

Załącznik numer 2

Politechnika Łódzka



Rozprawa habilitacyjna

Dr inż. Anna Masek

---

Naturalne przeciwutleniacze w kompozytach elastomerowych

---

Autoreferat

opis dorobku i osiągnięć naukowych

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników*

*Wydział Chemiczny*



Łódź 2017

*Anna Masek*

## Spis Treści

- Wykaz skrótów
- Informacje o ukończonych studiach, pracy zawodowej
- Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy
- Streszczenie
- Wprowadzenie
- Cel i zakres badań
- Wyniki i ich omówienie
- Podsumowanie i wnioski
- Literatura
- Charakterystyka zawodowa autorki

*ENR- epoksydowany kauczuk naturalny*

*PLA- polilaktyd*

*PCL –polikaprolaton*

*CV- woltamperometria cykliczna*

*DPV -woltamperometria pulsowa różnicowa*

*$E_p$ -potencjał piku*

*$E_{1/2}$  -potencjał półfali*

*$E_{p/2}$  -potencjał półpiku*

*$i_p$ - prąd piku*

*$v^{1/2}$  - pierwiastek z szybkości polaryzacji*

*$E_{HOMO}$  – potencjał jonizacji*

**1. Imię i nazwisko: Anna Masek**

**2. Ukończone studia:**

• 2002-IX.2007 rok – jednolite **studia magisterskie** na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej na kierunku Technologia Chemiczna o specjalizacji Technologia Polimerów. Tytuł pracy dyplomowej *„Wpływ substancji przeciwstarzeniowych na właściwości elastomerów„*, studia ukończone z wynikiem bardzo dobrym. Promotor *Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski*

• 2007-2012 rok - **studia doktoranckie** w Instytucie Technologii Polimerów I Barwników Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, temat pracy doktorskiej *„Elastomery z kontrolowaną degradowalnością”* (praca wyróżniona).

*Promotor: Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski*

• X.2010-III.2011 rok - studia podyplomowe „Fundusze Unii Europejskiej” Uniwersytet Łódzki Wydział Prawa i Administracji.

**3. Informacja o pracy zawodowej, miejscach zatrudnienia i zajmowanych stanowiskach:**

• 09.2011-0.2.2012 - Samodzielny referent techniczny w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, zatrudnienie w ramach projektu kapitał ludzki.

• X. 2012-V. 2015- Asystent w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej.

• od V. 2015- Adiunkt w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej.

#### 4. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI

A) Osiągnięcie naukowe rozumiane wg art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.) do postępowania habilitacyjnego stanowi cykl **13 publikacji** dotyczących tematu: *”Zastosowania naturalnych przeciwutleniaczy w elastomerach”*.

B) Cytowane w autoreferacie oryginalne naukowe prace twórcze stanowiące podstawę wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego:

Lp.	Dane bibliograficzne	IF	Liczba punktów według listy MNSZW	Procentowy udział habilitanta (%)
<b>H1</b>	<b>A. Masek</b> , E. Chrześcijańska, M. Latos, M. Zaborski (2017) Influence of hydroxyl substitution on flavanone antioxidants properties, Food Chemistry, 215, 501–507.	IF <sub>2017</sub> = 4.529	40	70 %
Mój wkład w przedstawionej publikacji polegał na zaproponowaniu koncepcji i planu badań oraz przygotowaniu manuskryptu. Miałam wiodący udział w planowaniu części doświadczalnej, dobrałam materiały do badań. Brałam udział w części eksperymentalnej dotyczącej wyznaczania potencjałów utleniania i właściwości antyutleniających. Opracowałam i zinterpretowałam wyniki badań. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Odpowiadałam na zarzuty recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 70%.				
<b>H2</b>	<b>A. Masek</b> , M. Zaborski, E. Chrześcijańska (2014) Electrooxidation of morin hydrate at a Pt electrode studied by cyclic voltammetry, Food Chemistry, 148, 18-23.	IF <sub>2014</sub> =3.391	40	70 %
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu badań eksperymentalnych, dobraniu materiałów do badań, współuczestniczyłam w badaniach elektrochemicznych, oraz byłam odpowiedzialna za opracowanie wyników i przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu. Byłam zaangażowana w korespondencję z edytorem oraz przygotowanie odpowiedzi dla recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 70%.				
<b>H3</b>	<b>A. Masek</b> , E. Chrześcijańska, M. Latos, M. Zaborski (2016) Antioxidant Potential of Hydroxycinnamic Acids in Advanced Oxidation Processes, International Journal of Electrochemical Science, 11, 8848 – 8860.	IF <sub>2015</sub> = 1.692	20	65%
Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji i metodyki badań, prowadzeniu części prac eksperymentalnych, dobraniu materiałów do badań, interpretacji dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu. Jestem autorem korespondencyjnym pracy oraz kierownikiem projektu w ramach którego prowadzono badania. Mój udział procentowy szacuję na 65%.				
<b>H4</b>	<b>A. Masek</b> , E. Chrześcijańska, M. Latos (2016) Determination of Antioxidant Activity of Caffeic Acid and p-Coumaric Acid by Using	IF <sub>2015</sub> = 1.692	20	70 %

	Electrochemical and Spectrophotometric Assays, International Journal of Electrochemical Science, 11, 10644-10658.			
Mój wkład w omawianej pracy polegał na zaproponowaniu koncepcji i planu badań. Byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części eksperymentalnej, częściowe opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych testów. Brałam udział w części eksperymentalnej dotyczącej wyznaczania potencjałów utleniania oraz zdolności do zmiatania wolnych rodników kwasu kumarowego i kawowego. Dobrałam materiały do badań. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 70%.				
<b>H5</b>	<b>A. Masek</b> , E. Chrześcijańska, M. Zaborski (2014) Antioxidative Properties of Silymarin, 7-aminoflavone, Neohesperidin Dihydrochalcone and Trihydroxyethylenorutin Studied by the Electrochemical Methods, International Journal of Electrochemical Science, 9, 7875-7889.	IF <sub>2014</sub> = 1.50	20	75%
Mój indywidualny wkład w realizację pracy określam na 75%. Wykonałam przegląd literaturowy, opracowałam koncepcję pracy, wykonałam część doświadczeń, opracowałam wyniki i zaproponowałam sposób ich interpretacji, napisałam publikację. Brała udział w wyznaczaniu potencjałów utleniania wybranych do publikacji związków. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu, oraz kierownikiem projektu w ramach którego prowadzono badania. Mój udział procentowy szacuję na 75%.				
<b>H6</b>	<b>A. Masek</b> , M. Zaborski, E. Chrześcijańska (2015) Electrochemical properties of catechin in non-aqueous media International Journal of Electrochemical Science, 10, 2504-2514	IF <sub>2015</sub> = 1.692	20	70 %
Mój wkład w omawianej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki badań, planu badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części badawczej, opracowanie oraz interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych eksperymentów. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 70%.				
<b>H7</b>	<b>A. Masek</b> , E. Chrześcijańska, K. Diakowska, Zaborski M. (2015) Application of $\beta$ -carotene, a natural flavonoid dye, to polymeric materials as a natural antioxidant and determination of its characteristics using cyclic voltammetry and FTIR spectroscopy, International Journal of Electrochemical Science, 10, 3372-3386.	IF <sub>2015</sub> = 1.692	20	70 %
Mój wkład w prezentowanej publikacji polegał na zaproponowaniu tematyki badań, planu badań. Dobrałam materiały do badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części eksperymentalnej, opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych testów. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu oraz kierownikiem projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania. Mój udział procentowy wynosi 70%.				
<b>H8</b>	<b>A. Masek</b> , M. Zaborski, E. Chrześcijańska (2013) Characteristics	IF <sub>2013</sub> = 4.086	40	70%

	of curcumin using cyclic voltammetry, UV-VIS, fluorescence and thermogravimetric analysis, Electrochimica Acta, 107, 441-447.			
Mój wkład w omawianej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki oraz planu badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części eksperymentalnej, opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych testów dla kurkuminy. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój wkład w powyższą publikację oceniam na 70%.				
<b>H9</b>	<b>A. Masek</b> , E. Chrześcijańska, A. Kosmalska, M. Zaborski (2014) Characteristics of compounds in hops using cyclic voltammetry, UV-VIS, FTIR and GC-MS analysis, Food Chemistry, 156, 353-361	IF <sub>2014</sub> = 3.391	40	70%
Indywidualny wkład mojej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki oraz planu badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części eksperymentalnej, opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych testów. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój wkład w powyższą publikację oceniam na 70%.				
<b>H10</b>	<b>A. Masek</b> , M. Zaborski (2014) Polymer biocomposites ENR/PCL from renewable resources, Comptes Rendus Chimie, 17(9), 944-951.	IF <sub>2014</sub> = 1.713	25	80%
Indywidualny wkład w omawianej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki oraz planu badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części doświadczalnej (wraz z Profesorem M. Zaborskim), opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie testów. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój wkład w realizację pracy określam na 80%.				
<b>H11</b>	<b>A. Masek</b> , M. Zaborski, M. Piotrowska (2014) Controlled degradation of biocomposites ENR/PCL containing natural antioxidants, Comptes Rendus Chimie 17, 1128-1135.	IF <sub>2014</sub> = 1.713	25	70%
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu tematu, wykonaniu przeglądu literaturowego wspólnie z Prof. M. Zaborskim. Przygotowałam pierwszą i ostateczną wersję manuskryptu, byłam zaangażowana w korespondencję z edytorem oraz przygotowanie odpowiedzi dla recenzentów. Jestem odpowiedzialna za wykonanie większości badań eksperymentalnych w powyższej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.				
<b>H12</b>	<b>A. Masek</b> (2015) Flavonoids as Natural Stabilizers and Color Indicators of Ageing for Polymeric Materials, Polymers 7, 1125-1144.	IF <sub>2015</sub> = 2,944	35	100%
Indywidualny wkład: koncepcja pracy; planowanie doświadczeń, prowadzenie badań, opracowanie wyników; przygotowanie publikacji. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy wynosi 100%.				
<b>H13</b>	<b>A. Masek</b> , K. Diakowska, M. Zaborski (2016) Physico-mechanical and thermal properties of epoxidized natural rubber/polylactide (ENR/PLA) composites reinforced with lignocellulose, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 125/3, 1467-1476.	IF <sub>2016</sub> =1,74	20	80%

Mój wkład w realizację pracy określam na 80%. Wykonałam przegląd literaturowy, opracowałam koncepcję pracy badawczej, dobrałam materiały do badań, opracowałam wyniki i zaproponowałam sposób ich interpretacji. Napisałam publikację. Do moich zadań należała również korespondencja z edytorem czasopisma oraz odpowiedzi na recenzje. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu.

