parafiny (medium hydrofobowego i obojętnego chemicznie) z uwagi na reszkową zawartość wilgoci, która generuje autokatalizę.** Opracowane procedury badawcze wykorzystano w dalszych badaniach, weryfikując je i rozwijając.

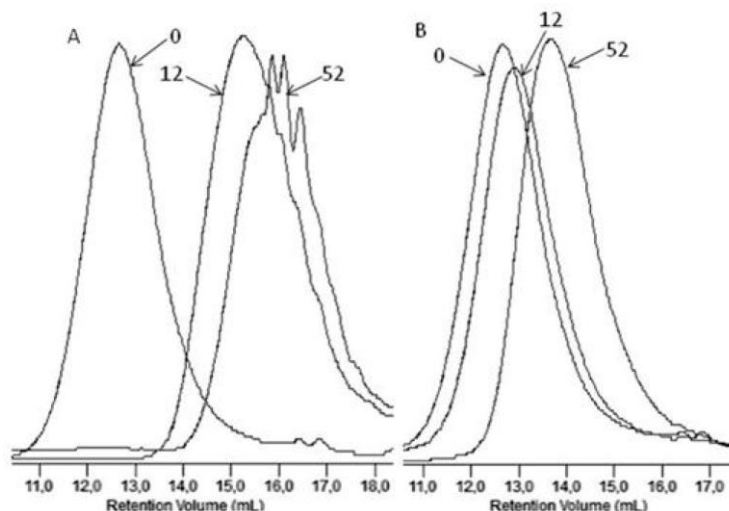
I.2.2. Badania degradacji w parafinie mieszanin polimerowych [H-5]

Atrakcyjną alternatywą dla PLA może być kopoliester alifatyczno-aromatyczny PBAT. Przeprowadzono badania degradacji w parafinie w temperaturze 70 °C obiektów w postaci kształtek otrzymanych z mieszaniny 76% molowych bardziej odpornego na degradację hydrolityczną PBAT (zawierającego 47% molowych segmentów aromatycznych) z PLA i porównano z degradacją w wodzie. Podczas eksperymentów degradacji monitorowano interakcje między polimerem a parafiną (erozję powierzchni, zmiany masy molowej, produkty degradacji, właściwości termiczne i krystaliczność polimeru) za pomocą analizy metodą GPC, AFM, ESI-MSⁿ, NMR, DSC i TGA. Wyniki przedstawiono w publikacji [H-5].

Ocena organoleptyczna powierzchni obiektów badanych w postaci kształtek z PBAT/PLA po inkubacji w parafinie nie wykazała zmian ich powierzchni ani rozpadu. Nie stwierdzono także znaczących zmian mikroskopowych powierzchni. Jedynie podczas degradacji w wodzie (stosowanej jako medium odniesienia) obserwowano pękanie kształtek a następnie ich rozpad. Zaobserwowano także zjawisko zmętnienia dla kształtek z PBAT/PLA degradowanych w wodzie po dłuższych czasach inkubacji (spowodowany reorganizacją molekularną lub wzrostem nieregularności struktury wynikającym z tworzenia się nowych sferolitów [¹²]).

Podczas degradacji kształtek z PBAT/PLA stwierdzono znaczne przesunięcie krzywych elucji w kierunku niższych wartości mas molowych dla kształtek inkubowanych w wodzie, podczas gdy dla

inkubowanych w parafinie stwierdzono tylko niewielkie przesunięcie w kierunku niższych wartości mas molowych (Rys. 6), które nie prowadziło do utraty spójności badanych kształtek. Stwierdzono, że **obecność składnika PBAT w mieszaninie poprawiła znacząco stabilność PBAT/PLA w kontakcie z parafiną w porównaniu z samym PLA.**



Rys. 6. Reprezentatywne chromatogramy GPC ilustrujące zmiany mas molowych mieszanin PBAT/PLA przed (0) oraz po 12 i 52 tygodniach inkubacji w wodzie (A) i parafinie (B)

Wpływ czasu inkubacji PBAT/PLA podczas procesu degradacji w parafinie i wodzie destylowanej (stosowanej jako medium odniesienia) na zmiany w obszarze przejść topnienie/kryształizacja oraz przejść amorficznych wybranych kształtek scharakteryzowano za pomocą DSC. Podczas pierwszego cyklu grzania z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (I-cykl), po inkubacji w wodzie, nie obserwowano zarówno T_g jak i temperatury topnienia (T_m) dla składnika PLA, co wskazuje na jego degradację a pozostałość zawierała tylko składnik PBAT. Po inkubacji w parafinie zaobserwowano głównie niewielkie zmiany we właściwościach termicznych składnika PLA i to po 52 tygodniach inkubacji. Zaokludowany składnik PLA w mieszaninie z przewagą PBAT (76% molowych) wydaje się być „chroniony” przed dostępem resztkowej zawartości wody występującej w parafinie.

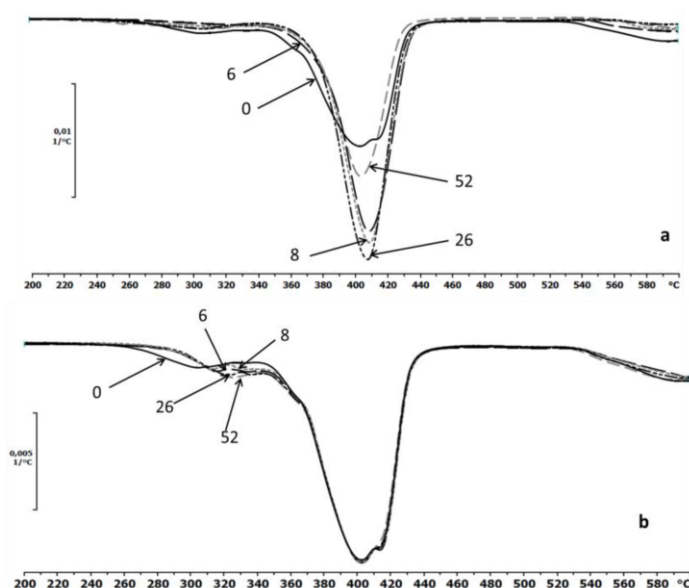
Podczas cyklu chłodzenia z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (II-cykl) kształtki inkubowane w wodzie wykazywały znaczące zmiany w obszarze kryształizacji z uwagi na fakt, że podczas degradacji mieszanin degraduje głównie składnik PLA a pozostałość zawierała tylko składnik PBAT. Porównując termogramy DSC kształtek inkubowanych w parafinie z termogramami DSC przed degradacją stwierdzono, że mieszanina PBAT/PLA w parafinie wykazywała jedynie pewne różnice w obrębie obszaru kryształizacji po 52 dniach inkubacji. Zmiany właściwości termicznych podczas procesu degradacji przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości termiczne podczas procesu degradacji wybranych kształtek z PBAT/PLA w temperaturze 70 °C w parafinie i wodzie

Czas inkubacji [tyg.]	T_g^{PBAT} [°C] III-cykl ^a 10 °C/min	Δc_p^{PBAT} [J/g°C]	T_g^{PLA} [°C] III-cykl ^a 10 °C/min	Δc_p^{PLA} [J/g°C]	T_c [°C] II-cykl ^b 10 °C/min	ΔH_c [J/g]	T_m^{PBAT} [°C] I-cykl ^a 10 °C/min	ΔH_m [J/g]	T_m^{PLA} [°C] I-cykl ^a 10 °C/min	ΔH_m [J/g]
Kształtka przed degradacją										
0	-29,7/49,1	0,19/0,22	60,4	0,07	93,9	7,42	125,5	7,1	156,2	0,2
Kształtka po degradacji w wodzie										
8	-35,5/36,5	0,29/0,29	-	-	127,4	20,44	141,1	14,5	-	-
52	-35,0/50,4	0,21/0,33	-	-	116,8/140,0	31,6	154,9	24,6	-	-
Kształtka po degradacji w parafinie										
8	-30,8/45,3	0,16/0,14	60,7	0,07	92,8	8,87	126,7	5,6	152,2	0,5
52	-35,1/34,3	0,22/0,25	53,4	0,04	110,4	8,84	129,1	5,4	153,6	0,7

T_g – temperatura zeszklenia, Δc_p – przyrost pojemności cieplnej T_m – temperatura topnienia, ΔH_m – entalpia topnienia, T_c – temperatura krystalizacji, ΔH_c – entalpia krystalizacji, ^a – cykl grzania, ^b – cykl chłodzenia

Analiza TG przy szybkości ogrzewania 10 °/min wykazała po degradacji zarówno w wodzie jak i parafinie różnice w stabilności termicznej kształtek z PBAT/PLA, jednak w parafinie były one niewielkie i dotyczyły jedynie składnika PLA mieszaniny (Rys. 7). Termogram kształtki z PBAT/PLA przed degradacją wykazywał trzy skoki straty masy, jeden dla składnika PLA mieszaniny, dwa pozostałe dla składnika PBAT oddzielnie dla jednostek alifatycznych i aromatycznych. Kształtki po degradacji w wodzie wskazywały jedną temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu (T_{max}), która prawdopodobnie odpowiada rozkładowi termicznemu składnika PBAT ze zwiększonym udziałem jednostek aromatycznych. T_{max} składnika PLA mieszaniny po 52 tygodniach inkubacji nie zaobserwowano.



Rys. 7. Reprezentatywne termogramy z pierwszej pochodnej (DTG) kształtek z PBAT/PLA przed (0) oraz po 6, 8, 26 i 52 tygodniach inkubacji w wodzie (a) i parafinie (b)

Analiza produktów degradacji w pozostałych po degradacji w parafinie kształtkach była niemożliwa gdyż ich masa molowa była zbyt wysoka. W celu zidentyfikowania powstających produktów degradacji przeprowadzono analizę ESI-MS rozpuszczalnych w wodzie produktów degradacji hydrolitycznej. Interesujący jest fakt, że podczas analizy ESI-MSⁿ produktów degradacji PBAT/PLA w ośrodku wodnym nie zaobserwowano sygnałów pochodzących od oligomerów kwasu mlekowego. Także wolny przebieg procesu degradacji hydrolitycznej PLA w mieszaninie może wskazywać na mechanizm „ciąćcia” głównego łańcucha polimerowego od końca. Generalnie poliestry ulegają hydrolizie statystycznie w różnych obszarach łańcucha polimerowego. Mechanizm hydrolizy od końca łańcucha może wynikać z niewielkiej odległości między grupą karbonylową i grupą alkoksylową PLA zamkniętymi w matrycy polimerowej i/lub warunków kwasowych stwarzających dobre środowisko dla wystąpienia hydrolizy od końca łańcucha w uprzywilejowany sposób [¹⁵,¹⁶].

Mieszanina kopoliestru alifatyczno-aromatycznego PBAT/PLA, jest mniej podatna na degradację w parafinie niż PLA czy mieszaniny PLA/(R,S)-PHB [¹²]. Badania wykazały dobrą stabilność mieszaniny PBAT/PLA podczas degradacji w parafinie, co oznacza, że może być odpowiednim tworzywem do produkcji kompostowalnych opakowań kosmetyków. **Dodatkowo podczas inkubacji w wodzie, obserwuje się hydrolizę łańcucha PLA od końca, co spowalnia degradację składnika PLA mieszaniny.**

1.3. PREDYKCJA ZACHOWANIA W WARUNKACH (BIO)DEGRADACJI OBIEKTÓW BADAWCZYCH OTRZYMANYCH METODĄ DRUKOWANIA PRZESTRZENNEGO [H-6 do H-9]

Drukowanie przestrzenne (3D) to jedna z metod produkcji addytywnej (przyrostowej) i szybko rozwijająca się, względnie prosta, technologia wytwarzania niemal dowolnego trójwymiarowego obiektu o dowolnym kształcie, relatywnie wysokiej rozdzielczości i niskim koszcie dzięki projektowaniu wspomaganemu komputerowo (CAD). Technologie addytywne dynamicznie rozwijają się w wielu branżach w procesach prototypowania, ale również wytwarzania elementów o dużym stopniu skomplikowania, produkcji małoseryjnej oraz w zakresie innowacyjnego rozwiązania problemów i ograniczeń tradycyjnych technologii, ale również coraz częściej w przypadku spersonalizowanych produktów konsumenckich takich jak opakowania czy przedmioty codziennego użytku. Proces polega na wytwarzaniu elementów przez dodawanie budulca, zwykle warstwa po warstwie. Szybki rozwój technologii druku 3D umożliwił rozwój rynku (bio)degradowalnych „tuszków” polimerowych w postaci włókien (filamentu), granulatu, proszków, roztworów i żeli w celu

¹⁵ Shih, C, Chain-end scission in acid catalyzed hydrolysis of poly(*D,L*-lactide) in solution, J Control Release 1995;34:9-15.

¹⁶ Gleadall A, Pan J, Krufft M-A, Kellomäki M, Degradation mechanisms of bioresorbable polyesters. Part 1. Effects of random scission, end scission and autocatalysis, Acta Biomater 2014;10:2223-2232.

wytworzenia konkretnych produktów. Tworzywa termoplastyczne są jedyną grupą tworzyw, które można przetwarzać metodami zarówno wytłaczania jak i wtrysku. Powyżej pewnej granicznej temperatury tworzywa termoplastyczne przechodzą w stan uplastyczniony, w którym wykazują zdolność do dużych odkształceń. Umożliwia to ciśnieniowe formowanie, a także wytwarzanie addytywne. Połączenie technologii druku 3D z polimerami (bio)degradowalnymi i/lub z surowcami odnawialnymi daje prawie nieograniczone możliwości zastosowań. [17]

Przetwarzanie może wpływać na właściwości mechaniczne i termiczne, zwłaszcza w przypadku polimerów (bio)degradowalnych. Proces wytłaczania często powoduje zmniejszenie lepkości i zmniejszenie średniej masy molowej, co pogarsza właściwości mechaniczne. Czas mieszania, temperatura i suszenie również wpływają na degradację tworzyw opartych na PLA. [18] Dlatego tak ważne jest określenie wpływu warunków i kierunku druku na właściwości polimeru i przebieg degradacji hydrolitycznej. Celem tej części badań było poznanie zależności między warunkami przetwarzania a kierunkiem druku 3D (orientacja obiektu badawczego na platformie roboczej drukarki) w oparciu o masę molową i jej rozrzut, strukturę chemiczną, analizę termiczną i właściwości mechaniczne kształtek z PLA/PHA (filamentu poliestrowego obecnie najczęściej stosowanego poza popularnym PLA) i dla porównania z PLA. Ponadto przeprowadzono badania degradacji hydrolitycznej tych kształtek w temperaturze 50 °C i 70 °C w celu oceny wpływu temperatury inkubacji na przebieg degradacji hydrolitycznej poprzez monitorowanie zmian właściwości mechanicznych i termicznych, masy molowej i jej rozrzutu, struktury chemicznej, dyfuzji wody i zmian pH roztworu.

Dostępne w handlu (bio)degradowalne filamenty, często zastrzeżone patentami, nie zawierają dokładnej informacji o składzie, a zatem ich odpowiedź na niesprzyjające czynniki środowiska (abiotyczne i biotyczne) jest niesprecyzowana. Dlatego tak ważna jest znajomość składu filamentu wykonanego z polimerów (bio)degradowalnych i przewidywanie właściwości drukowanych obiektów, aby móc dokładnie zrozumieć wpływ warunków panujących w środowisku na właściwości gotowych wyrobów i dopasować właściwe surowce do konkretnych zastosowań. Określono, zatem strukturę cząsteczkową filamentu PLA/PHA (88% masowych PLA w oparciu o TGA), aby poznać wpływ warunków przetwarzania (czas kontaktu i rozmiar powierzchni obiektu badawczego w kontakcie z platformą roboczą drukarki podczas drukowania) i orientacji drukowania (ułożenie filamentu zgodnie z zastosowanym algorytmem – w kierunku poziomym i pionowym) na profil degradacji hydrolitycznej w temperaturze 50 °C i 70 °C badanych kształtek i gotowego prototypu (pojemnika) uzyskanych przez drukowanie trójwymiarowe z filamentu PLA/PHA i dla porównania z PLA.

¹⁷ Włodarczyk J, Sikorska W, Rydz J, Johnston B, Jiang G, Radecka I, Kowalczyk M, 3D processing of PHA containing (bio)degradable materials, Chapter 6, w: Koller M (ed.), Current advances in biopolymer processing & characterization, Biomaterials – Properties, Production and devices series, Nova Science Publishers, New York, 2017, pp. 121-168.

¹⁸ Sikorska W, Richert J, Rydz J, Musioł M, Adamus G, Janeczek H, Kowalczyk M, Degradability studies of poly(L-lactide) after multireprocessing experiments in extruder, Polym Degrad Stabil 2012;97:1891-1897.

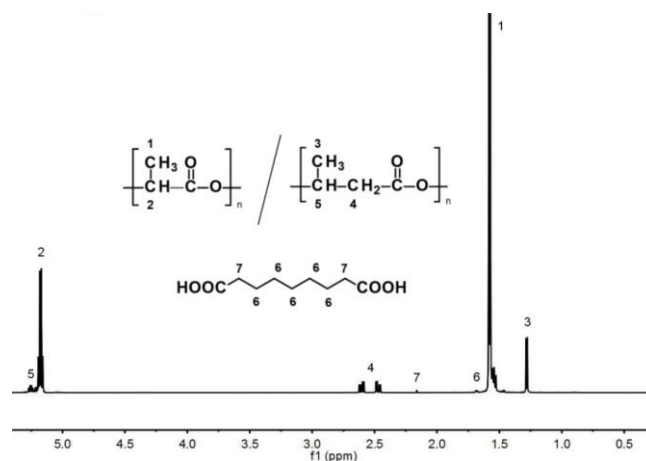
Badania *ex ante* tworzyw polimerowych w celu zdefiniowania i zminimalizowania potencjalnych awarii nowych produktów z polimerów (bio)degradowalnych przed ich powstaniem przedstawiono w publikacjach [H-6 do H-9].

Do celów badawczych przygotowano kształtki wg normy Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO 527-2 z PLA/PHA i dla porównania z PLA przy użyciu drukarki z osadzaniem topionego materiału (technologia wytwarzania przyrostowego). Aby ocenić wpływ orientacji drukowania zostały wydrukowane kształtki o dwóch różnych kierunkach drukowania: w kierunku poziomym (wzór krzyżowy, kontakt z platformą roboczą drukarki 15 min) oraz pionowym (wzór poprzeczny, kontakt z platformą roboczą drukarki 40 min z jednego końca kształtki). Natomiast w przypadku pojemników dno i górną część pokrywki (wieczka) uzyskano przy płaskiej orientacji druku (wzór krzyżowy). Ścianę pojemnika i pokrywki uzyskano drukując pojedyncze warstwy, składające się z dwóch koncentrycznych, sąsiadujących ze sobą pierścieni.

I.3.1. Weryfikacja składu filamentu PLA/PHA [H-6]

Badanie zachowania tworzyw polimerowych w różnych środowiskach wymaga dogłębnego zrozumienia ich składu i struktury cząsteczkowej. Skład filamentu PLA/PHA określono na podstawie analizy widm protonowych magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) i widm ESI-MSⁿ.

Analiza ^1H NMR wykazała obecność dwóch głównych składników mieszaniny: PLA i poli(3-hydroksymaślanu) (PHB) (sygnały 3-5), jak również kwasu azelainowego (AZA, sygnały 6 i 7) (Rys. 8). Sygnały z kwasu azelainowego widoczne były również w widmie ^1H NMR filamentu PLA. Kwas azelainowy i jego pochodne dodaje się często do poliestrów jako plastyfikatory lub środki przeciwbakteryjne [¹⁹, ²⁰].

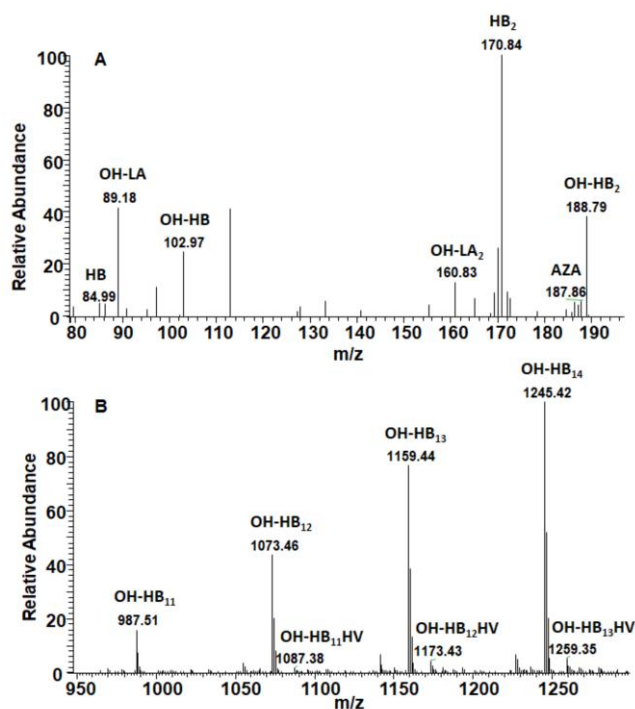


Rys. 8. Widmo ^1H NMR filamentu PLA/PHA

¹⁹ Asrar J, D'haene P, Modified polyhydroxyalkanoates for production of coatings and films, International Patent Application PCT/US1998/019461, 25.03.1999.

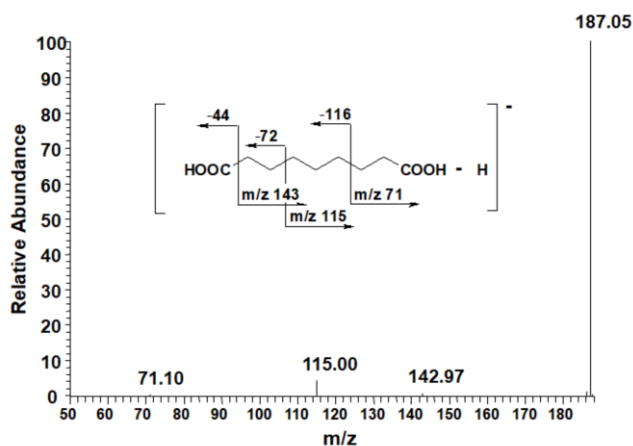
²⁰ Corma A, Iborra S, Veltý A, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, Chem Rev 2007;107:2411-2502.

Dokładna analiza ilościowa przy użyciu NMR nie była możliwa gdyż filament PLA/PHA nie jest całkowicie rozpuszczalny w chloroformie we względu na wysoką masę molową składnika PHA. Dlatego szczegółową charakterystykę molekularną wysokocząsteczkowej mieszaniny PLA/PHA przeprowadzono za pomocą wielostopniowej spektrometrii mas z jonizacją metodą elektrorozpylania. Technika ESI-MSⁿ umożliwia określenie rozkładu sekwencji jednostek monomerycznych w PHA, począwszy od dimeru do oligomerów z masą molową do około $M_n = 2000$ g/mol. W celu weryfikacji struktury chemicznej filamentu PLA/PHA przeprowadzono kontrolowaną częściową degradację hydrolytyczną w 70 °C mieszaniny do odpowiednich oligomerów w środowisku obojętnym. Widma ESI-MSⁿ produktów degradacji filamentu PLA/PHA wykazały obecność sygnałów pochodzących od kwasu mlekowego, kwasu 3-hydroksymasłowego i ich oligomerów, AZA oraz kopolimeru kwasu 3-hydroksymasłowego z kwasem 3-hydroksywalerianowym (PHBV) (Rys. 9).



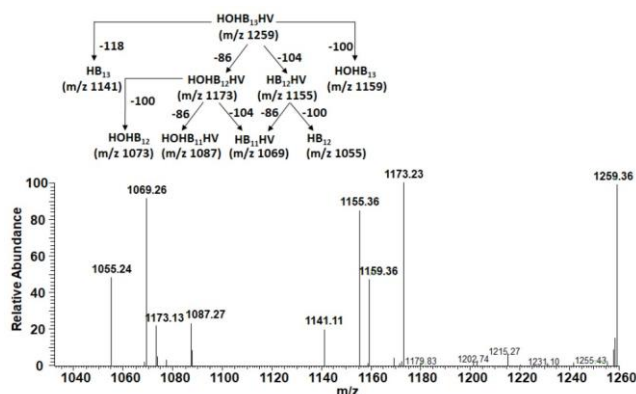
Rys. 9. Widmo ESI-MS w zakresie (A) m/z 60-200 zarejestrowane w trybie jonów ujemnych i (B) m/z 950-1300 zarejestrowane w trybie jonów dodatnich filamentu PLA/PHA po 52 tygodniach degradacji w środowisku obojętnym w 70 °C; LA – jednostka konstytucyjna kwasu mlekowego (72 Da), HB – jednostka konstytucyjna 3-hydroksymasłanowa (86 Da) i HV – jednostka konstytucyjna 3-hydroksywalerianowa (100 Da), AZA – kwas azelainowy

Aby zweryfikować strukturę kwasu azelainowego przeprowadzono fragmentację typu MS/MS (Rys. 10).



Rys. 10. Widmo fragmentacyjne ESI-MS/MS zarejestrowane w trybie jonów ujemnych dla jonu o wartości m/z 187 odpowiadającemu kwasowi azelainowemu (Rys. 9A)

Statystyczny rozkład powtarzających się konstytucyjnych jednostek hydroksywalerianowych (HV) wzdłuż łańcucha PHBV potwierdzono fragmentacją na jonach dodatnich (Rys. 11).



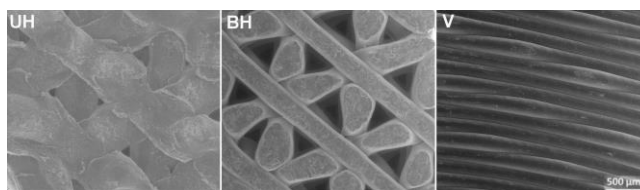
Rys. 11. Widmo fragmentacyjne ESI-MS/MS zarejestrowane w trybie jonów dodatnich dla adduktu sodowego przy m/z 1259 należącego do serii jonów odpowiadających PHBV (Rys. 9B)

Komponent PHA mieszaniny PLA/PHA składa się z niewielkiej ilości powtarzalnych jednostek HV statystycznie rozmieszczonych wzdłuż łańcucha PHB. Tak, więc analiza dostępnego w handlu filamentu PLA/PHA wykazała, że składnik PHA w mieszaninie zawiera głównie jednostki hydroksymaślanowe (HB) i niewielką ilość jednostek HV.