**Sumaryczny IF publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: IF= 31,775**

	<b>Przed doktoratem (2007- 2012 r.)</b>	<b>Po doktoracie (2013-2017 r.)</b>
<b>IF (impact factor)</b>	11,261	48,512
<b>Liczba punktów według listy MNSZW</b>	195 pkt	590 pkt
<b>Patenty</b>	2 patenty (50 pkt)	3 patenty (75 pkt) + zgłoszenia patentowe (3)
<b>H-index</b>	2	8
<b>Liczba cytowań</b>	Scopus (10)  Web of science (11)	Scopus (206)  Web of science (121/201)
<b>Liczba publikacji (publikacje w czasopismach, rozdziały w monografiach, publikacje pełno tekstowe w materiałach konferencyjnych)</b>	25	39
<b>Kierownictwo w projektach naukowych</b>	1 grant promotorski (KBN)-główny wykonawca  N N209 088038	<p><b><u>Kierownik 6 grantów naukowych:</u></b></p> <p><b>(2 granty „Juventus Plus” z MNSzW: IP: 2011 034171; IP: 2012 037072)</b></p> <p><b>1 grant Lider z NCBR: IP: 32/0139/L-7/2015/ Lider VII)</b></p> <p><b>Stypendium habilitacyjne</b> z własnego funduszu Rektora PŁ (12 miesięcy, 2016 rok); <b>3 granty</b> z Funduszu Młodych Naukowców od Dziekana Wydziału Chemicznego PŁ (2014-2016)</p>



**C) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników  
wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

**Streszczenie**

Obecnie kompozyty polimerowe stanowią jedną z najważniejszych grup materiałów o stale rozszerzających się obszarach na płaszczyźnie badań eksperymentalnych a także obszarów ich zastosowań. Szczególna grupa tego typu materiałów to kompozyty i dodatki otrzymywane z surowców odnawialnych. Niestabilne ceny ropy naftowej jako jednego z najważniejszych surowców do produkcji wielu polimerów a także nieproekologiczne właściwości tzw. „petro polimerów” sprawiają, że prowadzi się intensywne badania dotyczące kompozytów polimerowych otrzymywanych z surowców odnawialnych. Duży potencjał aplikacyjny w nowoczesnych oraz ekologicznych technologiach mają substancje pochodzenia roślinnego. Ich zastosowanie w kompozytach pozwala na uzyskanie materiałów charakteryzujących się bardzo dobrymi i unikalnymi właściwościami, które niekiedy przewyższają właściwości syntetycznych w swym składzie materiałów.

Przedłożona rozprawa habilitacyjna przedstawia badania eksperymentalne dotyczące właściwości i zastosowania materiałów pochodzenia roślinnego w kompozytach poliestrów alifatycznych oraz bio-elastomerów. Przyjęto, iż efektywne dobranie związków pochodzenia roślinnego w tym przeciwutleniacza, bionapełniacza pozwoli na uzyskanie kompozytów poliestrowo-elastomerowych o unikalnym składzie i z kontrolowanym „czasem życia”. Jednym z obiektów badań były polifenole i inne naturalne pochodne (kwasy hydroksycynamonowe, pochodne kurkuminy czy tochromanoli oraz karetonoidów). Wyjaśnione zostały mechanizmy utleniania i redukcji cząsteczek badanych klas związków przy zastosowaniu metod spektroskopowych, spektrofotometrycznych głównie opartych na mechanizmie przeniesienia atomu wodoru, tzw. HAT (hydrogen atom transfer) oraz mechanizmie przeniesienia pojedynczego elektronu. Do analizy właściwości badanych związków wykorzystano także metody termiczne (TGA/DSC/DTA) oraz elektrochemiczne takie jak woltamperometrię cykliczną (CV) oraz pulsową różnicową (DPV). Wyjaśniony został mechanizm utleniania cząsteczki badanych związków. Opisano zależności podstawienia grupy hydroksylowej w strukturze cząsteczki polifenolu wskazując, iż podstawienie grupy hydroksylowej *OH* w pozycji *R-6* oraz *R-7* w pierścieniu A ma niewielki

wpływ na aktywność w reakcji w wolnych rodnikami. Natomiast podstawienie grupy *OH* w pozycji *R-3* pierścienia *C* silnie determinuje aktywność przeciwutleniającą. Badania eksperymentalne zostały potwierdzone także obliczeniami kwantowo-chemicznymi, w tym obliczono wartości energii HOMO i LUMO. Opisano zależność właściwości przeciwutleniających związków fenolowych od ich zdolności do oddawania elektronów.

Następnie zbadano wpływ wyselekcjonowanych przeciwutleniaczy na etapy indukcji/inicjacji i propagacji utleniania polimerów. Celem aplikacyjnym wymienionych związków w materiałach było kontrolowanie ich procesów utleniania. Działanie stabilizujące substancji pochodzenia roślinnego potwierdzono w modelowych obiektach polimerowych w tym: w kopolimerze etylenowo-propylenowym, cykloolefinowym (etylenowo-norbornenowym), a także w mieszaninach epoksydowanego kauczuku naturalnego z poliestrami (PCL, PLA). Bazując na wynikach analizy chemicznej, fizycznej i mikrobiologicznej wykazano, że selektywny dobór przeciwutleniacza determinowany jest przez podstawienie grupy *OH* w pierścieniu *A*, *B* i *C* cząsteczki danego fitozwiązku. Na podstawie wyjaśnionych mechanizmów utleniania i redukcji badanych cząsteczek wybranych klas związków roślinnych opisano także ich pewne specyficzne właściwości takie jak na przykład antygrzybiczość czy pro-oksydacyjność. Opierając się na przedstawionych badaniach można zaprojektować materiały polimerowe o specyficznych właściwościach. Opisywane w niniejszej pracy stabilizatory pełnią także rolę naturalnych pigmentów w roślinach, zatem dodatek ich do polimerów nadawał barwę kompozytom. Potwierdzono spektrofotometrycznie, iż barwa ta zmieniała się liniowo w funkcji czasu utleniania. Ten aspekt nie opisany dotąd w literaturze przyczynił się także do zastosowania polifenoli w roli innowacyjnych barwnych indykatorów czasu starzenia w polimerach.

Kolejnym etapem prac badawczych było dobranie bionapelniaczy zastosowanych do projektowanych elasto-termoplastycznych kompozytów. O ich wytrzymałości decydują cechy sztywnego termoplastycznego polimeru (poliestru PLA, PCL, PHA) natomiast elastyczność i giętkość związana jest z obecnością elastomeru (ENR). W celu polepszenia adhezji na granicy faz przeprowadzono modyfikacje chemiczne oraz mechanochemiczne włókien celulozy, przy zastosowaniu silanolowych związków sprzęgających. Udało się wytworzyć kompozyty o polepszonych właściwościach mechanicznych a także unikalnym składzie, opartym wyłącznie na materiałach odnawialnych pochodzenia roślinnego. W ramach badań opracowano optymalny dwuetapowy proces przetwórstwa tego typu mieszanin polimerowych. Otrzymane

kompozyty charakteryzują się polepszonymi właściwościami fizyko-chemicznymi a także całkowitą degradowalnością kontrolowaną w czasie. Zostało to potwierdzone znormalizowanymi badaniami symulowanego przyspieszonego starzenia klimatycznego w tym działania promieniowania słonecznego (300-400 nm), wilgotności, temperatury a także za pomocą testów oddziaływania opracowanych kompozytów z grzybami pleśniowymi (*Aspergillus niger*, *Paecilomyces varioti*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* i *Penicillium funiculosum*). Omówione badania podstawowe zostały sfinansowane w ramach dwóch projektów „Juventus” z MNSzW w latach 2012-2014 (**IP: 2011 034171** „Kompozyty elastomerowe z odnawialnych surowców” oraz **IP: 2012 037072** „Charakterystyka specyficznych właściwości fitozwiązków i ich zastosowanie jako proekologicznych indykatorów czasu starzenia w materiałach opakowaniowych”). Natomiast od 2016 do 2019 roku badania stosowane z opracowanej tematyki będą kontynuowane i realizowane pod moim kierownictwem w ramach projektu „Lider VII” (**IP: 32/0139/L-7/2015**) finansowanego z NCBR. Założeniem projektu jest w przygotowanie *technologii otrzymywania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych (poliestrowych) zawierających związki pochodzenia roślinnego*.

## Wprowadzenie

W ostatnich latach zauważalny jest wzrost liczby publikacji dotyczących mieszanin poliestrów z elastomerami ze szczególnym uwzględnieniem kauczuku naturalnego. Zdecydowanie XXI w to wiek powrotu do naturalnych i odnawialnych surowców w nowoczesnych i ekologicznych technologiach polimerowych [1-13].