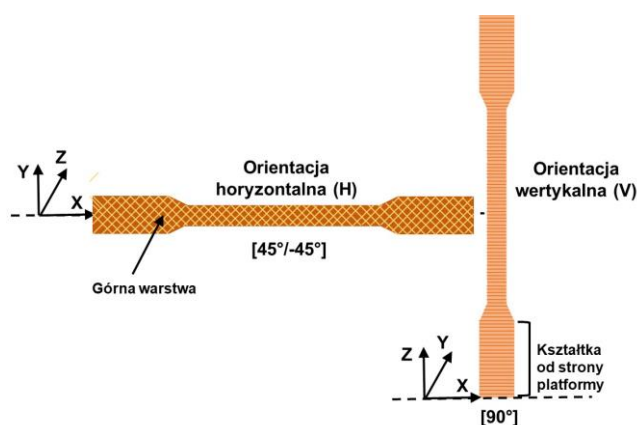
I.3.2. Wpływ kierunków druku 3D na właściwości otrzymanych obiektów badawczych [H-6 do H-8]

Kierunek druku określa nie tylko czas i objętość użytego surowca, jakość otrzymanego obiektu, ale także jego właściwości. Trójwymiarowy druk zarówno w orientacji pionowej jak i poziomej (Rys. 12 i 13) miał istotny wpływ na strukturę i morfologię otrzymanych kształtek oraz na ich właściwości termiczne i mechaniczne. Zbadano powierzchnię obiektów badawczych za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), zmiany masy molowej polimeru

(GPC), zmiany struktury molekularnej za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR), właściwości mechaniczne, a zmiany właściwości termicznych kształtek podczas przetwarzania (druku 3D) analizowano metodami DMTA, DSC i TGA.



Rys. 12. Reprezentatywne obrazy powierzchni wykonane za pomocą SEM górnej (UH) i dolnej (BH) powierzchni kształtek z PLA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V)

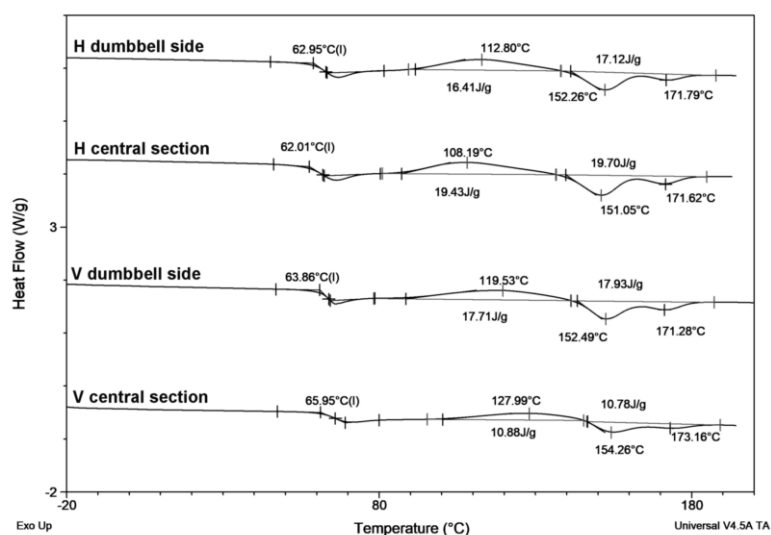


Rys. 13. Dwie różne orientacje druku 3D: pozioma (horyzontalna) i pionowa (wertykalna)

Dla filamentu z PLA obserwowano tylko T_g co sugeruje, że jest on amorficzny. Podczas drukowania na filament działają siły rozciągające, które powodują indukowany napięciem wzrost stopnia uporządkowania i orientację warstw w drukowanym przedmiocie [21]. Filament z PLA/PHA w pierwszym cyklu grzania wykazał zjawisko zimnej krystalizacji związane z obecnością składnika PHA (nukleacja). Zaobserwowano również wzrost entalpii topnienia (ΔH_m) w odniesieniu do filamentu z PLA. Kontakt z platformą roboczą drukarki utrzymywaną w stałej temperaturze dodatkowo wpływa na właściwości termiczne całej kształtki pozostającej z nią w kontakcie. Gdy kształtki były drukowane w kierunku poziomym, warstwa górna i dolna miały powierzchnie o innej charakterystyce. Jest to związane z faktem, że jedna warstwa stykała się z platformą roboczą drukarki. W przypadku technologii osadzania topionego materiału, podgrzane włókno (filament) polimeru termoplastycznego przechodzi przez głowicę z dyszą ekstrudera poruszającą się w płaszczyźnie XY, gdzie jest podgrzewane do temperatury topnienia, a następnie wytłaczane na stół roboczy tworząc najpierw warstwę spodnią. Następnie nakładane są kolejne warstwy zgodnie z płaszczyzną Z. W związku z tym górna warstwa jest najdalej oddalona od platformy roboczej drukarki. Platforma

²¹ Anderson KA, Randall JR, Kolstad JJ, Polylactide molding compositions and molding process, Nature Word Patent WO 2011085058 A1, January 6, 2011.

robocza jest utrzymywana w podwyższonej temperaturze (około 65 °C), aby tworzywo termoplastyczne szybko stwardniało. Przez to tworzywo polimerowe przez pewien czas (czas druku kształtki: 15 min druk w orientacji poziomej, 40 min druk w orientacji pionowej) jest utrzymywane w stałej podwyższonej temperaturze podczas drukowania, co wpływa na późniejsze właściwości drukowanego przedmiotu. Druk w kierunku pionowym nie oddziałuje na strukturę powierzchni całej kształtki, ponieważ kontakt z platformą drukarki dotyczy tylko małego obszaru na styku podstawy kształtki z platformą roboczą i tylko tam może wpływać na zmianę właściwości termicznych polimeru. ΔH_m dla kształtek drukowanych w kierunku poziomym miało wyższą wartość wskazującą na wzrost fazy krystalicznej podczas druku w tym kierunku. ΔH_m kształtek drukowanych w kierunku pionowym od strony platformy również nieznacznie wzrosło w porównaniu z drugą stroną i filamentem. Dodatkowo centralna część kształtek (węższa niż końce) przy druku w kierunku poziomym przy tej samej temperaturze platformy roboczej drukarki, gromadziła więcej ciepła, ponieważ ma mniejszą powierzchnię, co powodowało większy stopień uporządkowania w tym miejscu (wyższa ΔH_m i entalpia zimnej krystalizacji (ΔH_{cc}) oraz niższe T_m i temperatura zimnej krystalizacji (T_{cc})) czego nie stwierdzono dla kształtek drukowanych w kierunku pionowym (Rys. 14). Natomiast dla kształtek drukowanych w kierunku pionowym górna ich część jest oddalona od platformy roboczej, a zatem obserwowano się tam najniższy stopień uporządkowania z powodu niższej temperatury niż na końcu kształtki, który styka się z platformą roboczą. Ze względu na zmienny gradient temperatury stopień uporządkowania powinien być różny w różnych częściach kształtki; najwyższy w dolnej części na styku z platformą drukarki i najniższy na przeciwległym końcu.



Rys. 14. Reprezentatywne termogramy DSC (pierwszy cykl grzania z szybkością 20 °C/min) dla końców i centralnej części kształtek PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V)

Przetwarzanie (druk 3D) powoduje, zatem nie tylko wzrost fazy krystalicznej polimeru po drukowaniu w porównaniu z wyjściowym filamentem, ale dodatkowo wzrost związany

z kontaktem z podgrzaną platformą roboczą drukarki. Po drukowaniu zaobserwowano również niewielki wzrost T_g w wyniku wzrostu domen krystalicznych, co może również zwiększyć sztywność tworzywa. **Nie tylko czas kontaktu z platformą drukarki 3D prowadzi do wzrostu fazy krystalicznej podczas drukowania, ale także obszary kształtek o mniejszej powierzchni, które gromadzą więcej ciepła, co powoduje wzrost stopnia uporządkowania.**

Podobne zależności zaobserwowano w przypadku drukowania prototypów opakowania kosmetyków (pojemnika) z PLA/PHA i dla porównania z PLA. Poszczególne jego części podczas druku 3D miały inny czas kontaktu z platformą roboczą drukarki. Dno pojemnika i pokrywka miały dłuższy czas kontaktu (15-18 min) i przez ten czas były poddawane podwyższonej temperaturze powodującej wzrost fazy krystalicznej w przeciwieństwie do ścian ustawionych pionowo do platformy (ΔH_m i ΔH_{cc} były niższe dla ścianek pojemnika). W związku z tym warunki przetwarzania, w szczególności orientacja drukowania poszczególnych części pojemnika, wpłynęły na jego właściwości, które mogą następnie wpływać na czas użytkowania i proces degradacji całego pojemnika.

Kształtki drukowane pionowo z warstwami zorientowanymi prostopadle do kierunku obciążenia miały lepsze właściwości mechaniczne (moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie były wyższe) niż kształtki drukowane poziomo z warstwami zorientowanymi równoległe do kierunku obciążenia. Jest to prawdopodobnie spowodowane większą jednorodnością i gęstością upakowania filamentu w kształtce, a także wzrostem stopnia uporządkowania wywołanym odkształceniem. Orientacja powoduje większy stopień uporządkowania, natomiast łańcuchy a zatem cała domena krystaliczna ukierunkowują się w stronę rozciągania, co poprawia wytrzymałość na rozciąganie i uderzenia, sztywność, przejrzystość i trwałość, a także prowadzi do wyższych wartości modułu sprężystości tworzyw polimerowych. Z drugiej strony orientacja może mieć niekorzystny wpływ na wydłużenie przy zerwaniu [22].

Polimery biodegradowalne oraz ich dodatki, w zależności od zastosowania, powinny być przyjazne dla środowiska, nietoksyczne i tworzyć biokompatybilne układy w tych zastosowaniach. Z tych powodów przeprowadzono badania toksyczności kształtek z PLA/PHA w celu oceny potencjalnych zagrożeń. W badaniach toksyczności ogólnej *in vitro* wykorzystano ludzkie linie komórkowe WI-38 (diploidalnych fibroblastów) oraz HEK293, ponieważ stanowią najbardziej niezawodne wskaźniki proliferacji [23,24]. Żywotność tych komórek oceniono za pomocą obserwacji mikroskopowej, a aktywność metaboliczną populacji HEK293 zmierzono za pomocą testu MTT w celu zbadania proliferacji komórek. Na kształtkach drukowanych poziomo o wzorze krzyżowym

²² Zhao Y, Keroack D, Prud'homme R, Crystallization under strain and resultant orientation of poly(ϵ -caprolactone) in miscible blends, *Macromolecules* 1999;32:1218-1225.

²³ Shaw G, Morse S, Ararat M, Graham FL, Preferential transformation of human neuronal cells by human adenoviruses and the origin of HEK 293 cells, *FASEB J* 2002;6:869-871.

²⁴ Thomas P, Smart TG, HEK293 cell line: a vehicle for the expression of recombinant proteins, *J Pharmacol Toxicol Meth* 2005;51(3):187-200.

zaobserwowano większy wzrost komórek gdyż przestrzenie powstałe przez krzyżowe ułożenie filamentu mogły zapewniać strefy, w których komórki przyczepiały się i namnażały bardziej skutecznie niż na bardziej wypukłym wzorze poprzecznym kształtek drukowanych pionowo. Dane te pokazują również, że o ile podłoże jest regularnie wymieniane, obie stosowane linie komórkowe mogą nadal rosnąć na kształtkach PLA/PHA bez efektu toksyczności i ten wzrost zależy również od kierunku drukowania. Kształtki otrzymane metodą druku 3D wykazywały, zatem brak oddziaływania na żywotność komórek, co podkreśla również potencjalną przydatność do zastosowań medycznych.

Biorąc pod uwagę fakt, że zaobserwowano podczas procesu drukowania trójwymiarowego wpływ czasu kontaktu badanych kształtek na ich właściwości (wzrost fazy krystalicznej i stopnia uporządkowania struktury), prototypy opakowań kosmetyków zostały także zbadane pod kątem ustalenia różnic we właściwościach w poszczególnych jego częściach – dno pojemnika lub wieczko, a także ścianek. W celu oceny zmian właściwości termicznych badanych prototypów opakowań w wyniku historii termicznej podczas przetwarzania (druk 3D) przeprowadzono analizę DSC (Tabela 2).

Tabela 2. Właściwości termiczne filamentu PLA i PLA/PHA oraz części prototypu opakowania (I-cykl grzania oraz II-cykl grzania po szybkim ochłodzeniu od 200 °C do 20 °C/min)

	Filament PLA	Ściana pojemnika z PLA	Dno pojemnika z PLA	Filament PLA/PHA	Ściana pojemnika z PLA/PHA	Dno pojemnika z PLA/PHA
I-cykl grzania						
T_m [°C]	-	152,0	151,2	152,2/172,8	154,0/172,0	151,8/171,1
ΔH_m [J/g]	-	1,88	2,45	18,50	20,94	21,0
T_{cc} [°C]	-	133,2	129,3	111,9	116,2	114,1
ΔH_{cc} [J/g]	-	-1,79	-2,92	-18,36	-20,63	-20,55
II-cykl grzania						
T_g [°C]	61,8	61,9	61,1	1,7/60,5	1,7/59,6	2,0/59,7
Δc_p [J/g°C]	0,50	0,47	0,52	0,05/0,49	0,06/0,46	0,06/0,46
T_m [°C]	-	153,3	149,6	154,4/175,1	153/173,3	154,1/173,6
ΔH_m [J/g]	-	0,06	0,38	0,40	0,70	0,65
T_{cc} [°C]	-	140,5	138,2	134,4	142,1	142,5
ΔH_{cc} [J/g]	-	-0,08	-0,32	-0,36	-0,68	-0,62

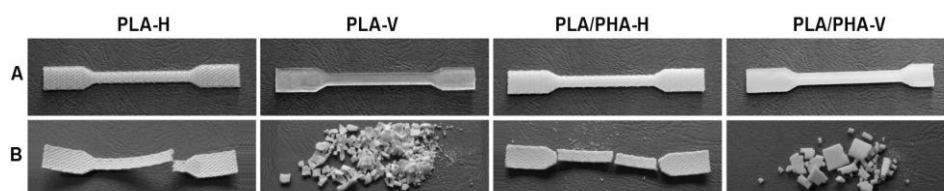
T_g – temperatura zeszklenia, Δc_p – przyrost pojemności cieplnej T_m – temperatura topnienia, ΔH_m – entalpia topnienia, T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji, ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji

Entalpie topnienia i zimna krystalizacja dla dna pojemnika z PLA były wyższe ($\Delta H_m = 2,45$ J/g i $\Delta H_{cc} = 2,92$ J/g) niż dla ścianki pojemnika ($\Delta H_m = 1,88$ J/g i $\Delta H_{cc} = 1,79$ J/g), co wskazuje, że przetwarzanie, zwłaszcza czas kontaktu z platformą drukarki, powoduje wzrost fazy krystalicznej tych części pojemnika. W przypadku pojemnika z PLA/PHA efekty te były nieco niższe niż w przypadku pojemnika z PLA. **Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że wzrost fazy krystalicznej prototypów opakowań nastąpił podczas ogrzewania w czasie druku 3D.**

I.3.3. Wpływ kierunków druku 3D na profil degradacji otrzymanych obiektów badawczych [H-6 do H-8]

Postęp degradacji hydrolitycznej w warunkach laboratoryjnych kształtek z PLA/PHA i dla porównania z PLA w 50 °C i 70 °C prowadzono przez okres 70 dni i oszacowano na podstawie analizy uszkodzeń (obserwacje makro- i mikroskopowe powierzchni kształtek (mikroskop optyczny, SEM)), badania zmiany masy i masy molowej polimeru (GPC), a także zmian struktury molekularnej (NMR, FTIR), właściwości termicznych (TGA, DSC) i mechanicznych oraz dyfuzji wody podczas przeprowadzanych eksperymentów.

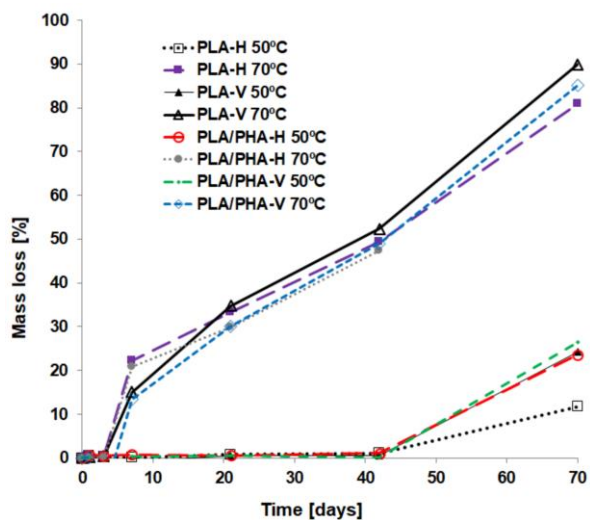
Wpływ kierunku druku na degradację kształtek jest bardziej widoczny dla degradacji w niższej temperaturze (50 °C, Rys. 15).



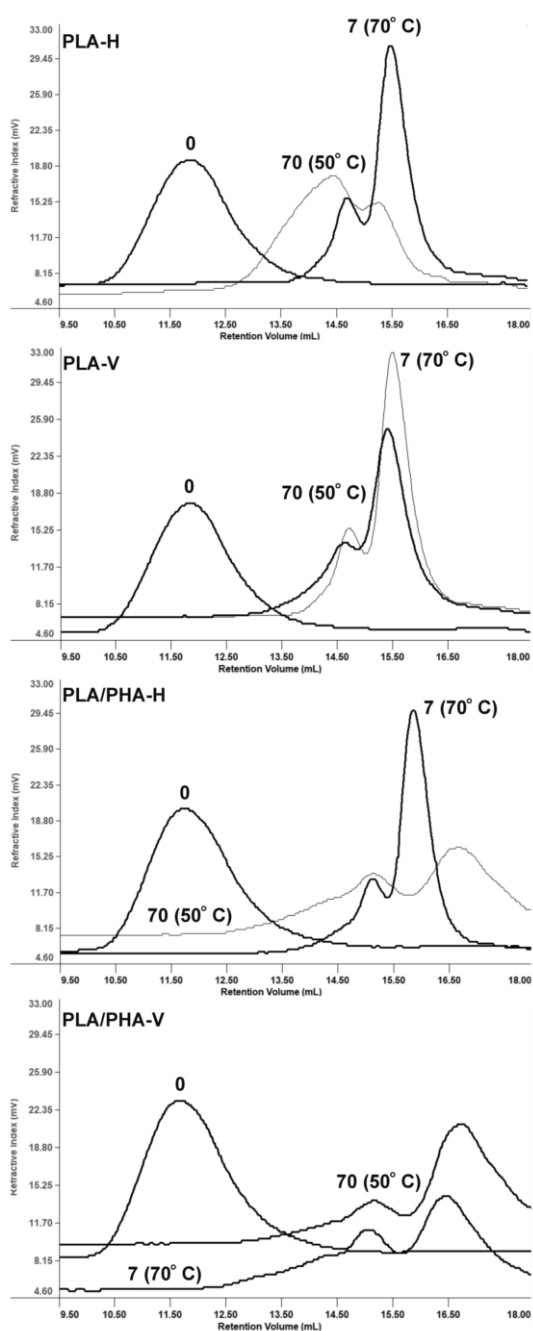
Rys. 15. Kształtki z PLA i PLA/PHA uzyskane technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V) przed (A) i po 70 dniach degradacji hydrolitycznej w 50 °C (B)

Kształtki z PLA i PLA/PHA drukowane w kierunku poziomym po degradacji wykazały erozję jedynie w postaci pęknięć, podczas gdy kształtki drukowane w kierunku pionowym ulegały znacznej dezintegracji. Druk w kierunku poziomym spowodował, zatem wydłużenie czasu rozpadu. Szybszy rozpad kształtek drukowanych pionowo jest efektem słabszej kohezji między drukowanymi warstwami, co spowodowało także wyższe wartości obniżenia masy. Wyniki wskazują także na obniżenie masy w pierwszym etapie degradacji w obu temperaturach, większe dla kształtek z PLA. Wiadomo, że w pierwszym etapie obecność PHA, w szczególności PHB, zmniejsza szybkość degradacji ze względu na jego bardziej hydrofobowy charakter, a także większy stopień uporządkowania mieszaniny PLA/PHA.

W początkowym etapie degradacji z niewielkim obniżeniem masy (70 dni degradacji w 50 °C i 7 dni degradacji w 70 °C) masa molowa kształtek z PLA zmniejszyła się o ponad 93% (98% dla kształtek drukowanych poziomo i pionowo z PLA degradowanych w 70 °C, 97% i 93% dla kształtek wydrukowanych odpowiednio w kierunku pionowym i poziomym degradowanych w temperaturze 50 °C). Te same trendy wykazywały kształtki z PLA/PHA (Rys. 16 i 17), co jest typowe dla mechanizmu degradacji hydrolitycznej.



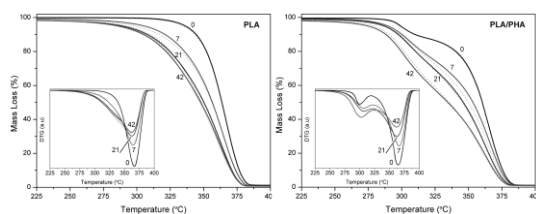
Rys. 16. Obniżenie masy kształtek z PLA i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V) w funkcji czasu inkubacji podczas procesu degradacji w 50 °C i 70 °C



Rys. 17. Reprezentatywne chromatogramy GPC ilustrujące zmiany mas molowych kształtek z PLA i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V) przed degradacją (0) i przy porównywalnym stopniu obniżenia masy molowej po 70 dniach degradacji w 50 °C i po 7 dniach degradacji w 70 °C

Kształtki PLA drukowane w kierunku poziomym wykazywały znaczne odkształcenie podczas degradacji w wyniku zastosowanego algorytmu druku (wzór krzyżowy). Kształtki drukowane w kierunku pionowym (wzór poprzeczny) wykazywały nieco mniejszą deformację podczas degradacji. Wiadomo jest, że główną wadą PLA jest jego deformacja w relatywnie niskich temperaturach, zwłaszcza powyżej T_g [25]. Udział składnika PHA w mieszaninie PLA/PHA powodował znaczne zmniejszenie deformacji podczas degradacji kształtek drukowanych w obu kierunkach a także zwiększenie stabilności termicznej podczas degradacji, dlatego kształtki te były również sztywniejsze i wytrzymalsze (moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie były wyższe). Na początku degradacji hydrolytycznej kształtek moduł Younga był niższy, ponieważ powoduje ona mięknięcie polimeru w wyniku efektu plastyfikacji oligomerycznymi produktami degradacji. Generalnie można stwierdzić, że, obiekty badawcze stają się bardziej miękkie, ale mniej wytrzymałe, ponieważ wydłużenie przy zerwaniu zmniejszyło się dla wszystkich kształtek. Po dłuższym okresie degradacji, zwłaszcza w temperaturze 70 °C, stopień uporządkowania, a zatem kruchość tworzywa wzrasta i staje się ono bardziej sztywne i mniej wytrzymałe.

Analiza TG kształtek z PLA i PLA/PHA wykazała, że podczas degradacji w 50 °C nie zaobserwowano istotnych zmian stabilności termicznej PLA. Natomiast dla degradacji termicznej kształtek z PLA/PHA, która jest rozkładem dwuetapowym w obecności składnika PHA zauważono przesunięcie w kierunku wyższej wartości T_{max} co wskazuje na **wzrost stabilności termicznej polimeru, w szczególności składnika PHA, w wyniku poprawy mieszalności składników na skutek obniżenia masy molowej i efektu plastyfikacji produktami oligomerycznymi powstającymi podczas degradacji mieszaniny PLA/PHA** [26]. Efekt ten był bardziej widoczny dla kształtek degradowanych w 70 °C (Rys. 18). Dla PLA/PHA pierwszy skok straty masy związany z rozkładem termicznym PHA, przesunął się w kierunku wyższych temperatur z $T_{max} = 310 \pm 1$ °C po 21 dniach inkubacji, a następnie spada. Drugi, związany z rozkładem termicznym PLA ($T_{max} = 365 \pm 1$ °C przed degradacją) przesunął się w kierunku niższych temperatur w wyniku degradacji PLA.



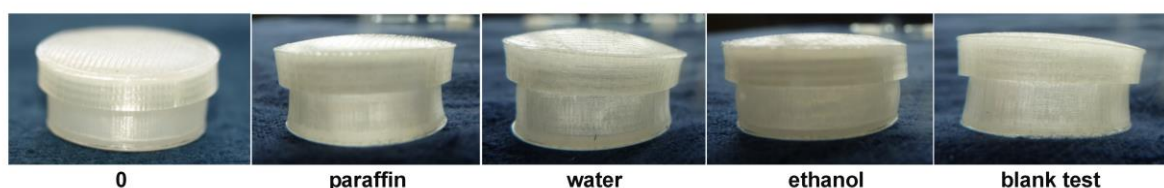
Rys. 18. Reprezentatywne termogramy TGA i DTG kształtek z PLA i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (linia ciągła na wykresie) i pionowym (linia przerywana na wykresie) przed (0) oraz po 7, 21, 42 dniach degradacji w 70 °C

²⁵ Liang F, Todd BL, Saini RK. Reinforcing Amorphous PLA with Solid Particles for Downhole Applications, European Patent EP 2764068 A1, September 20, 2012.

²⁶ Lai SM, Liu YH, Huang CT, Don T-M, Miscibility and toughness improvement of poly(lactic acid)/poly(3-Hydroxybutyrate) blends using a meltinduced degradation approach, J Polym Res 2017;24(102):12.

Z uwagi na fakt, że podczas degradacji hydrolytycznej zarówno stopień uporządkowania, jak i słabsza spójność między nadrukowanymi warstwami kształtek z PLA/PHA i PLA powodowała zmiany podczas degradacji, prototypy opakowań kosmetyków zostały także zbadane pod kątem ustalenia różnic w zachowaniu podczas degradacji poszczególnych ich części – dna pojemnika lub wieczka, a także ścian (różne kierunki druku). **Dla potrzeb planowanych badań opracowano serię testów (procedurę) w celu sprawdzenia przebiegu (bio)degradacji tworzyw polimerowych biorąc pod uwagę wcześniej opracowaną metodykę.** Procedura ta obejmowała wirtualne testy w różnych warunkach środowiska, w tym test przyspieszonego starzenia, test kompatybilności opakowania z masami kosmetycznymi, kompostowanie w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, a także test degradacji w naturalnych warunkach pogodowych. Zbadano także wpływ zanieczyszczenia masami kosmetycznymi na przebieg (bio)degradacji w wybranych środowiskach.