Wang [14] opisał w swojej publikacji udoskonaloną metodę otrzymywania termoplastycznych mieszanin kauczuku ENR z polilaktydem otrzymanych metodą dynamicznej wulkanizacji prowadzonej w obecności nadtlenu dikumylu (DCP). Między innymi na podstawie badań DMA oraz GPC i FTIR scharakteryzowano właściwości otrzymanych blend, których udarność i wytrzymałość była wielokrotnie wyższa od tradycyjnie otrzymywanych blend ENR/PLA i samego PLA. W 2014 roku Akbari [15] opisał dobre właściwości mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego z polilaktydem i talkiem, otrzymywanych przy zastosowaniu wycłaczarek dwuślimakowych. Mishra [16] otrzymał blendy kauczuku ENR z polikaprolaktonem (30/70 i 50/50 phr), które zachowywały się jak termoplastyczny elastomer i charakteryzowały się bardzo dużym wydłużeniem przy zerwaniu. Pongtanayut [17] w Energy Procedia prezentuje wyniki analiz właściwości mieszanin poli(kwasu mlekowego) z kauczukiem naturalnym oraz epoksydowanym kauczukiem naturalnym. Optymalna zawartość NR to około 10%, powyżej tej zawartości znacznie zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie. Zaskakująco dodatek epoksydowanego NR do PLA skutkowało nie tylko pogorszeniem właściwości mechanicznych ale także odporności termicznej oraz zdolności do krystalizacji. W Bioresource Technology opublikowano pracę autorstwa Bhatt [18] przedstawiającą wyniki eksperymentów dotyczących otrzymania i charakterystyki mieszanin polihydroksyalkanianów z kauczukiem naturalnym, butadienowym oraz nitylowym. Dużą uwagę w badaniach poświęcono aspektowi biodegradowalności otrzymanych blend. Do testów użyto bakterie tlenowe *Pseudomonas sp. 202*, których wzrost na wytworzonych próbkach przyczynił się do ubytku masy blend PHA z NR o 14.63%, NBR o 16.12% i z BR o 3.84%. W patencie o numerze US7420011B2 (Board Of Trustees Of Michigan State University) z 2004 roku [19] zastosowano ochronę prawną sposobu otrzymywania mieszanin polihydroksyalkanianów (szczególnie polihydroksymaślanu) z kauczukiem naturalnym oraz syntetycznym, jak również z dodatkiem modyfikowanych powierzchniowo glinokrzemianów warstwowych. Parulekar i Mohanty [20] opublikowali ciekawe wyniki badań na temat kompatybilizacji aktywnej

mieszanin ENR z polihydroksylakanianami, przy użyciu maleinizowanego polibutadienu. Zastosowanie kompatybilizatora wynikało z teoretycznego modelu zachowań mieszanin polimerowych opracowanych przez Takayanagi [21-22]. Z obliczeń teoretycznych wynikało, że zastosowania kompatybilizatora znacząco polepsza właściwości mieszanin polimerowych elastomerowo-poliestrowych. Otrzymane blendy ENR/PHA charakteryzowały udarnością równą  $124 \text{ J m}^{-1}$  oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi, niż klasyczne termoplastyczne poliolefiny oraz polistyren (HIPS).

Niewątpliwie jednym z ważniejszych dodatków polimerowych niezbędnych do kontrolowania czasu użytkowania materiałów polimerowych są stabilizatory. Właściwie od wielu lat nie nastąpiły znaczące zmiany w tej dziedzinie. Substancje przeciwstarzeniowe stosowane obecnie w technologiach elastomerów są znane od kilkudziesięciu lat. Do nich zaliczyć możemy przede wszystkim: organiczne absorbery UV: benzofenony, benzotriazole, triazyny, nieorganiczne wygaszacze stanów wzbudzonych: ditlenek tytanu, tlenek cynku, sadza, polifenole, fosforany, aminy aromatyczne, alifatyczne, cykliczne, chelaty metali, wybielacze optyczne. Aminy aromatyczne znane są z ich negatywnego wpływu na życie ludzkie, między innymi jako substancje zwiększające ryzyko wystąpienia chorób. W ciągu ostatniej dekady badania skierowane były w kierunku polepszania wydajności stosowanych już pochodnych aminowych poprzez modyfikację ich struktury. Pochodne aminowe są powszechnie stosowane do ochrony polimerów przed utlenianiem [23-31]. Już 1947 roku Cain i Marely [32] badali drugorzędowe aromatyczne i alifatyczne aminy. Następnie opisali ich działanie antyutleniające w polimerach. Potwierdzono również bardzo dobre działanie antyutleniające aminofenoli i polianiliny. Wiodącą firmą wprowadzającą szereg komercyjnych stabilizatorów, w tym przeciwutleniaczy, do polimerów jest Ciba, między innymi zajmuje się dodatkami typu HALS/HAS, czyli aminami z zawadą przestrzenną. Jedną z wad tych związków jest zbyt duża reaktywność chemiczna. W literaturze jest niewiele danych odnośnie aspektu toksyczności dodatków stosowanych w polimerach. Dopiero pod koniec lat 90 problem ten zaczął być coraz częściej poruszany w literaturze. Przez długi czas nie brano pod uwagę możliwości zastosowania na skalę przemysłową naturalnych przeciwutleniaczy w technologii polimerów. Jednak po 2000 roku można zaobserwować rosnącą liczbę publikacji dotyczących zastosowania stabilizującego naturalnych związków roślinnych w materiałach polimerowych. Jest niewiele prac na ten temat. Dotyczą one głównie poliolefin. Nie znalazłam zaś prac opisujących zastosowania naturalnych przeciwutleniaczy w elastomerach. Samper [33] opisał wpływ flawonoidów na stabilizację

termoutleniającą polipropylenu. Castro López [34] zastosował kwercetynę, kwas galusowy oraz kofeinę i katechinę do stabilizacji polipropylenu. Morici [35] opisała zastosowanie kwercetyny, jako aktywnego proekologicznego przeciwutleniacza dla poliestru (PLA) i polieteru (PEO). W jednej z publikacji w *Eu Polym J.* autorstwa Tátraaljai [36] dotyczącym zastosowania kurkuminy, jako efektywnej substancji stabilizującej poliolefiny, wskazano na silną zależność właściwości redukujących cząsteczki kurkuminy od wiązania między pierścieniami dwóch grup metoksyfenylowych.

W 2011 roku Dopico-García [37] opublikowała wyniki badań dotyczące zadawalających efektów stabilizacyjnych poliolefin, przy zastosowaniu ekstraktu z zielonej i czarnej herbaty. W 2016 roku ukazała się publikacja Doudin [38], w której opisano nowej generacji przeciwutleniacze z surowców odnawianych. Ekstrakt z rozmarynu bogaty w liczne polifenole zastosowano do ochrony przeciwstarzeniowej PE i PP, które okazały się bardziej skuteczne, niż komercyjne syntetyczne stabilizatory z grupy amin z zawadą przestrzenną. Tátraaljai i inni [39] przedstawili wyniki eksperymentów dotyczące synergicznego działania  *$\beta$ -karotenu* z innymi pierwszo i drugorzędowych antyutleniaczami stosowanymi do ochrony przeciwstarzeniowej poliolefin. Poza tym opisano zastosowanie karetonoidu, jako barwnika w PE, który powoduje intensywne lecz kontrolowane zmiany indeksu żółknięcia (YI) w procesach utleniania, dlatego zaproponowano jego potencjalne zastosowanie do produkcji aktywnych opakowań.

Wiele zjawisk i reakcji przeciwutleniaczy ma znaczący wpływ na środowisko między innymi poprzez migrację z polimerów podczas eksploatacji. Współczesne przeciwutleniacze powinny charakteryzować się wysoką i kompleksową ochroną przed synergicznym działaniem różnorodnych czynników degradujących, jak wilgotność, temperatura czy promieniowanie słoneczne, najlepiej przy jak najmniejszym stężeniu. Wydaje się, że należy poszukiwać nowych naturalnych przeciwutleniaczy, do których niewątpliwie można zaliczyć pochodne flawonoidów czy kwasów hydroksycynamonowych. Wyeliminowanie toksycznych dodatków w technologii polimerów przyczyni się do wprowadzenia nowych materiałów nie tylko przyjaznych dla środowiska naturalnego ale także zdrowa ludzkiego [40-50].

### **Cel i zakres badań:**

Podstawowym celem podjętych badań było otrzymanie proekologicznych kompozytów polimerowych opartych wyłącznie na materiałach pochodzenia roślinnego. W badaniach skoncentrowano się przede wszystkim na:

1. Opracowaniu efektywnego systemu stabilizującego kompozyty elastomerowe, dobraniu efektywnych oraz proekologicznych przeciwutleniaczy pochodzenia roślinnego celem otrzymania materiałów z kontrolowanym czasem starzenia, w tym:
  - a) Zbadaniu zależności budowy i struktury cząsteczki wybranych klas związków pochodzenia roślinnego od ich aktywności redukująco-utleniających, a także innych specyficznych właściwości w tym właściwości przeciwgrzybiczych.
  - b) Spektrofotometrycznym oraz elektrochemicznym badaniu mechanizmu utleniania i redukcji wybranych polifenoli oraz ocenie ich potencjału do dezaktywacji wolnych rodników, wykorzystując metody badawcze oparte na mechanizmie HAT (hydrogen atom transfer) oraz SET (single elektron transfer).
2. Zaprojektowaniu mieszanin polimerowych otrzymywanych z surowców odnawialnych, w tym epoksydowanego kauczuku naturalnego i poliestrów alifatycznych, w tym:
  - a) Opracowaniu efektywnej metody modyfikacji chemicznej włókien celulozy i ich zastosowania jako wzmocnienia w kompozytach (ENR/poliestry alifatyczne), celem polepszenia właściwości mechanicznych oraz zwiększenia degradowalności.
  - b) Poznaniu mechanizmów starzenia/utleniania otrzymanych kompozytów.
  - c) Analizie wpływu promieniowania z zakresu UV oraz temperatury na właściwości fizyko-chemiczne wytworzonych kompozytów.