Skutki starzenia się tworzywa polimerowego a zatem możliwość długoterminowego przechowywania do daty ważności produktu (3 miesiące, 6 miesięcy, rok, 3 lata, itp.) systemu opakowanie/produkt może być symulowany przez przyspieszone badanie starzeniowe. Przyspieszenie zmian zachodzących w normalnym otoczeniu pozwala określić czas trwałości produktu w warunkach rzeczywistych [27]. Postęp starzenia się obiektu badawczego oszacowano na podstawie analizy uszkodzeń (obserwacje makroskopowe powierzchni), zmian masy molowej i właściwości termicznych. Eksperyment kontrolny przyspieszonego starzenia w temperaturze 55 °C prototypów opakowań z PLA w obecności wybranych mediów (parafiny, etanolu i wody dejonizowanej) oraz pustego pojemnika (ślepa próba) przeprowadzony w ciągu 37 dni (co odpowiada starzeniu w czasie jednego roku) wykazał, że pojemniki były zdeformowane po pierwszych 9 dniach eksperymentu i potwierdził ich nieprzydatność do zastosowań długoterminowych (Rys. 19). Polimer ten stosowany jest potem tylko jako materiał odniesienia w celach porównawczych.



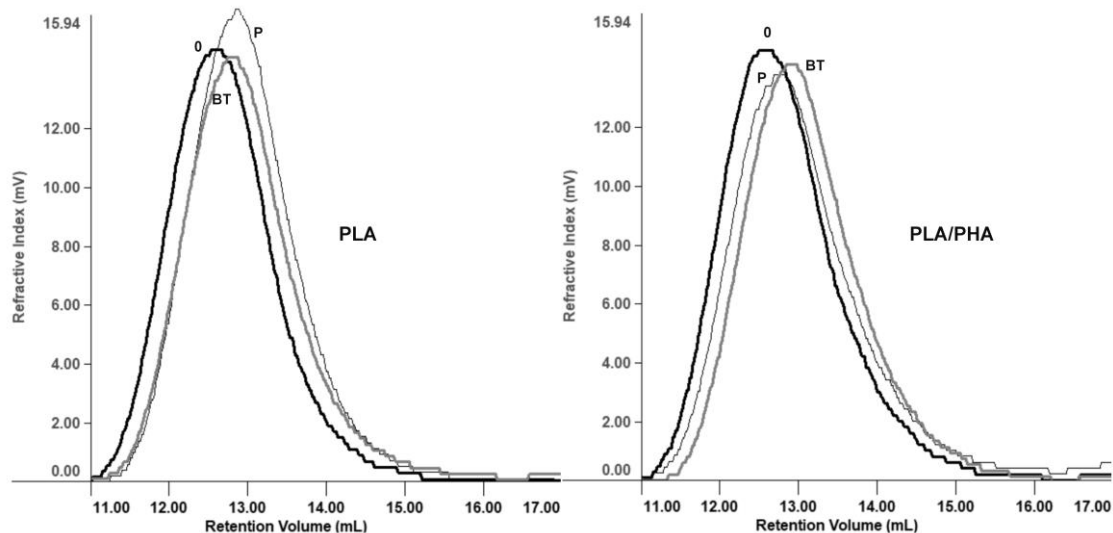
Rys. 19. Prototypy opakowań z PLA wypełnione parafiną, etanolem, wodą dejonizowaną i ślepa próba po 19 dniach testu przyspieszonego starzenia w 55 °C

Większą stabilność w podwyższonej temperaturze pojemnika z PLA/PHA spowodował większy stopień uporządkowania mieszaniny.

Obniżenie masy molowej podczas starzenia pojemników z parafiną oraz pustych zachodził

²⁷ Commission Implementing Decision on Guidelines on Annex I to Regulation (EC) no 1223/2009 of 25 November 2013 on Cosmetic Products (eu) no 2013/674/EU. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32013D0674> (accessed on 4 December 2018).

w następującej kolejności: PLA z parafiną > PLA/PHA ślepa próba > PLA ślepa próba > PLA/PHA z parafiną. Resztkowa zawartość wilgoci tak samo jak w przypadku folii powodowała szybszą degradację pojemników z PLA wypełnionych parafiną. Parafina ma również zdolność buforowania ciepła oraz działanie chłodzące [28,29], dlatego spowalnia degradację PHA w mieszaninie, a tym samym degradację całego pojemnika (Rys. 20).



Rys. 20. Reprezentatywne chromatogramy GPC ilustrujące zmiany mas molowych prototypów opakowań z PLA i PLA/PHA wypełnionych parafiną (P) i ślepa próba (BT) przed (0) i po 185 dniach testu przyspieszonego starzenia w 55 °C (pięć lat starzenie w czasie rzeczywistym)

Przeprowadzone badania dla prototypów opakowań z PLA/PHA wykazały, że degradacja mieszaniny PLA/PHA wpływa na znaczne zmiany właściwości dopiero po 111 dniach starzenia z parafiną (co odpowiada trzem latom w czasie rzeczywistym), co jest korzystne z punktu widzenia zastosowań o dłuższym okresie przydatności do użycia.

Test kompatybilności opakowania z preparatami kosmetycznymi polega na sprawdzeniu interakcji masy kosmetycznej z opakowaniem w otoczeniu działających na nie warunków środowiska w celu sprawdzenia ich zgodności. Opakowanie powinno być kompatybilne z produktem, co oznacza, że wszystkie składniki preparatu kosmetycznego nie wpływają negatywnie na opakowanie i odwrotnie, składniki opakowania nie wchodzi w reakcje z kosmetykiem. Kryteriami oceny brany pod uwagę zarówno dla opakowania, jak i masy kosmetycznej są wygląd, kolor i zapach. **W przypadku pojemników z PLA testy kompatybilności były negatywne.** W przypadku pojemników z PLA/PHA w trakcie testu kompatybilności po 12 tygodniach w temperaturze otoczenia, bez względu na rodzaj preparatu kosmetycznego, pojemniki otworzyły się a strata masy wyniosła 50-

²⁸ Cao H, Smart coatings for protective clothing, w: Active Coatings for Smart Textiles, Hu J (ed.), Woodhead Publishing Series in Textile, Woodhead Publishing, Elsevier, Cambridge, UK, 2016, pp. 375-389.

²⁹ Bremerkamp F, Seehase D, Nowotnick M, Heat protection coatings for high temperature electronics, w: Proceedings of the 35th International Spring Seminar on Electronics Technology, Bad Aussee, Austria, 9-13 maj 2012, pp. 9-14.

70% dla mas nawilżających i 30-40% w przypadku tłustych preparatów kosmetycznych. W przypadku pojemników z masami kosmetycznymi inkubowanymi w 45 °C zauważono znaczne obniżenie masy mas kosmetycznych wynoszące 75-80% dla nawilżających i 60-75% dla tłustych mas z niewielką zmianą koloru (ciemnienie), a także zapachu (nieprzyjemny, ostry). Zmiana zapachu nie wystąpiła podczas testów w tradycyjnych polipropylenowych opakowaniach kosmetyków. Podczas testu zgodności odkształcenie pojemników było w zakresie 1-5%. Nie wystąpiły pęknięcia, a kolor pojemników nie zmienił się. Pojemniki z PLA/PHA dzięki składnikowi PHA mieszaniny mają lepszą kompatybilność z masami kosmetycznymi, jednak ciągle niezadawalającą.

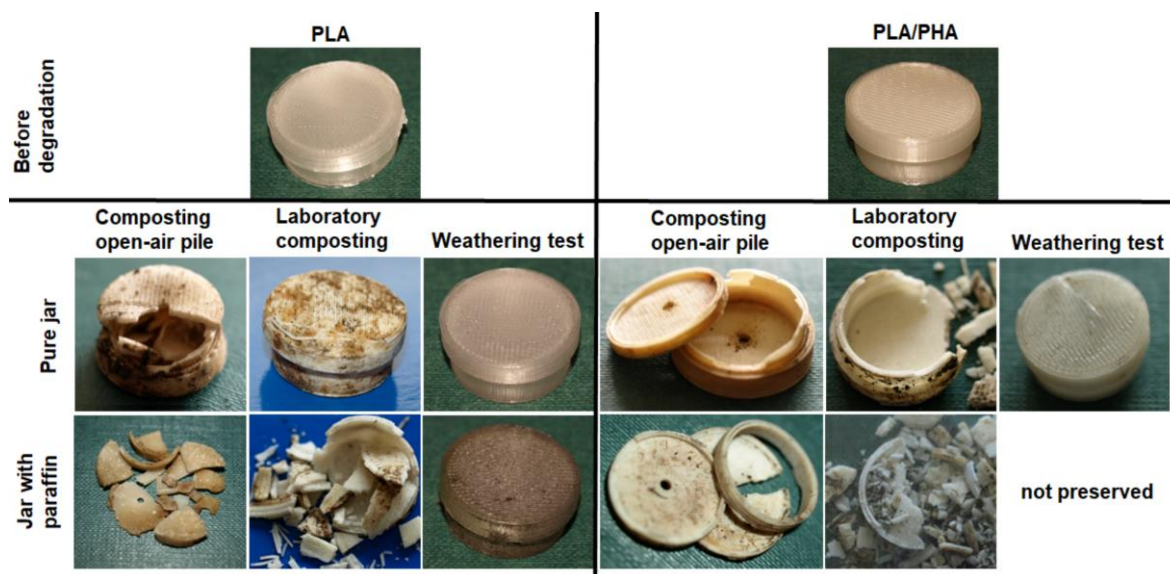
W celu zbadania wpływu zanieczyszczenia masami kosmetycznymi na przebieg degradacji w warunkach kompostowania laboratoryjnego jak i przemysłowego oraz w naturalnych warunkach pogodowych przeprowadzono porównawczy test degradacji pustych pojemników (ślepa próba) i pojemników z niewielką ilością parafiny. Testy biodegradacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych symulujących kompostowanie tlenowe. Dwutlenek węgla uwolniony podczas biodegradacji pojemników mierzono zgodnie z normami przy stałych parametrach procesu (Tabela 3).

Tabela 3. Wyniki biodegradacji po 84 dniach kompostowania laboratoryjnego

Próbka	Stopień biodegradacji [%]	Obniżenie masy [%]
Pusty pojemnik PLA (ślepa próba)	21	5
Pojemnik PLA z parafiną (symulacja zanieczyszczenia masą kosmetyczną)	34	10
Pusty pojemnik PLA/PHA (ślepa próba)	30	6
Pojemnik PLA/PHA z parafiną (symulacja zanieczyszczenia masą kosmetyczną)	32	10

Biodegradacja pustych pojemników z PLA podczas kompostowania laboratoryjnego była wolniejsza niż w przypadku tych z PLA/PHA, ponieważ komponent PLA mieszaniny, pomimo, że jest powszechnie uważany za polimer biodegradowalny, to jednak jak wykazano uprzednio, rozkłada się w kompoście raczej w wyniku prostej chemicznej hydrolizy zachodzącej stosunkowo szybko w tych warunkach natomiast obecność naturalnego PHA degradującego głównie enzymatycznie przyspiesza cały proces. Proces degradacji pojemników z zanieczyszczonych parafiną w kompoście zarówno laboratoryjnym jak i przemysłowym był wyższy w odniesieniu do pustych prototypów. Pod wpływem środowiska bogatego w enzymy wytwarzane przez bakterie i grzyby parafina przyspieszyła (bio)degradację jako dodatkowe źródło węgla i energii. Natomiast pod wpływem naturalnych warunków pogodowych, w których temperatura i wilgotność miały znaczenie, parafina spowolniła degradację ze względu na swój hydrofobowy charakter. Makroskopowa ocena pojemników z

PLA/PHA i PLA po degradacji w warunkach kompostowania laboratoryjnego i przemysłowego wykazała erozję poprzez fragmentację próbek, szczególnie w punkcie zetknięcia ściany z dnem pojemnika, gdzie kohezja między dwoma sąsiadującymi drukowanymi warstwami była słabsza. Części o większym uporządkowaniu strukturalnym polimeru (kontakt z platformą roboczą drukarki), dno i pokrywka pojemnika degradują wolniej w porównaniu ze ścianą pojemnika. W przypadku pojemników z dodatkiem parafiny dezintegracja zachodziła znacznie szybciej, ponieważ zanieczyszczenie parafiną przyspieszało degradację (Rys. 21).



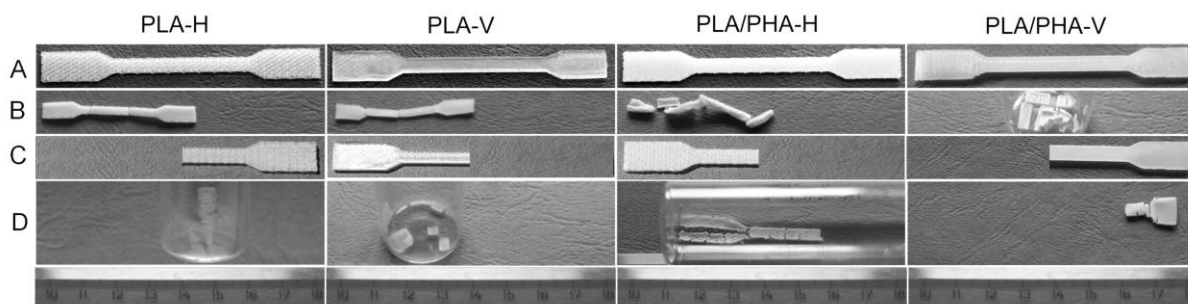
Rys. 21. Prototypowe opakowania z PLA przed degradacją i po 84 dniach kompostowania w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych oraz po 365 dniach degradacji w naturalnych warunkach pogodowych

Znajomość zjawisk degradacji i pogorszenia właściwości użytkowych wyrobów z polimerów (bio)degradowalnych podczas ich eksploatacji, a zatem przewidywanie ich zachowania i dobór odpowiednich procedur testowych określa zakres zastosowań, możliwości i ograniczeń gotowego produktu, jak i jego trwałość. **Główną nowością badań było opracowanie nowej metodyki i procedur a więc strategii kompleksowej charakterystyki polimerów (bio)degradowalnych, w tym badanie ich zachowania podczas utylizacji (recykling organiczny, składowanie, symulowanie zanieczyszczenia opakowania) odpadów.** Prototypy opakowań poddano testom przeprowadzonym w symulowanych i naturalnych warunkach odpowiadających ich cyklowi życia. **Badania wykazały, że:** (i) składnik mieszaniny jakim jest polihydroksyalkanian podczas przyspieszonego starzenia i degradacji w środowiskach bogatych w mikroorganizmy przyspieszał degradację obiektów badawczych; (ii) parafina przyspiesza degradację polilaktydu i spowalnia degradację mieszaniny zawierającej polihydroksyalkanian; (iii) pod wpływem środowiska bogatego w enzymy zanieczyszczenie parafiną przyspiesza biodegradację; (iv) w naturalnych warunkach pogodowych zanieczyszczenie parafiną spowolniło degradację; (v) warunki przetwarzania, w szczególności orientacja druku poszczególnych części pojemnika, wpłynęły na właściwości obiektu

badawczego w jego różnych obszarach, wpływając na szybkość degradacji poszczególnych części. Ogólnie rzecz biorąc, znajomość warunków przetwarzania i orientacji drukowania minimalizuje potencjalne ryzyko awarii produktu.

I.3.4. Defekty materiałowe i ich wpływ na degradację [H-9]

Wykorzystanie polimerów (bio)degradowalnych, szczególnie w zastosowaniach medycznych, wymaga właściwego zrozumienia ich właściwości i zachowania w różnych środowiskach. Elementy wykonane z takich polimerów mogą być narażone na zmieniające się warunki otoczenia, co może powodować defekty. Podczas standardowych badań degradacji hydrolitycznej kształtki z PLA i PLA/PHA uzyskane technologią druku 3D, wykazały nieoczekiwane zjawisko skurczu, stanowiące około 50% długości kształtek niezależnie od kierunku drukowania. Zwykle polimery takie jak PLA rozpadają się już w początkowym etapie degradacji hydrolitycznej (w 70 °C po 7 dniach). Jednak w tym przypadku po 70 dniach degradacji hydrolitycznej w 70 °C nie nastąpił znaczący rozpad (Rys. 22).



Rys. 22. Zdjęcia kształtek z PLA i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V) przed (A i C) i po 70 dniach degradacji hydrolitycznej w 70 °C (B – całe kształtki, D – kształtki przecięte na pół)

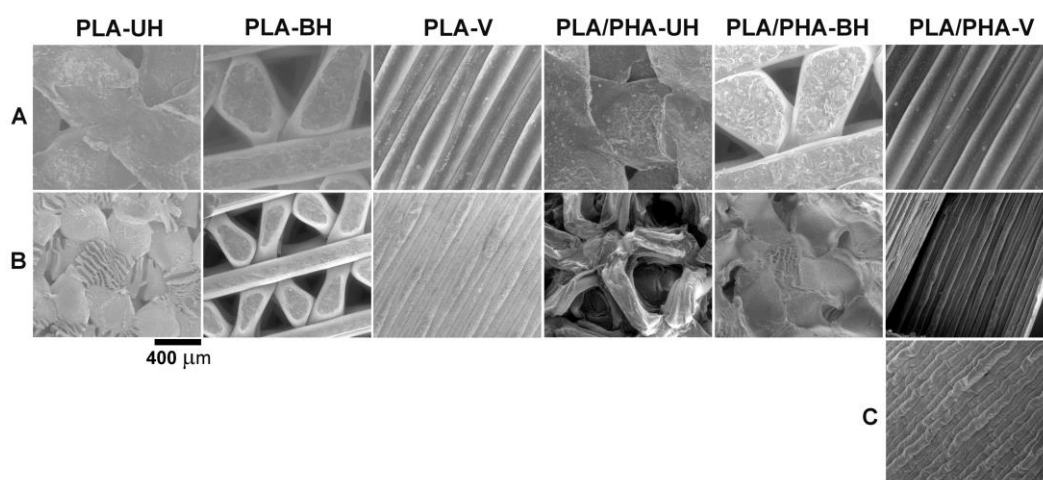
Z uwagi na fakt, że jest to dość znaczący defekt, podjęto badania wpływu określonej metody przetwarzania, tj. parametrów i warunków przetwarzania, na właściwości wyrażone zmianą masy molowej i właściwości termicznych kształtek uzyskanych technologią druku 3D z filamentów PLA i PLA/PHA w celu zidentyfikowania przyczyn tego zjawiska i zbadania jego wpływu na proces degradacji.

Polimery podczas przetwarzania mogą mieć tendencję nie tylko do orientowania swojej struktury, ale także do skurczu. Skurcz (wzdłuż i/lub w poprzek) rozpoczyna się na poziomie molekularnym, gdy polimer topi się a następnie stygnie. ^[30] Efekt skurczu można uznać za właściwość pamięci kształtu, ponieważ po trwałym odkształceniu pod wpływem obciążenia mechanicznego polimer może odzyskać swój pierwotny kształt tylko pod wpływem temperatury. W przypadku polimerów semikrystalicznych właściwość pamięci kształtu przejawia się powrotem

³⁰ Lampman S, Characterization and Failure Analysis of Plastics, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003.

kształtu polimeru na skutek ogrzewania, gdy struktura molekularna została zorientowana na skutek obciążenia mechanicznego. Po nałożonym odkształceniu kształt pozostaje nieruchomy, dopóki temperatura nie będzie równa lub niższa niż temperatura odkształcenia. Jeśli temperatura wzrośnie, nastąpi cofnięcie lub powstanie naprężenie skurczowe [31].

W wykrywaniu defektów druku 3D przydatną techniką jest obserwacja mikroskopowa. Obrazy powierzchni wykonane za pomocą SEM wyraźnie pokazują, że szerokość filamentu uległa obniżeniu od 41% do 66% ich pierwotnej wielkości (Rys. 23) zgodnie z kolejnością: PLA-H > PLA/PHA-H > PLA-V > PLA/PHA-V dla całych kształtek i PLA/PHA-V > PLA/PHA-H dla kształtek przeciętych na pół (biorąc pod uwagę średnią z obu warstw przy poziomym kierunku drukowania).



Rys. 23. Reprezentatywne obrazy powierzchni wykonane za pomocą SEM górnej (UH) i dolnej (BH) powierzchni kształtek z PLA i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku poziomym (H) i pionowym (V) przed (A) i po 70 dniach degradacji hydrolytycznej w 70 °C (B – całe kształtki, C – kształtki przecięte na pół)

Co ciekawe, w przypadku całych kształtek największy skurcz zaobserwowano dla PLA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku pionowym (51% całkowitej długości, dla kierunku pionowego 40%). Skurcz jest wynikiem obróbki termicznej i mechanicznej. Obróbka podczas procesu drukowania spowodowała ogrzanie filamentu do temperatury powyżej temperatury topnienia PLA i PHA, a następnie został on schłodzony, co doprowadziło do skurczu spowodowanego trzema możliwymi przyczynami. Po pierwsze, gdy polimer przechodzi ze stanu stopionego do stałego, może wystąpić zmiana szybkości skurczu. Po drugie, regiony krystaliczne mają niższy współczynnik ekspansji niż regiony amorficzne. PLA i PHA mogą krystalizować poniżej temperatury topnienia, a ich objętość zmienia się po krystalizacji. Jeżeli temperatura otoczenia (temperatura czynnika degradującego lub środowiska kondycjonującego) była wyższa niż temperatura zeszklenia, może to spowodować nieoczekiwane wypaczenie i/lub skurcz. Po trzecie, podczas chłodzenia może również

³¹ Scalet G, Auricchio F, Bonetti E, Castellani L, Ferri D, Pachera M, Scavello F, An experimental, theoretical and numerical investigation of shape memory polymers, *Int J Plasticity* 2015;67:127–147.

wystąpić normalny skurcz termiczny związany z rozszerzalnością cieplną.

Morfologia tworzyw, szczególnie w przypadku mieszanin, odgrywa znaczącą rolę na występowanie efektu skurczu. Mieszanie różnych polimerów modyfikuje morfologię faz, także przez zarodkowanie, co w pewnym stopniu wpływa na efekt skurczu. Skurcz związany jest odpowiednio z masą molową fazy rozproszonej i stosunkiem lepkości między składnikami matrycy polimerowej. Zarodkowanie zwykle powoduje wzrost szybkości krystalizacji polimerów. Zmniejsza to rozmiar kryształów i powoduje wzrost ich liczby oraz lepszą dyspersję. W tym przypadku na mniejszy skurcz kształtek PLA/PHA mógł mieć wpływ efekt zarodkowania z powodu obecności składnika PHA mieszaniny (działającego jako czynnik zarodkujący).

Nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach mas molowych pomiędzy kształtkami o różnych kierunkach druku w obrębie każdego tworzywa, PLA oraz mieszaniny PLA/PHA. Jednak porównując PLA i PLA/PHA, większe przesunięcie w kierunku niskich mas molowych zaobserwowano w przypadku kształtek z PLA. Mniejsze obniżenie masy molowej kształtek PLA/PHA wynikała z różnego stopnia skurczu poszczególnych składników mieszaniny, powodując efekt wypaczenia samego włókna tworzącego kształtkę i zmniejszając przestrzeń między włóknami, co ograniczało penetrację wody do matrycy polimerowej oraz usuwanie niskocząsteczkowych produktów degradacji. Dodatkowe naprężenie spowodowane przecięciem kształtek na pół spowodowało wzrost rozrzutu masy molowej, co sugeruje, że przecięcie zarówno kształtek z PLA, jak i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku pionowym (V) doprowadziło do większego skurczu w porównaniu z nieprzeciętymi, co dodatkowo ograniczyło penetrację wody.

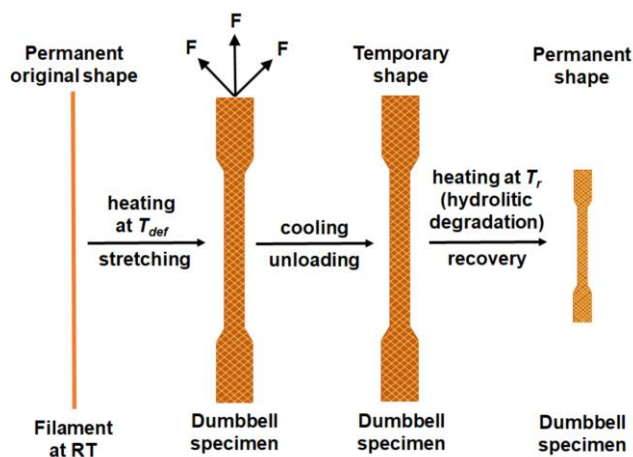
Porównując termogramy DSC kształtek z PLA i PLA/PHA przed i po 70 dniach degradacji hydrolytycznej w 70 °C podczas pierwszego cyklu grzania zaobserwowano topnienie, a następnie efekt parowania, który sugeruje odparowanie części kształtek, co potwierdziło obniżenie masy analizowanych próbek. W kolejnych cyklach grzania następowało dalsze powolne odparowanie, co spowodowało przesunięcie T_g składnika PLA (również w mieszaninie) w kierunku wyższych wartości. Sugeruje to, zdegradowanie kształtek do amorficznych oligomerów i hydroksykwasów, które na skutek pozostania w matrycy polimerowej odparowały podczas analizy, powodując wzrost T_g składnika PLA. Zwykle podczas degradacji hydrolytycznej faza amorficzna ulega szybszemu rozkładowi i T_m wzrasta, jednak w tym przypadku duża ilość amorficznych niskocząsteczkowych produktów degradacji została uwięziona w matrycy polimerowej z powodu skurczu i mniejszej penetracji wody do matrycy odgrywając rolę plastyfikatora, co spowodowało obniżenie T_m .