## Omówienie głównych tez osiągnięcia naukowego

Należy podkreślić, że pomimo licznych prac naukowych na temat właściwości polifenoli i stabilizacji poliolefin przy ich użyciu, to mechanizmy utleniania tych materiałów nie zostały do tej pory wyjaśnione w sposób zadawalający. Zapewne przyczyną tego stanu jest złożoność reakcji redukcji i utleniania, zależna od struktury chemicznej samych przeciwutleniaczy jak i polimerów, a także od czynnika inicjującego proces starzenia (elektrooutlenianie, termoutlenianie, fotoutlenianie). Niewątpliwie brakuje publikacji na temat zastosowania naturalnych przeciwutleniaczy pochodzenia roślinnego w materiałach elastomerowych.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego przyjąłm hipotezę, że stabilizacja elastomerów w dużym stopniu zależy od struktury chemicznej w szczególności położenia i ilości grup hydroksylowych w cząsteczce przeciwutleniacza. Utlenianie polimeru może być kontrolowane przez zastosowanie w nich odpowiednich stabilizatorów, które działają na różnych etapach reakcji utleniania poprzez absorpcję promieniowania wysokoenergetycznego, zmiatania wolnych rodników, dezaktywację form nadtlenowych, terminację przerywając łańcuchowe reakcje rodnikowe, wygaszanie stanów wzbudzonych tlenu, wiązanie wolnych rodników na drodze uwodornienia lub kompleksowania. Przeciwutleniacze mogą stabilizować lub delokalizować niesparowany elektron a także chelatować jony metali. Natomiast aktywność redukująca cząsteczek antyoksydantów oraz mechanizmu według jakiego działają w reakcjach utleniania jest zależna od ich struktury, między innymi od położenia grup odpowiedzialnych za ich potencjał antyutleniający. W celu udowodnienia postawionej hipotezy o kontrolowaniu czasu życia polimerów przez zastosowanie w nich odpowiednich związków pochodzenia roślinnego, wykonano szereg badań, które podzielono na dwie części. Pierwsza część dotyczyła analizy wpływu struktury cząsteczki związków polifenolowych na ich aktywność przeciwutleniającą.

W tym celu wykonano analizę elektrochemiczną, spektrofotometryczną oraz chromatograficzną i wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne celem poznania zależności pomiędzy strukturą fitozwiązków a potencjałem oraz mechanizmem ich reakcji utleniania i redukcji.

Badania elektroanalityczne metodą **woltamperometrii cyklicznej (CV)** i **pulsowej różnicowej (DPV)** pozwalają w sposób bardzo dokładny określić właściwości



elektrochemiczne badanych związków. Pomiary elektroanalityczne służą do wyznaczenia i obliczenia parametrów fizykochemicznych takich jak: potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ), liczbę wymienianych elektronów ( $n$ ), współczynnik przejścia ( $\beta n_{\beta}$ ), heterogenną stałą szybkości ( $k_{fh}$ ) zachodzącej reakcji elektrodowej, które są bardzo istotne do oceny właściwości antyutleniających, a także poznania i zrozumienia mechanizmu zachodzących reakcji badanych związków. Potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) jest przydatnym parametrem dostarczającym informacji o aktywności przeciwutleniającej badanych związków. Związki organiczne które utleniają się przy niższym potencjale (mniej dodatnim) są bardziej podatne na elektrochemiczne utlenianie i są bardziej efektywnymi zmiataczami wolnych rodników.

Badania elektrochemiczne naturalnych przeciwutleniaczy z grupy flawonoidów wykonano celem wyznaczenia ich potencjałów redukcji i utleniania. W czasopiśmie *Food Chemistry* (**H1**) opublikowałam wyniki badań dotyczące elektROUTLENIANIA flawonoidów różniących się położeniem grupy hydroksylowej w pierścieniach *A*, *B* i *C*. Badania elektrochemiczne prowadzone były w środowisku niewodnym (acetonitryl), tak aby jak najlepiej odzwierciedlić hydrofobowe właściwości środowiska/matrycy polimerów, w którym badane fitozwiązki miały zostać docelowo zastosowane.

Przeanalizowałam elektROUTLENIANIE związków o różnym położeniu grupy OH w pierścieniach *A*, *B* i *C* flawonów. Badania wykonano na elektrodzie platynowej z zastosowaniem metod CV i DPV. Zależność prądu od potencjału elektrody charakteryzuje zachodzące reakcje elektrochemiczne utlenianie i/lub redukcji związków na badanych elektrodach. Potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) badanej reakcji elektrodowej z woltamperometrii cyklicznej odpowiada potencjałowi piku z pulsowej różnicowej.

Na podstawie wyznaczonych wartości:  $E_{1/2}$  z CV i  $E_p$  z DPV potwierdzono, że na elektROUTLENIANIE związków, a tym samym na ich właściwości przeciwutleniające znaczący wpływ ma obecność grupy hydroksylowej i jej położenie w strukturze związku. Najlepsze właściwości antyutleniające posiada 3-hydroksyflawon, następnie 6-hydroksylafawon, 7-hydroksyflawon i 5,7-dihydroksyflawon, natomiast przy najwyższym potencjale utlenia się flawon czyli jest najslabszym antyoksydantem z badanych związków.

Wykonano także obliczenia kwantowo-chemiczne, które są pomocne w określeniu właściwości antyutleniających badanych związków. Określono rozmieszczenia ładunku elektronów w cząsteczce i obliczono energie najwyższego obsadzonego orbitalu ( $E_{HOMO}$ ).

Rozmieszczenie ładunku elektronów w cząsteczkach badanych związków nie jest równomierne, co decyduje o reaktywności poszczególnych położeń i wskazuje najbardziej podatne miejsca na utlenianie. Obliczona energia najwyższej obsadzonego orbitalu ( $E_{\text{HOMO}}$ ), określa łatwość oddawania elektronów, czyli podatność na utlenianie. Największa gęstość elektronowa w cząsteczce badanych flawonów jest przy atomach węgla pierścienia benzenowego, które są związane z grupami hydroksylowymi, co sugeruje, że to właśnie grupy OH w tych miejscach są łatwo utleniane.

Korelacja obliczonych wartości  $E_{\text{HOMO}}$  z wartościami potencjału półfali  $E_{1/2}$  wyznaczonymi z woltamperogramów cyklicznych potwierdziły zależność podatności na utlenianie od położenia grupy OH w strukturze cząsteczki. 3-hydroksyflawon mający grupę hydroksylową w pierścieniu C utlenia się najłatwiej i obliczona wartość  $E_{\text{HOMO}}$  wynosi -8,8409 eV. Natomiast flawon nie zawierający grupy hydroksylowej utleniany jest najtrudniej, a obliczona  $E_{\text{HOMO}}$  wynosi -9,302 eV. Badania eksperymentalne potwierdzone zostały obliczeniami teoretycznymi (kwantowo-chemicznymi), wyznaczone  $E_{1/2}$  z CV koreluje z obliczonymi wartościami  $E_{\text{HOMO}}$  dla badanych związków. Ta korelacja pozwoliła na uszeregowanie badanych związków według podatności na utlenianie: 3-hydroksyflawon > 6-hydroksyflawon > 7-hydroksyflawon > 5,7-hydroksyflawon > 3-flawon. Jednocześnie uzyskaliśmy zależność położenia grupy OH w cząsteczce flawonoidów od ich potencjału utleniania.

Wybrane flawonoidy zostały przeanalizowane także pod kątem innych mechanizmów determinujących ich właściwości przeciwutleniające. Skoncentrowano się głównie na zdolności do dezaktywacji/zmiatania wolnych rodników, chelatowania i redukcji jonów metali o zmiennej wartościowości. W tym celu wykorzystano metody spektrofotometryczne, które opierają się na mechanizmie przeniesienia atomu wodoru, tzw. HAT (hydrogen atom transfer) lub mechanizmie przeniesienia pojedynczego elektronu, tzw. SET (single electron transfer). Analizy opierające się na mechanizmie SET polegają na pomiarze redukcji utleniacza zmieniającego barwę pod wpływem reakcji z przeciwutleniaczem, w wyniku przeniesienia elektronu z antyutleniacza na oksydant. Zmiana absorbancji rodnika w funkcji stężenia przeciwutleniacza w mieszaninie reakcyjnej jest zależnością liniową, a nachylenie prostej informuje o zdolności redukcyjnej antyoksydantu znajdującego się w badanej próbce. Substancją odniesienia antyoksydacyjnej aktywności jest Trolox, który jest pochodną witaminy E.

W badaniach wchodzących w zakres przedłożonej habilitacji zastosowano metodę **ABTS** (z użyciem kationorodnika  $ABTS^{•+}$ : Kwas 2'2-azynobis-3-etylobenzotiazolin-6-sulfonowy) oraz **DPPH** (z użyciem stabilnego rodniaka: 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl). Metoda DPPH jest bardzo czuła i pozwala na analizę tylko przeciwutleniaczy hydrofobowych. W przeciwieństwie do metody ABTS, która służy do wyznaczania zarówno przeciwutleniaczy hydrofilowych jak i hydrofobowych, jak również jest często wykorzystywana do oznaczenia kinetyki reakcji na podstawie pomiaru tzw. czasu indukcji tzw. „lag time”. Niestety podczas reakcji rodniaka typu ABTS z przeciwutleniaczem powstają związki/produkty o silniejszych właściwościach redukujących niż związki wzorcowe, co może przyczyniać się do zakłócania wyników pomiaru [60-63].

Potwierdzono, że położenie grupy hydroksylowej w pozycji 3, w pierścieniu *R-C* przyczynia się do wysokiej aktywności redukcyjnej cząsteczki polifenolu. Natomiast podstawienie OH w pozycji *R-6* i *R-7* nie ma wpływu na zdolność do dezaktywacji wolnych rodniaków. Aktywność takich flawonoidów jest porównywalna z aktywnością cząsteczek nie posiadającymi w swej strukturze podstawionych grup hydroksylowych. Natomiast zestryfikowane grupy OH dodatkowo zwiększają efektywność przeciwutleniającą takich cząsteczek. Flawonoidy występują w roślinach najczęściej formie aglikonów, bądź  $\beta$ -glikozydów. Dlatego nieobojętne jest także podstawienie grup cukrowych w tych związkach. Aglikony w porównaniu do glikozydów mają większy potencjał antyoksydacyjny. W literaturze opisywane są badania, które zdecydowanie wskazują, iż wraz ze wzrostem liczby glikozydów zmniejsza się aktywność redukująca polifenoli. Efektywność fitozwiązków w dużej mierze zależy także od polarności związku, masy cząsteczkowej, stężenia oraz jego stabilności w środowisku reakcyjnym.

Kolejnym etapem była rozszerzona analiza mechanizmu utleniania cząsteczki hydroksymoryny (**H2**), jednego z najbardziej rozpowszechnionego flawonoidu w roślinach.

Z krzywych woltamperometrycznych wynikało, że moryna utlenia się nieodwracalnie w co najmniej dwóch etapach elektrodowych w zakresie potencjałów niższych od potencjału rozkładu elektrolitu. Wyznaczony z cyklicznej woltamperometrycznej (CV) potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) pierwszego etapu elektrotleniania hydroksymoryny wynosi 0.69 V, co odpowiada potencjałowi pików z pulsowej różnicowej (DPV).

Zbadano wpływ stężenia moryny na reakcje elektrodowe. Wraz ze wzrostem stężenia badanego substratu prąd pików I i II etapu elektrotleniania hydroksymoryny wzrasta,

natomiast potencjał półfali I i II etapu badanych reakcji nieznacznie przesuwają się w kierunku potencjałów mniej dodatnich. Obliczony anodowy współczynnik przejścia ( $\beta_{n\beta}$ ) wynosi 0.88, a heterogenna stała szybkości ( $k_{bh}$ ) I etapu reakcji elektrodowej utleniania moryny przy potencjale półfali ( $E_{1/2}$ ) wynosi  $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$

Potwierdzeniem wyznaczonych parametrów są obliczenia kwantowo-chemiczne. Obliczona energia najwyższej obsadzonego orbitalu ( $E_{\text{HOMO}}$  – potencjał jonizacji), określa łatwość oddawania elektronów, natomiast rozmieszczenie gęstości elektronowej w strukturze cząsteczki wskazuje najbardziej podatne miejscem na utlenianie. Zatem największa gęstość elektronowa w cząsteczce moryny jest w pierścieniu B i A, co sugeruje o łatwości utleniania tych grup hydroksylowych moryny.

Mechanizm utleniania hydroksymoryny i jej aktywność antyutleniająca związana jest z ilością grup hydroksylowych, ich położeniem w trzech pierścieniach aromatycznych tego związku. Moryna charakteryzuje się sprzężeniem pomiędzy pierścieniem A i B oraz obecnością farmakoforów w pierścieniu B i trzema grupami OH w pierścieniach A i C.

Moryna utlenia się nieodwracalnie w co najmniej dwóch etapach elektrodowych. Przy najmniej dodatnim potencjale (I etap elektrodowy) utlenia się grupa hydroksylowa pierścienia B i jest wymieniany jeden elektron i proton. Następnie utlenia się grupa OH w pozycji R-3 pierścienia C, w wyniku czego są wymieniane kolejne elektrony i proton.

Kolejnym obiektem moich badań była inna grupa polifenoli roślinnych, mianowicie kwasów fenolowych, głównie kwasów hydroksycynamonowych. Przed zastosowaniem ich w polimerach zbadano ich właściwości elektrochemiczne. W jednej z publikacji International Journal of Electrochemical Science opisano elektrotlenianie kwasu ferulowego i synapinowego (**H3**). Z literatury wynika, że aktywność antyutleniająca tych kwasów jest wzmacniana podstawieniem *-orto* grup stanowiących donory elektronów, czyli alkilowej oraz metoksylowej w pierścieniu. Kwas ferulowy utlenia się nieodwracalnie w co najmniej jednym etapie elektrodowym. Potencjał piku ( $E_p$ ) utleniania kwasu ferulowego wynosi 1.19 V. Kwas sinapinowy utlenia się łatwiej niż ferulowy, przy niższym potencjale, w co najmniej dwóch etapach elektrodowych.  $E_p$  pierwszego etapu utleniania kwasu synapinowego wynosi 1.085 V, natomiast drugiego etapu utleniania wynosi 1.88 V. Potencjał piku ( $E_p$ ) wyznaczony z DPV (pulsowo różnicowej woltamperometrii) odpowiada potencjałowi półfali ( $E_{1/2}$ ) wyznaczonej z CV (cyklicznej woltamperometrii).

Użytecznych informacji na temat mechanizmu elektrotleniania badanego związku dostarcza zależność prądu pikowego od szybkości polaryzacji badanej reakcji. Badania obejmowały także wpływ szybkości polaryzacji na wartość prądu i potencjału elektrotleniania kwasu ferulowego i kwasu synapinowego. Z cyklicznych voltamperogramów wykonanych dla różnych szybkości polaryzacji wyznaczono potencjał pikowy ( $E_p$ ), potencjał półpiku ( $E_{p/2}$ ), potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) oraz prąd pikowy ( $i_p$ ). Aby określić charakter reakcji elektrodowej, czy zachodzi w warunkach dyfuzji liniowej, czy jest kontrolowana przez adsorpcję, należy zbadać zależność  $i_p$  od  $v^{1/2}$  oraz  $\ln i_p$  od  $\ln v$ . Zależności prądu pikowego ( $i_p$ ) od pierwiastka z szybkości polaryzacji ( $v^{1/2}$ ) są liniowe, lecz nie przechodzą przez początek układu współrzędnych, co sugeruje, że reakcje elektrotleniania badanych kwasów mogą być kontrolowane przez adsorpcję. W związku z tym została wykonana zależność  $\ln i_p$  od  $\ln v$ . Nachylenie zależności liniowej dla elektrotleniania kwasu ferulowego wynosi 0.411, dla I etapu elektrotleniania kwasu synapinowego wynosi 0.364, natomiast dla II etapu wynosi 0.374, co wskazuje na dyfuzyjny charakter badanych reakcji elektrodowych.

Właściwości przeciwutleniające wybranych fenoli roślinnych zostały także zbadane na podstawie analizy spektrofotometrycznej ABTS i DPPH. Zbadano aktywność do dezaktywacji wolnych rodników w funkcji stężenia związku. Opisano, zależność liniową opisującą wzrost aktywności przeciwutleniającej w funkcji stężenia zarówno kwasu ferulowego jak i synapinowego.

Kwas ferulowy wykazuje dużo większe powinowactwo do zmiatania rodników ABTS. Dla stężenia  $30 \mu\text{g ml}^{-1}$  zanotowano współczynnik aktywności antyoksydacyjnej (AA) równy  $52,6 \pm 0,47$ . Natomiast przy tym samym stężeniu kwasu synapinowego wartość parametru AA była na poziomie 13,2%. Niespodziewanie odwrotną tendencję zaobserwowano dla metody z użyciem syntetycznego rodnika DPPH.

Fenole roślinne w tym kwasy hydroksycynamonowe są opisywane w literaturze jako silne antyutleniające, których aktywność jest związana z delokalizacją elektronów w pierścieniach aromatycznych.

Utworzony rodnik fenoksylowy jest stabilizowany przez wiązania wodoru oraz efekt rezonansu, czyli przemieszczanie się niesparowanych elektronów w pierścieniu. Właściwości antyutleniające ściśle zależą od mechanizmu działania w reakcjach redoks. Kwasy hydroksycynamonowe mają silny wpływ na reakcję generowania rodnika, który jest

katalizowany przez jony metali przejściowych [64-66]. Zatem związek, który jest zdolny do redukcji jonów metali o zmiennej wartościowości będzie spowalniał procesy utleniania. W tym celu zanalizowano polifenole na podstawie metod FRAP i CUPRAC. Kwas synapinowy wykazuje duży potencjał do redukcji jonów żelaza. Największa aktywność zanotowano dla stężenia 5 do 10 mg ml<sup>-1</sup> kwasu synapinowego, tym samym zdecydowanie wykazuje on wyższą aktywność do redukcji jonów żelaza w porównaniu z kwasem ferulowym. Jednak dla obu kwasów aktywność redukcyjna wzrasta liniowo w funkcji stężenia fitopolifenolu.

Metoda CUPRAC służy do analizy w celu określenia zdolności fenoli roślinnych do redukcji jonów miedzi i została sklasyfikowana jako jedna z metod opartych na mechanizmie transferu elektronów. Dokładnie testowano zdolność do redukcji kompleksu miedzi: Neokuproina (Cu (II) -NC), który wykazuje maksimum absorpcji przy 450 nm. Na podstawie tych danych, obliczono aktywność do redukcji jonów miedzi (Cu (II)/Cu (I)). Zarówno kwas ferulowy i synapinowy wykazuje wysoki potencjał redukcyjny jonów miedzi (II).