Czynnikami mogącymi wpływać na skurcz produktu końcowego są struktura i właściwości polimeru, parametry przetwarzania (czas i prędkość drukowania, temperatura i szybkość chłodzenia), geometria elementu i jego grubość. Niejednorodne chłodzenie platformy roboczej drukarki może powodować naprężenia między różnymi obszarami drukowanego elementu, a także może powodować zniekształcenie. Na zjawisko skurczu mogą wpływać również różne czynniki zewnętrzne, na przykład

oddziaływanie sił na filament podczas drukowania, temperatura platformy roboczej drukarki, częściowe zamknięcie dyszy (podawanie zbyt małej ilości polimeru), pH środowiska degradacji, temperatura zewnętrzna lub promienie słoneczne padające na tworzywo podczas przetwarzania. Dlatego przeanalizowano warunki podczas drukowania kształtek. Jednak nie stwierdzono wyraźnych zmian mogących świadczyć o skurczu ani w przypadku zmiany czasu i prędkości drukowania mogących powodować działanie dodatkowej siły na filament, ani w przypadku zmiany temperatur otoczenia i szybkości chłodzenia. Dysza podawała polimer w tej samej ilości (jednakowe masy kształtek). Zjawisko skurczu po obróbce cieplnej wystąpiło zarówno w kształtkach niekondycjonowanych, jak i kondycjonowanych. Zaobserwowano natomiast, że na zjawisko skurczu miała wpływ geometria elementu oraz temperatura platformy roboczej drukarki i dyszy. Nieoczekiwane zjawisko skurczu obserwowano po obróbce cieplnej w 110 °C, ale tylko dla kształtek o określonej geometrii.

Aby wyeliminować efekt skurczu w 110 °C, zmieniono warunki drukowania kształtek, w szczególności drukowano w różnych temperaturach platformy roboczej i dyszy. Gdy temperatura platformy roboczej drukarki i dysz wzrastała odpowiednio z 70 °C i 220 °C do 120 °C i 240 °C, skurcz i odkształcenie zmniejszyły się, ale nie zostały całkowicie wyeliminowane.

Warto również wspomnieć, że właściwość pamięci kształtu przejawiająca się powrotem kształtu polimeru na skutek działania temperatury może odgrywać znaczącą rolę w defektach tworzyw zawierających PLA (Rys. 24).



Rys. 24. Efekt skurczu uważany za właściwość pamięci kształtu; T_{def} - temperatura odkształcenia, T_r - temperatura powrotu

Zjawisko skurczu podczas degradacji spowodowało uwięzienie w matrycy polimerowej amorficznych oligomerów i hydroksykwasów. Niskocząsteczkowe produkty degradacji z powodu mniejszej penetracji wody do matrycy pozostały w niej zwiększając rozrzut masy molowej, jednocześnie powodując mniejszą dezintegrację kształtek. Dodatkowe naprężenie spowodowane przecięciem kształtek na pół zakłóciło stopień uporządkowania struktury

polimeru i doprowadziło do dalszego wzrostu rozrzutu mas molowych, co sugeruje, że przecięcie zarówno kształtek z PLA (oba kierunki druku), jak i PLA/PHA uzyskanych technologią druku 3D w kierunku pionowym doprowadziło do większego skurczu w porównaniu z nieprzeciętymi, co dodatkowo ograniczyło penetrację wody.

Określenie czasu bezpiecznego użytkowania produktów z polimerów (bio)degradowalnych, optymalizacja i zrozumienie fizyko-chemicznych zmian w ich strukturze jest kluczowe dla ich licznych zastosowań. Ciągły rozwój nowych materiałów, które są mocniejsze, lżejsze lub bardziej wszechstronne niż poprzednie, musi nie tylko prowadzić do poprawy bezpieczeństwa, ale jednocześnie zmniejszać problemy środowiskowe, ponieważ złożoność odzyskania wartości tkwiącej w zużytych produktach wzrasta. Obecne wyzwania związane z projektowaniem produktów prowadzą do opracowania tworzyw polimerowych, które są stabilne w użyciu i jednocześnie podatne na atak mikrobiologiczny podczas recyklingu organicznego. Dla każdego zastosowania tworzyw polimerowych, zrozumienie, które z nich są optymalne do celowości ich ukierunkowanych zastosowań, pozwala na dokładne przewidywanie zachowań i ocenę jakości przez cały cykl ich życia, w rzeczywistych warunkach. Jeżeli wszystkie czynniki zostaną odpowiednio wcześniej uwzględnione w procesie opracowywania nowych produktów, można uniknąć potencjalnych awarii.

1.4. GŁÓWNE ORYGINALNE OSIĄGNIĘCIA OPUBLIKOWANEGO CYKLU BADAŃ

Niniejsza praca obejmuje badania z zakresu nauki o polimerach, a w szczególności chemii poliestrów. Zbadano zachowanie wybranych tworzyw (bio)degradowalnych w kontakcie z masami stosowanymi w kosmetologii, a także wpływ parametrów przetwórstwa na właściwości tych polimerów:

(1) Zaobserwowano, iż degradacja badanych poliestrów alifatycznych zachodzi nie tylko w takich płynach modelowych imitujących kosmetyki jak alkohol etylowy, gliceryna czy glikol propylenowy, ale również w obecności obojętnego medium jakim jest parafina. Degradacja zachodząca w parafinie spowodowana jest resztkową zawartością wilgoci powodującej w przypadku polilaktydu efekt autokataliczny. Oligomery nie są uwalniane do hydrofobowego medium, a erozja odbywa się w masie polimeru. Mieszanina kopoliestru alifatyczno-aromatycznego PBAT i PLA, jest mniej podatna na degradację w parafinie niż sam PLA lub mieszanina PLA z (R,S)-PHB [**H-1, H-2, H-5**];

(2) W mieszaninach polimerowych zawierających PLA zaobserwowano zmianę mechanizmu degradacji ze statystycznego cięcia łańcucha polimerowego (uprzywilejowanego) na cięcie łańcucha od końca, co może znacznie zmienić szybkość degradacji i wydłużyć okres przydatności do użycia tworzywa polimerowego [**H-5**];

(3) Zaobserwowano wpływ warunków przetwarzania i parametrów drukowania obiektów badawczych na ich strukturę powierzchni, właściwości i degradację abiotyczną. Nie tylko czas kontaktu, ale i rozmiar powierzchni w kontakcie z platformą roboczą drukarki miały znaczący wpływ na wzrost

fazy krystalicznej i stopnia uporządkowania struktury badanych kształtek podczas procesu drukowania trójwymiarowego. Kierunek budowy i orientacja warstw okazały się ważniejszym parametrem warunkującym degradację niż hydrofobowość tworzyw [H-6 do H-8];

(4) Zaobserwowano również występowanie nieoczekiwane zjawiska skurczu w przypadku kształtek wykonanych z PLA lub z jego dodatkiem, co jest dość istotnym defektem mogącym mieć zasadnicze znaczenie w zastosowaniach specjalistycznych [H-9].

Przeprowadzenie badań pozwoliło na poszerzenie i zweryfikowanie dotychczasowej wiedzy dotyczącej (bio)degradacji wybranych tworzyw polimerowych, a w szczególności:

- Rozszerzono zakres wcześniejszych badań przeprowadzonych przez Michela Verta. Efekt autokatalizy obserwuje się nie tylko w środowisku wodnym, jak opisał Vert, ale również w przypadku rozpuszczalników aprotynowych z resztkową zawartością wilgoci takich jak parafina i to również w przypadku cienkich elementów (folii) [H-1, H-2, H-5];
- W mieszaninach polimerowych zawierających polilaktyd znacznie częściej dochodzi do cięcia łańcucha polimerowego od jego końca [H-5];
- Warunki przetwarzania, w szczególności orientacja druku poszczególnych części potencjalnego pojemnika na kosmetyki, wpływają na właściwości tworzywa w jego różnych obszarach, wpływając na szybkość degradacji poszczególnych części [H-8];
- Wskazano nowe podejście do wykorzystania (bio)degradowalnych tworzyw poliestrowych w technologii wytwarzania przyrostowego za pomocą wytłaczania oraz sposób, w jaki należy planować proces drukowania trójwymiarowego przy użyciu nowych „atramentów przyjaznych środowisku”, szczególnie pod kątem orientacji drukowania. Druk 3D daje możliwość sterowania właściwościami otrzymywanych obiektów, takimi jak właściwości termiczne, mechaniczne czy czas degradacji poprzez dobór odpowiednich parametrów przetwarzania (kierunku nanoszenia warstw, temperatury drukowania, szybkości podawania, grubości warstwy, kąta rastra, gęstości wypełnienia i wzoru) [H-6 do H-9];
- Efekt skurczu uważany za właściwość pamięci kształtu może występować również w tworzywach, w których nie został „zaprojektowany”, jako efekt relaksacji tworzywa przetworzonego w określonych warunkach [H-9];
- Opracowano nowatorską metodykę – testy określające stabilność opakowania w różnych warunkach odpowiadających rzeczywistemu zastosowaniu produktu, w tym z wykorzystaniem płynów modelowych imitujących kosmetyki i procedurę stanowiącą strategię kompleksowej charakterystyki (bio)degradowalnych tworzyw polimerowych, co posiada niezwykle istotne znaczenie podczas utylizacji odpadów (recykling organiczny, składowanie, symulowanie zanieczyszczenia opakowania). Procedura ta obejmowała wirtualne testy w różnych warunkach środowiska, w tym test przyspieszonego starzenia, test kompatybilności

opakowania z preparatami kosmetycznymi, kompostowanie w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, a także test degradacji w naturalnych warunkach pogodowych [H-1 do H-8].

II. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA

II.1. BADANIA, KTÓRYCH WYNIKI STANOWIĄ GŁÓWNE TEZY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ (Modelowanie struktury biodegradowalnych poliestrów alifatycznych)

Moje początkowe badania dotyczyły wpływu katalizy enzymatycznej na przebieg reakcji homo- i kopolimeryzacji prowadzących do otrzymania oligoestrów kwasu 3-hydroksymasłowego oraz określenie chemoselektywności reakcji aminokwasów oraz oligopeptydów z β -butyrolaktonem i wyższymi laktonami w kierunku otrzymania oligoestrów kowalencyjnie związanych z elementami proteomu jak również określenie wpływu katalizy enzymatycznej *in vitro* na przebieg powyższych reakcji oraz ustalenie zakresu i ewentualnych ograniczeń nowej metody syntezy oligo[(R,S)-3-hydroksymaślanu]. Badania w szczególności dotyczyły:

- wykorzystania enzymów (lipaz) do syntezy modeli produktów (bio)degradacji poliestrów alifatycznych zawierających grupy końcowe o takiej samej budowie chemicznej jak ich naturalne prekursorzy;
- syntezy nowych kopolimerów blokowych oligo[(R,S)-3-hydroksymaślanu] na drodze połączenia procesów kondensacji z polimeryzacją anionową;
- otrzymanie biologicznie aktywnych oligoestrów kowalencyjnie związanych z elementami proteomu;

i zostały wykonane w ramach projektów badawczych: KBN 3 T09A 098 26 (grant doktorski, 04.2004-04.2005), Tatlys 5PR UE G5RD-CT-2000-00294 oraz Europejskiego Centrum Doskonałości 6PR UE BIOMAHE-509232.

Naturalne poliestry alifatyczne oraz ich syntetyczne analogi stanowiły w tym czasie perspektywiczne, w pełni (bio)degradowalne materiały polimerowe dla zastosowań w ochronie zdrowia oraz środowiska. Nowe możliwości wykorzystania katalizy enzymatycznej *in vitro* w reakcjach polimeryzacji pozwalały na otrzymanie nowych struktur polimerowych trudnych do uzyskania metodami konwencjonalnymi oraz na wyeliminowanie szkodliwych inicjatorów i otrzymywanie polimerów o ściśle zdefiniowanej budowie grup końcowych makrocząsteczek. Posiadało to istotne znaczenie w syntezie tak zwanych prekursorów, czyli oligomerów o modelowanej architekturze zawierających aktywne biologicznie grupy funkcyjne. Wydawało się, zatem istotnym podjęcie badań nad nowymi metodami syntezy prowadzącymi do otrzymania syntetycznych analogów biopoliestrów o korzystniejszych właściwościach aplikacyjnych, między innymi dla zastosowań jako nowe materiały polimerowe dla medycyny. Zakres pracy obejmował opracowanie nowych metod syntezy modelowych struktur biomimetycznych poliestrów alifatycznych o zdefiniowanej budowie

chemicznej oraz ich dokładną charakterystykę na poziomie molekularnym.

Oryginalnym, poznawczym wynikiem przeprowadzonych badań było określenie chemoselektywności aminokwasów oraz oligopeptydów w reakcjach z β -butyrolaktonem i wyższymi laktonami. Otrzymano, bez konieczności zabezpieczania grup funkcyjnych, biologicznie aktywne oligomery zawierające fragmenty strukturalne pochodzące od proteomu. Szczególnie ważnym aspektem badań związanym z zastosowaniem w medycynie (bio)degradowalnych materiałów polimerowych było poznanie toksyczności tych tworzyw oraz produktów ich degradacji. Dlatego też przeprowadzone zostały w niezależnych ośrodkach krajowych i zagranicznych badania toksyczności otrzymanych bioaktywnych oligomerów. Zbadano również możliwość tworzenia z otrzymanych oligomerów mikrosfer celem potencjalnego ich zastosowania w medycynie jako nośniki leków. Opracowano, zatem metody syntezy prowadzące do oligomerów o modelowanej architekturze, zawierających biologicznie aktywne grupy końcowe. Nadało to nowootrzymanym materiałom polimerowym korzystniejsze właściwości aplikacyjne do potencjalnych zastosowań jako biodegradowalne materiały między innymi do zastosowań w medycynie jako tak zwane prekursory.

Rozprawę doktorską p.t.: „Modelowanie struktury biodegradowalnych poliestrów alifatycznych” wykonałam pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marka Kowalczuka a recenzentami rozprawy byli: prof. dr hab. inż. Maria Rutkowska i prof. dr hab. Jerzy Silberring.

III. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA

III.1. OBECNIE PROWADZONE BADANIA

Z roku na rok rośnie produkcja i konsumpcja materiałów polimerowych powiększając tym samym ilość odpadów uciążliwych dla środowiska. Problem utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych w krajach Unii Europejskiej jest uważany za szczególnie istotny. Polimery syntetyczne o dużej odporności na działanie czynników biologicznych stwarzają problemy natury ekologicznej. Tym samym alternatywą dla opakowań z klasycznych tworzyw sztucznych mogą stać się (bio)degradowalne materiały polimerowe. Rozwój nowych technologii produkcji polimerów (bio)degradowalnych celem poprawy konkurencyjności takich tworzyw na rynku powinien opierać się głównie o surowce odnawialne, dlatego w ostatnich latach prowadzone są intensywne prace badawcze nad tworzywami biopochodnymi i/lub (bio)degradowalnymi o potencjalnych zastosowaniach w ochronie zdrowia, środowiska oraz w nowoczesnych systemach opakowań w przemyśle opakowaniowym i kosmetycznym. Prace prowadzone przeze mnie po uzyskaniu stopnia doktora obejmują badania procesów degradacji, zarówno degradacji hydrolitycznej jak i biodegradacji, nowych materiałów polimerowych. Badania prowadzone były również w ramach wspólnych projektów badawczych na podstawie porozumień o współpracy naukowej między Polską a Słowacką,

Węgierską, Bułgarską i Rumuńską Akademią Nauk.

Zarówno prace badawcze nad polimerami przyjaznymi środowisku jak i propagowanie oraz identyfikacja barier w gospodarce opartej na ekomateriałach powinno stać się powszechne ze względu na rosnące zainteresowanie zrównoważonym rozwojem, recyklingiem organicznym jak i kwestiami środowiskowymi. Przyszłość opakowań (bio)degradowalnych wiąże się ze wzrostem świadomości ekologicznej społeczeństwa i zmianami preferencji w stosunku do produktów przyjaznych środowisku, tendencjami w wykorzystywaniu surowców odnawialnych oraz pozytywnym nastawieniem rządu do polityki proekologicznej. Badania profilu degradacji materiałów polimerowych do zastosowań opakowaniowych i biomedycznych w różnych środowiskach (kontrolowane uwalnianie, kompostowanie przemysłowe i laboratoryjne), struktura ich produktów degradacji, wpływ przetwarzania (w tym wielokrotnego przetwórstwa i druku 3D) wpisują się w obecne trendy gospodarki o obiegu zamkniętym.

Aktualnie uczestniczę w badaniach prowadzonych w ramach projektu GREEN-MAP „Nowe zielone materiały polimerowe dla opakowań i wyrobów medycznych jednorazowego użytku w celu poprawy zrównoważonego rozwoju szpitali”. Celem naukowym projektu jest opracowanie nowych materiałów polimerowych i ich mieszanin z wykorzystaniem monomerów z surowców odnawialnych. Przeprowadzone zostaną badania pod kątem określenia możliwości biodegradowalności nowych materiałów i podatności na biokonwersję. Ważnym celem projektu jest znalezienie odpowiedzi na pytanie czy nowe materiały polimerowe spełniają wymagania stawiane wyrobom medycznym jednorazowego użytku i ich opakowaniom, takie jak podatność na sterylizację i utrzymanie sterylności wyrobu, ochrona fizyczna czy chemiczna wyrobu przez opakowanie oraz łatwość użycia (dostęp aseptyczny).

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

I. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA

I.1. REALIZOWANA NA WIEDEŃSKIM UNIWERSYTECIE TECHNOLOGICZNYM (Profilowanie substratów do mikrobiologicznie katalizowanej reakcji Baeyera-Villigera utleniania cyklobutanów)

W 2003 roku zostałam laureatką stypendium w projekcie Marie-Curie Training Site: Genetically Engineered Microorganisms as Whole-cell Biocatalysts (GEMCAT), FP5 EU HPMT-CT-2001-00243 „Substrate profiling of cyclobutanones for microbial Baeyer-Villiger oxidations” (Vienna

University of Technology, Institute for Applied Synthetic Chemistry) w Austrii pod kierunkiem prof. M.D. Mihovilovica.

W ramach badań prowadzonych w czasie pobytu badawczego zsyntetyzowałam 5 podstawionych cyklobutanonów zawierających różne grupy funkcyjne, które zastosowano jako substraty dla 8 monooksygenaz Baeyer-Villigera różnego pochodzenia. W celu usprawnienia reakcji zrezygnowano z izolacji enzymów, a w badaniach wykorzystano rekombinowane szczepy mikroorganizmów. Stereoselektywną biotransformację przeprowadzono przy użyciu genetycznie zmodyfikowanych kultur *Escherichia coli*, które zawierały geny strukturalne odpowiednich monooksygenaz Baeyera-Villigera. Celem badań było otrzymanie na drodze enzymatycznej (nowe podejście) γ -laktonów i określenie wydajności oraz enancjoselektywności stosowanych 8 enzymów do utleniania cyklobutanonów.

Optycznie czynne laktony znajdują zastosowanie jako cenne produkty pośrednie w syntezie organicznej oraz w wytwarzaniu optycznie czynnych biodegradowalnych polimerów. Jedną z metod ich wytwarzania jest przegrupowanie (utlenianie) Baeyera-Villigera. Utlenianie Baeyera-Villigera prochiralnych cyklicznych ketonów stanowi skuteczną metodę otrzymania enancjomerycznie wzbogaconych γ -laktonów zgodną z zasadami zielonej chemii.

Wszystkie 8 enzymów wykazało działanie na stosowane cyklobutanony z całkowitą konwersją substratów do γ -laktonów z dobrą wydajnością we wszystkich przypadkach i od umiarkowanej do doskonałej czystości optycznej. Wykorzystanie monooksygenazy Baeyera-Villigera do syntezowania γ -laktonów poprawia stereoselektywność i/lub akceptację substratu. Z badań w ramach stażu na Wiedeńskim Uniwersytecie Technologicznym powstały 3 artykuły w czasopismach naukowych z listy Journal Citation Reports (JCR).

II. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA

II.1. REALIZOWANA W INSTYTUCIE POLIMERÓW BUŁGARSKIEJ AKADEMII NAUK W SOFII (Indukowana polarnymi rozpuszczalnikami polimeryzacja laktonów w obecności jonów obojnych (aminokwasów))

W 2013 roku zostałam laureatką konkursu na stanowisko doświadczonego naukowca w projekcie POLINNOVA, 316086 (7 PR UE). Głównym celem pobytu doświadczonych naukowców w Instytucie w ramach programu Możliwości (FP7 Capacities Programme, Research Potential) było wzmocnienie jego potencjału badawczego i innowacyjnego w zakresie opracowywania zaawansowanych materiałów polimerowych o wysokiej wartości dodanej poprzez wymianę wiedzy i doświadczeń z wiodącymi europejskimi organizacjami badawczymi oraz budowanie potencjału regionalnego lidera z powodzeniem uczestniczącego w działaniach na poziomie Unii Europejskiej, co

zostało osiągnięte.

W ramach pobytu przeprowadziłam oryginalne badania we współpracy z wybranymi pracownikami w ich obszarach badawczych aby aktywnie przyczynić się do działań zaplanowanych w kontekście projektu POLINNOVA (przygotowanie publikacji naukowych, udział w spotkaniach, wydarzeniach i konferencjach, przygotowanie materiałów edukacyjnych i naukowych, doradztwo dla studentów). Badania w szczególności dotyczyły:

- otrzymania oligoestrów kowalencyjnie związanych z elementami proteomu w polarnych rozpuszczalnikach.

Syntezy w rozpuszczalnikach polarnych umożliwiają eliminację potencjalnie toksycznych inicjatorów. Zastosowanie aminokwasów jako jednostek konstytucyjnych oferuje wiele korzyści, takich jak nadawanie funkcjonalności chemicznej lub poprawianie właściwości biologicznych i zdolności do rozkładu i otwiera nowe możliwości przygotowania polimeru zawierającego składniki proteomu do zastosowań medycznych. Stosując nowe podejście syntetyczne, uzyskano oligo[(*R,S*)-3-hydroksymaślan] o określonej strukturze chemicznej grup końcowych. Proces inicjacji aminokwasami obejmował tworzenie jonu obojnaczego w reakcji anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia 4-metyloksetan-2-onu w dimetyloformamidzie (DMF), dimetyloacetamidzie (DMAc) i *N*-metylopirolidonie (NMP). Był to proces dominujący, ale zachodziły również reakcje uboczne. W przypadku NMP obejmowały one tworzenie cyklicznych oligoestrów. Zaobserwowano także zachodzenie degradacji termicznej oligo[(*R,S*)-3-hydroksymaślanu], która obejmowała statystyczne rozszczepienie łańcucha (eliminacja *cis*) grup estrowych z wytworzeniem kwasu krotonowego i jego oligomerów. Oligomery otrzymane w wodzie jako rozpuszczalniku polarnym miały niskie masy molowe ale 100% wydajność. Zaobserwowano również, że masa molowa wzrosła w NMP, jednak konwersja była wyższa w DMF.

W czasie pobytu w Instytucie Polimerów powstały dwa rozdziały w monografiach naukowych i 6 artykułów w czasopiśmie naukowych z listy JCR z obszaru badań nad polimerami (bio)degradowalnymi oraz poprowadzono wspólnie jedno wydanie specjalne dla *Current Organic Synthesis* (Bentham Science) zakończone w 2017 roku. Wynikiem współpracy zapoczątkowanej w czasie pobytu jest też polsko-bułgarski wspólny projekt badawczy w ramach umowy o współpracy naukowej między Polską Akademią Nauk a Bułgarską Akademią Nauk pt.: „Struktura i produkty degradacji funkcjonalizowanych kopolimerów blokowych do zastosowań biomedycznych”, którego jestem liderem.

II.2. REALIZOWANA W INSTYTUCIE POLIMERÓW SŁOWACKIEJ AKADEMII NAUK W BRATYSŁAWIE (Ocena (bio)degradowalnych materiałów opakowaniowych do kontaktu z kosmetykami)

W 2017 roku zostałam laureatką Stypendium Narodowego Programu Stypendialnego Republiki Słowackiej na 10-miesięczny pobyt naukowy w Instytucie Polimerów SAN w Bratysławie. Współpraca badawcza z Instytutem dała mi możliwość zdobycia nowych międzynarodowych doświadczeń badawczych w ramach mojego rozwoju zawodowego i współpracy w przyszłości i dotyczyła zagadnień wchodzących w cykl artykułów do habilitacji. Badania (bio)degradowalnych polimerów ze źródeł odnawialnych przynoszą znaczący wkład w chemię polimerów i nauk medycznych poprzez opracowywanie nowego podejścia do wykorzystania tych polimerów w UE.

Oryginalne badania we współpracy z naukowcami z różnych pracowni Instytutu, a także nowoczesne zaplecze aparaturowe pomogło w zwiększeniu potencjału badawczego i innowacyjnego moich badań. Badania w szczególności dotyczyły:

- ustalenia właściwych warunków (bio)degradacji potrzebnych do przewidzenia *ex ante* zachowania w trakcie i po okresie użytkowania opakowań produktów kosmetycznych z (bio)degradowalnych materiałów polimerowych uzyskanych przez druk trójwymiarowy;
- oraz ważnym celem współpracy badawczej było opracowanie nowej kompleksowej strategii charakterystyki zaawansowanych materiałów polimerowych do nowych zastosowań.

Strategia ta pozwoliła na lepsze zrozumienie procesów (bio)degradacji wybranych polimerów.

Z badań w ramach stażu w Instytucie Polimerów powstało 5 artykułów w czasopismach naukowych z listy JCR. Moja współpraca zaowocowała również współorganizowaniem Międzynarodowych Warsztatów „Polymer Science and Polymeric Materials”, Bratislava Budapest Zabrze 2017 w Zabrzu, (<http://www.polymer.sav.sk/News?n=44>). Zostałam również zaproszona do przedstawienia wykładu „What lies ahead of environmentally friendly polymeric materials from the viewpoint of 3D processing” na konferencji: 27. Leobener Kunststoff-Kolloquium, „Print & Coat - Polymere in Druck- und Beschichtungstechnologien”, 19-20 kwietnia 2018 r., Montanuniversität Leoben, Departmegt Kunststofftechnik und Polymer Competence Center Leoben GmbH, Leoben w Austrii. W wyniku współpracy z Instytutem Polimerów poprowadzono również wspólnie wydanie specjalne dla *Advances in Materials Science and Engineering* (Hindawi) zakończone w 2019 roku.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę:

1997	Udział w pracach Komitetu Organizacyjnego Międzynarodowego Symposium IUPAC na temat "Electron Transfer Processes and Reactive Intermediates" organizowanego przez Centrum Chemii Polimerów PAN w Krakowie
2017	Współorganizacja Międzynarodowych Warsztatów „Polymer Science and Polymeric Materials”, Bratislava Budapest Zabrze w Zabrzu

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej:

MONOGRAFIA NAUKOWA W PRZYGOTOWANIU:

Umowa z Taylor & Francis Group, LLC na napisanie monografii „Biodegradable Polymers: Value Chain in the Circular Economy”, 2022.



.....
(podpis wnioskodawcy)