Należy podkreślić, że techniki elektroanalizy, głównie CV i DPV, są wyjątkowo korzystne w analizie związków polifenolowych, poznania charakteru zachodzących reakcji utleniania czy redukcji badanych związków oraz uzyskania informacji o powstawaniu związków pośrednich i stabilności produktów reakcji. Właściwości przeciwutleniające związków pochodzenia roślinnego są związane z ich zdolnością do oddawania elektronów. Cykliczna woltamperometria (CV) jest ważną i powszechnie stosowaną techniką elektrochemiczną w wielu dziedzinach chemii [67-68]. Szczególnie jest szeroko stosowana do badania reakcji elektrodowych związków, a także do uzyskania informacji o charakterze związków pośrednich i stabilność produktów reakcji. W związku z doskonałymi właściwościami kwasu synapinowego oraz ferulowego, postanowiono przebadać kolejne kwasy hydroksycynamonowe takie jak: kwas kawowy oraz *p*-kumarowy (**H4**), które mogą być interesującymi związkami stabilizującymi polimery. W literaturze nie ma informacji na temat zastosowania kwasów hydroksycynamonowych do ochrony przeciwstarzeniowej elastomerów.

Z zależności prądu od potencjału elektrody wynikało, że kwas kawowy i kwas *p*-kumarowy utleniają się nieodwracalnie w co najmniej jednym etapie elektrodowym przed potencjałem rozkładu elektrolitu. Kwas kawowy utlenia się łatwiej niż *p*-kumarowy, czyli przy potencjale niższym o około 0.3 V. Potencjał pikowy ( $E_p$ ) elektrooksydacji kwasu kawowego wynosi 1.07

V, natomiast  $E_p$  elektrotleniania kwasu *p*-kumarowego wynosi 1.38 V. Zbadano wpływ szybkości polaryzacji na reakcję utleniania badanych kwasów. Z cyklicznych woltamperogramów wykonanych dla różnych szybkości polaryzacji wyznaczono potencjał piku ( $E_p$ ), potencjał półpiku ( $E_{p/2}$ ), potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) oraz prąd piku ( $i_p$ ).

Aby określić charakter reakcji elektrodowej, czy zachodzi w warunkach dyfuzji liniowej, czy jest kontrolowana przez adsorpcję, należy zbadać zależność  $i_p$  od  $v^{1/2}$  oraz  $\ln i_p$  od  $\ln v$ . Zależność prądu piku ( $i_p$ ) od pierwiastka z szybkości polaryzacji ( $v^{1/2}$ ) były liniowe, ale nie przechodziły przez początek układu współrzędnych, co sugerowało, że badane reakcje elektrotleniania kwasów mogą być kontrolowane przez adsorpcję. W związku z tym została wykonana zależność  $\ln i_p$  od  $\ln v$ , te zależności są liniowe i opisane przez następujące równania:

$$\text{Kwas kawowy: } \ln i_{pa} = \{0,375 \ln v(\text{V s}^{-1})\} \text{ mA} + 1,144 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,998$$

$$\text{Kwas p-kumarowy } \ln i_{pa} = \{0,604 \ln v(\text{V s}^{-1})\} \text{ mA} + 0,908 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,997$$

Nachylenie tych zależności dla kwasu kawowego i dla kwasu *p*-kumarowego wynosi odpowiednio 0,375 oraz 0,604, co świadczy o dyfuzyjnym charakterze badanych reakcji.

Oceniono potencjał kwasu kawowego i kumarowego do dezaktywacji wolnych rodników. Na podstawie przeprowadzonych analiz ABTS, DPPH i FRAP opisano, że kwas kawowy wykazuje duże powinowactwo do dezaktywacji rodnika DPPH natomiast mniejsze dla rodnika ABTS. Zaobserwowano znaczący wzrost aktywności zmiatającej kwasu kawowego np. dla stężenia 5  $\mu\text{g/ml}$  wartość AA była równa  $5,7 \pm 0,26\%$ , a dla stężenia 30  $\mu\text{g ml}^{-1}$  aktywność antyutleniająca wynosi  $28,5 \pm 0,51\%$ .

FRAP jest metodą pozwalającą na określenie zdolności związków organicznych do redukcji jonów żelaza z płynów biologicznych i roztworów wodnych. Pozwala ocenić potencjał redukcyjny wybranych polifenoli. Pomiar opiera się na redukcji **kompleksu żelazowo-2,4,6-tripirydylo-s-traizyny ( $\text{Fe}^{3+}$  -TPTZ)** i jego redukcji do ( $\text{Fe}^{2+}$ ), przez pomiar zmiany absorpcji z maksimum przy 593 nm. Z obliczonych wartości wynika, że zdolność redukowania żelaza przez kwas *p*-kumarowy i kwas kawowy jest z dużą przewagą przesunięta w kierunku kwasu kawowego. Jest to związane z jego strukturą cząsteczki, a mianowicie kwas ten zawiera dwie grupy -OH w konfiguracji -orto.

Mechanizmy dezaktywacji rodników przez badane polifenole znacząco się różnią. Metoda DPPH obejmuje przenoszenie elektronów, podczas kiedy metoda CUPRAC oparta jest na reakcji utleniania-redukcji. Obie metody nie są kompatybilne i ich wyniki nie stanowią liniowych zależności. Analiza CUPRAC może być wykorzystywana badania różnych antyoksydantów, takich jak: hydrofilowe i liofilowe. Metoda **kompleksu neokuproiny z jonami Cu(II)** ma wiele zalet między innymi charakteryzuje się stabilnością odczynnika oraz dużą selektywnością, ponieważ jego potencjał redoks mniejszy niż w przypadku Fe (III) / Fe (II) [66, 69]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kwas kawowy ma prawie dwukrotnie większy potencjał do redukcji jonu  $\text{Cu}^{2+}$ , niż kwas *p*-kumarowego. Kwas kawowy wykazuje liniowy wzrost (AA) w funkcji stężenia.

Kwas kawowy utlenia się łatwiej i z większą szybkością niż kwas *p*-kumarowy. W przypadku utleniania kwasu kawowego w pierwszym etapie elektrodowym były wymieniane dwa elektrony, podczas gdy w przypadku elektroducenia kwasu *p*-kumarowego wymieniony został jeden elektron. Liczba i położenie grup hydroksylowych w cząsteczce wpływa na właściwości przeciwutleniające kwasów polifenolowych. Potwierdzeniem tej tezy były wyniki uzyskane dla obu kwasów cyjamonowych. Kwas kawowy zawiera dwie grupy hydroksylowe, a więc ma lepsze właściwości przeciwutleniające niż kwas *p*-kumarowy, który ma o jedną grupę hydroksylową mniej.

Następnym obiektem moich rozważań były polifenole z rozbudowanym strukturami cząsteczki a także z podstawionych specyficznymi grupami. Mianowicie przeanalizowano mechanizm redukcji i utleniania: trihydroksyetylorutyny, silymariny, 7 –aminoflawonu oraz neohesperydyny dihydroksychalkonu (**H5**).

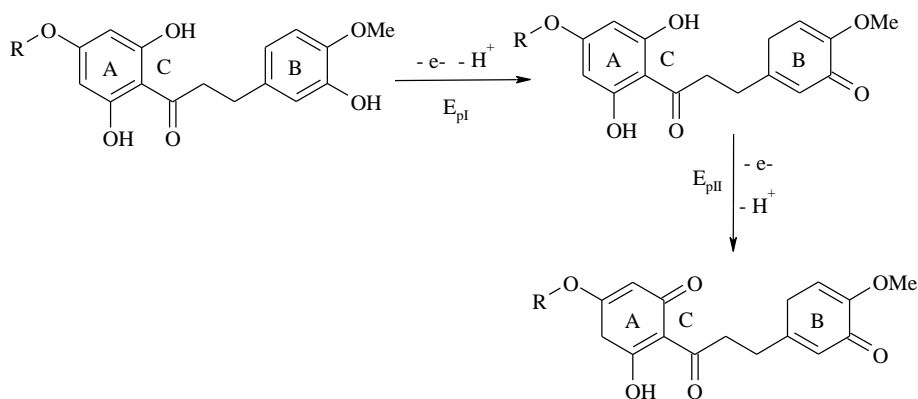
Trihydroksyetylorutyna charakteryzuje się podstawieniem dużej liczby grup hydroksylowych. Jest ona utleniania nieodwracalnie w procesie elektrodowym w trzech etapach. Jak określono metodą woltamperometrii cyklicznej (CV), potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) pierwszego etapu utlenienia trihydroksyetylorutyny wynosi 1,05 V, natomiast drugiego etapu drugi -1,12 V, i trzeciego -1,52 V. Neohesperydyna dihydroksychalkonu utleniana się w dwóch etapach elektrodowych. Potencjał utleniania pierwszego pik dla tego związku wynosi 0,85 V ( $E_{1/2}$  wynosi 0,804 V), natomiast drugiego pik wynosi 1,15 V. Wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji elektrody potencjał I pik przesuwają się w kierunku wartości coraz bardziej dodatnich. Związki, które zawierają grupy hydroksylowe w pierścieniu B utleniają się łatwiej,



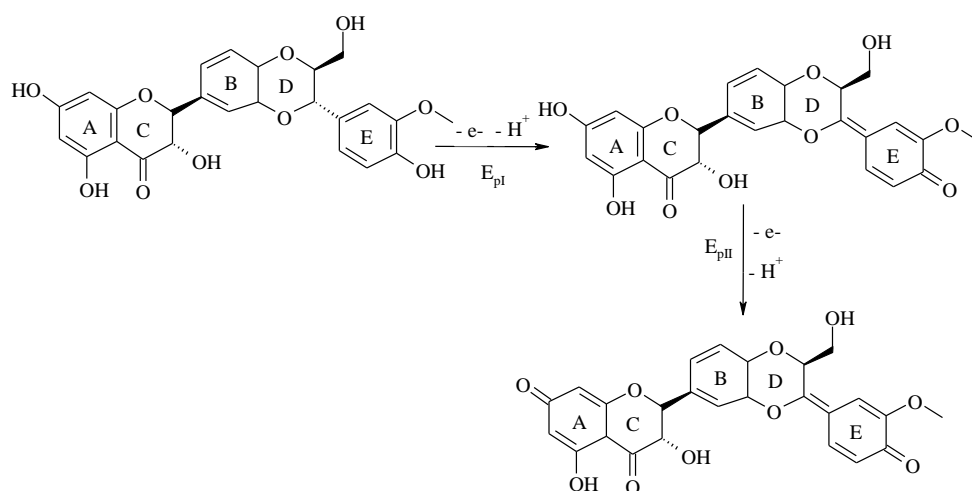
czyli przy niższym potencjale, niż związki, które zawierają tylko jedną grupę hydroksylową lub grupę aminową w pierścieniu. Elektrotlenianie każdej grupy hydroksylowej jest związana z wymianą jednego elektronu i tworzenia odpowiedniego chinonu. Taki proces jest najczęściej kontrolowany przez dyfuzję tych substratów w kierunku powierzchni elektrody. Chinony powstające w wyniku reakcji utlenienia pośredniczą w utlenianiu związków niereagujących bezpośrednio z tlenem.

W oparciu o wyznaczone wartości potencjału półfali  $E_{1/2}$  i obliczenia kwantowo-chemiczne  $E_{\text{HOMO}}$  dla badanych flawonoidów stwierdzono, że najłatwiej utlenia się neohesperydyna dihydroksychalkonu, następnie sylimaryna i 7-aminoflawon. Najwyższa gęstość elektronów w cząsteczce neohesperydyny dihydroksychalkonu w pierścieniach A i B, sugeruje łatwość utleniania grup hydroksylowych w tych strukturach. Aktywność przeciwutleniająca i mechanizm utleniania neohesperydyny, dihydroksychalkonu jest ściśle związana z liczbą grup hydroksylowych oraz ich podstawieniem w dwóch pierścieniach aromatycznych (B, A). Neohesperydyna dihydroksychalkonu charakteryzuje się sprzężeniem pomiędzy pierścieniami A i B oraz różnymi farmakoforami. W pierwszych etapach elektrodowym utleniają się grupy OH pierścienia B, w kolejnych etapach elektrotlenianiu ulegają grupy hydroksylowe w pierścieniu A. Wysokość pierwszego pików elektrotleniania była duża w porównaniu do pików drugiego, co wskazuje na dużą aktywność do zmiatania wolnych rodników związaną z utlenianiem grup OH pierścienia B.

Badane reakcje elektrodowe utleniania powyższych związków były kontrolowane przez dyfuzję substratów do elektrody. Niski potencjał utleniania flawonoidu oznacza, że są one doskonałymi zmiataczami wolnych rodników. Jeżeli cząsteczka zawiera grupy hydroksylowe w pierścieniach aromatycznych (A, B lub C), pierwszy pik jego utlenienia jest przypisany do utleniania grup OH w pierścieniu B. Wynik ten jest związany z wymianą jednego lub dwóch elektronów w zależności od liczby grup hydroksylowych w pierścieniu B grup. Natomiast grupy OH w pierścieniu A były utleniane przy wyższych potencjałach w kolejnych etapach elektrodowych. Spośród badanych flawonoidów, neohesperydyna dihydroksychalkonu wykazywała najlepsze właściwości przeciwutleniające (najniższy półfali potencjał  $E_{1/2}$ ). Zaproponowałam mechanizmy elektrotleniania neohesperidyny dihydroksychalkonu i sylimaryny, które przedstawiłam poniżej na schemacie 1 i 2.



Schemat 1. Elektrotlenianie neohesperidyny dihydroksychalkonu.



Schemat 2. Elektrotlenianie silimariny.

W kolejnych badaniach analizie poddałam flawanol jakim jest katechina (**H6**). Badania elektrotleniania katechniny wykonano na elektrodzie platynowej z zastosowaniem metod woltaperometrycznych CV i DPV. Katechina utlenia się nieodwracalnie w co najmniej dwóch etapach elektrodowych, przy potencjale niższym niż potencjał rozkładu elektrolitu. Wyznaczony z cyklicznej woltamperometrycznej potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) pierwszego etapu elektrotleniania katechniny wynosi 0,89 V, co odpowiada potencjałowi pików z pulsowej różnicowej, natomiast potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) drugiego etapu elektrotleniania wynosi 1,09 V.

Wartość  $E_{1/2}$  wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji przesuwają się w kierunku wartości bardziej dodatnich, co wskazuje na wzrost nieodwracalności procesu elektrotleniania.

Zbadano wpływ szybkości polaryzacji na elektrotlenianie katechniny w zakresie od 0,01 do 0,5 V/s rejestrując cykliczne voltamperogramy.

W zakresie szybkości polaryzacji 0,01 to 0,5 V s<sup>-1</sup>, anodowy prąd piku elektrotleniania katechniny zależy liniowo od pierwiastka szybkości polaryzacji i jest opisywane równaniem:

$$i_p = \{0,570 [v (V s^{-1})]^{1/2}\} \text{ mA} + 0,004 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,998 \quad \text{dla } c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

$$i_p = \{1,406 [v (V s^{-1})]^{1/2}\} \text{ mA} + 0,009 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,996 \quad \text{dla } c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

$$i_p = \{3,443 [v (V s^{-1})]^{1/2}\} \text{ mA} + 0,031 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,996 \quad \text{dla } c = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

Przedstawione zależności są liniowe, ale nie przechodzą przez początek układu współrzędnych, co może sugerować że badane reakcje elektrotleniania katechniny jest kontrolowana przez adsorpcję. W związku z tym została wykonana zależność ln i<sub>p</sub> od ln v opisane następującymi równaniami:

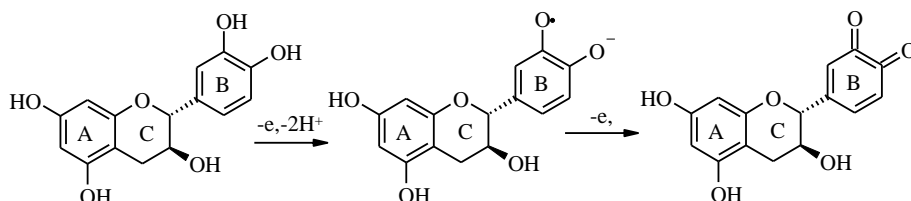
$$\ln i_p = \{0,471 \ln v (V s^{-1})\} \text{ mA} - 0,596 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,994 \quad \text{dla } c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\ln i_p = \{0,464 \ln v (V s^{-1})\} \text{ mA} + 0,294 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,994 \quad \text{dla } c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\ln i_p = \{0,493 \ln v (V s^{-1})\} \text{ mA} + 1,249 \text{ mA}, \quad R^2 = 0,998 \quad \text{dla } c = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Nachylenie zależności liniowej ln i<sub>p</sub> od ln v dla elektrotleniania katechniny wynosi 0.475±0.2, co wskazuje na dyfuzyjny charakter badanych reakcji elektrodowych.

Zbadano również wpływ szybkości polaryzacji na potencjał elektrotleniania katechniny. Z tej zależności wynika, że wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji potencjał piku elektrotleniania katechniny przesuwa się w kierunku wartości dodatnich, co potwierdza, nieodwracalność procesu. Poniżej na schemacie 3 przedstawiłam mechanizm elektrotleniania katechniny.



Schemat 3. Elektrotlenianie katechniny

Pierwszy etap elektrootleniania katechiny jest związany z wymianą jednego elektronu i dwóch protonów, powodując formowanie się semichinonu. Następny etap polega na wymianie drugiego elektronu, czego efektem tego jest utworzenie chinonu.

Karotenoidy to grupa naturalnych pigmentów, występujących głównie w owocach i warzywach. Charakteryzują się 40 atomowym łańcuchem węglowym i wielu sprzężonych podwójnych wiązań. Karotenoidy są odpowiedzialne za barwienie wielu roślin i owoców, wykazują aktywność przeciwutleniającą w związku z ich reaktywnością z tlenem singletowym i wolnymi rodnikami.

Z woltamperogramów utleniania wynika, że  $\beta$ -karoten utleniana się nieodwracalnie w co najmniej jednym etapie elektrodowym przy potencjale niższym niż potencjał, przy którym rozpoczyna się uwalnianie tlenu (H7). Potencjał pół-fali ( $E_{1/2}$ )  $\beta$ -karotenu elektrootleniania wyznaczony z woltamperogramów cyklicznej (CV) wynosi 1,79 V i odpowiada potencjałowi piku wyznaczonemu z woltamperogramów pulsowo różnicowej (DPV).

Zbadano wpływ szybkości polaryzacji na elektrootlenianie  $\beta$ -karotenu w zakresie od 0,01 do 1,0 V s<sup>-1</sup>. Wzrost szybkości polaryzacji powodował wzrost wartości prądu piku elektrootleniania karotenu. W przypadku szybkości polaryzacji wyższej niż 0,1 V s<sup>-1</sup>, nowy pik elektrootleniania  $\beta$ -karotenu pojawił się przy potencjale 1,15 V. W odwrotnym kierunku polaryzacji (anodowej) powstaje pik katodowy dla większych szybkości polaryzacji, prąd tego piku rośnie ze wzrostem szybkości polaryzacji. Wskazuje to na redukcję produktu, który powstał podczas elektrootleniania  $\beta$ -karotenu. Otrzymane woltamperogramy posłużyły do wyznaczenia potencjału piku anodowego i prądu piku. W celu scharakteryzowania, czy reakcja elektrodowa elektrootleniania  $\beta$ -karotenu zachodzi w warunkach dyfuzji liniowej, czy jest kontrolowana przez adsorpcję zbadano zależność  $i_p$  od  $v^{1/2}$  oraz  $\ln i_p$  od  $\ln v$ . W zakresie szybkości polaryzacji 0,01 to 1,0 V s<sup>-1</sup>, anodowy prąd piku elektrootleniania  $\beta$ -karotenu zależy liniowo od pierwiastka szybkości polaryzacji i jest opisywany następującym równaniem:

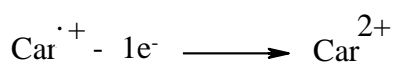
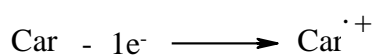
$$i_{pa} = \{1,408[v(V s^{-1})]^{1/2}\} mA + 0,081 mA, \quad R^2 = 0.998$$

Ta zależność wskazuje, że elektrootlenianie  $\beta$ -karotenu może być kontrolowane przez adsorpcję. Natomiast zależność liniowa  $\ln i_p$  od  $\ln v$ , jest opisywana przez równanie:

$$\ln i_{pa} = \{0,433 \ln v(V s^{-1})\} mA + 0,385 mA, \quad R^2 = 0.999$$

wskazująca na dyfuzyjny charakter zachodzącej reakcji elektrotleniania  $\beta$ -karotenu.

Na podstawie woltamperogramów CV i DPV wyznaczono potencjał piku ( $E_{pa}$ ), potencjał półpiku ( $E_{pa/2}$ ) i potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ). Wyliczono także anodowy współczynnik przejścia ( $\beta_{n\beta}$ ) i heterogenną stałą szybkości ( $k_{bh}$ ), które dla badanej cząsteczki wynosiły odpowiedni  $\beta_{n\beta} = 0,36 \pm 0,05$ ,  $k_{bh} = (3,52 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . Wyliczona na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych energia najwyższej obsadzonego orbitalu  $E_{HOMO}$  dla  $\beta$ -karotenu jest równa  $-7,615 \text{ eV}$ .



#### *Schemat 4. Elektrotlenianie $\beta$ -karotenu*

Polifenol jakim jest *kurkumina*, czyli (1,7-bis (4-hydroksy-3-metoksy-fenylo)-1.6-heptadieno-3,5-dion) jest ważnym naturalnym związkiem fitochemicznym znajdującym się w kłączy *Curcuma longa* lub *kurkumy*, który jest znany ze swoich specyficznych właściwości takich jak: przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwwirusowych, przeciwbakteryjnych, przeciwgrzybiczych, immunomodulacyjnych i przeciwnowotworowych.

Dlatego, główną aktywność kurkuminy można przypisać jej silnym właściwościom przeciwutleniającym [27] oraz przechwytywaniu wolnych rodników, a tym samym neutralizowaniu czynników rakotwórczych, takich jako ROS; aniony ponadtlenkowej, nadtlencowej, rodniki hydroksylowe) oraz NOS (tlenek azotu, nadtlenoazotyn). Podobnie jak w przypadku pozostałych związków polifenolowych poddano kurkuminę badaniom elektrochemicznym celem wyznaczenia jej potencjałów utleniania i redukcji. Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że w pierwszym cyklu polaryzacji anodowej w wyniku elektrotleniania kurkuminy powstaje produkt, który adsorbuje się na powierzchni elektrody, powodując jej blokadę (**H8**). Powstały produkt w pierwszym cyklu polaryzacji anodowej praktycznie nie utleniał się elektrochemicznie w następnych cyklach. Dlatego w dalszych badaniach, po pierwszym cyklu elektrotleniania kurkuminy, powierzchnia elektrody była oczyszczana przed każdym następnym pomiarem. Zbadano wpływ szybkości polaryzacji na elektrotlenianie kurkuminy w zakresie od  $0,01$  do  $0,5 \text{ V, s}^{-1}$ .

Z cyklicznych voltamperogramów wykonanych dla różnych szybkości polaryzacji wyznaczono potencjał piku ( $E_p$ ), potencjał półpiku ( $E_{p/2}$ ), potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) oraz prąd piku ( $i_p$ ). Aby określić charakter reakcji elektrodowej czy zachodzi w warunkach dyfuzji liniowej, czy jest kontrolowana przez adsorpcję, należy zbadać zależność  $i_p$  od  $v^{1/2}$  oraz  $\ln i_p$  od  $\ln v$ .

W zakresie szybkości polaryzacji od 0,01 do 0,5 mV/s, prąd piku elektrotleniania kurkuminy zależy liniowo od pierwiastka z szybkości polaryzacji i opisuje następujące równanie:

$$i_p = \{0,969 [v [(V s^{-1})]^{1/2}]\} \text{ mA} - 0,026 \text{ mA} \quad R^2 = 0,998 \quad \text{dla } c = 1,0 \text{ mmol dm}^{-3},$$

$$i_p = \{2,262 [v [(V s^{-1})]^{1/2}]\} \text{ mA} - 0,065 \text{ mA} \quad R^2 = 0,999 \quad \text{dla } c = 5,0 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

ale nie przechodzi dokładnie przez początek układu współrzędnych. Zależność ta sugeruje, że badany proces elektrodowy jest kontrolowany przez dyfuzję, ale może być też poprzedzony reakcją chemiczną.

Zależności te są liniowe, ale nie przechodzą przez początek układu współrzędnych, co może sugerować że badane reakcje elektrotleniania kurkuminy mogą być kontrolowane przez adsorpcję. W związku z tym została wykonana zależność  $\ln i_p$  od  $\ln v$ . Zależności są liniowe i opisane przez następujące równania:

$$\ln i_p = \{0,594 \ln v [(V s^{-1})]\} \text{ mA} + 0,092 \text{ mA} \quad R^2 = 0,996 \quad \text{dla } c = 1,0 \text{ mmol dm}^{-3},$$

$$\ln i_p = \{0,589 \ln v [(V s^{-1})]\} \text{ mA} + 0,918 \text{ mA} \quad R^2 = 0,999 \quad \text{dla } c = 5,0 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Nachylenie zależności liniowej dla elektrotleniania kurkuminy wynosi 0,59, co wskazuje praktycznie na dyfuzyjny charakter badanych reakcji elektrodowych.

Obliczony współczynnik dyfuzji (wynosi  $4,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) I etapu elektrotleniania kurkuminy wynosi 0,88 V, natomiast potencjał półfali ( $E_{1/2}$ ) II etapu elektrodowego wynosi 1,38 V. Obliczony anodowy współczynnik przejścia ( $\beta_n$ ) wynosi 0,29, a heterogenna stała szybkości I etapu reakcji elektrodowej utleniania kurkuminy, przy potencjale półfali ( $k_{bh}$ )  $(2,92 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . Potwierdzeniem wyznaczonych parametrów kinetycznych zachodzących reakcji elektrodowych są obliczenia kwantowo-chemiczne. Rozmieszczenie ładunku elektronów w cząsteczkach badanego związku nie jest równomierne, co decyduje o reaktywności poszczególnych położeń w cząsteczce.

Największa gęstość elektronowa w cząsteczce kurkuminy jest w pierścieniu benzenowym na atomach węgla połączonych z grupami hydroksylowymi, co sugeruje o łatwości utleniania grup hydroksylowych w tych położeniu. Obliczona energia najwyższego obsadzonego orbitalu ( $E_{\text{HOMO}}$  – potencjał jonizacji), określa łatwość oddawania elektronów. Obliczona energię najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego ( $E_{\text{HOMO}}$ ) dla formy enolowej kurkuminy jest mniejsza i wynosi -8,6637 eV, natomiast dla formy ketonowej większa i wynosi -8,8119 eV. Forma enolowa łatwiej się utlenia niż forma ketonowa. Mechanizm utleniania kurkuminy w kolejnych etapach elektrodowych i jej aktywność antyutleniająca związana jest z ilością grup hydroksylowych, ich położeniem w pierścieniu aromatycznym tego związku. Na podstawie badań elektroanalitycznych oraz danych literaturowych można zaproponować mechanizm utlenienia kurkuminy (1,7-bis(4-hydroksy-3-metoksyfenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione).

Badania spektroskopowe potwierdziły właściwości antyutleniające kurkuminy wskazując na efekt absorpcji promieniowanie w zakresie UV-Vis. Zarówno krzywa fluorescencyjna jak absorpcyjna wskazują, iż kurkumina pochłania promieniowanie od 300 do 400 nm pełniąc w ten sposób funkcję absorbera UV chroniąc inne materiały i organizmy przed destrukcją. Dodatkowo badania termogravimetryczne pozwoliły nam wyznaczyć zakres temperaturowy do 260 °C w którym kurkumina jest stabilna.

W publikacji numer **H9** dokonano porównania składu i właściwości antyutleniających substancji przeciwutleniających obecnych w dwóch ekstraktach z chmielu (EI i EII). Z cyklicznych i pulsowych woltamperogramów wynikało, że ekstrakt EI zawiera polifenole, które utleniają się przy bardziej dodatnim potencjale, niż ekstrakt EII, czyli wykazuje lepsze właściwości antyutleniające. Z analizy widm wykonanych metodą spektroskopii UV-VIS, IR oraz chromatografii gazowej GC-MS, dla badanych próbek chmielu wykazano, że badane ekstrakty zawierają:  $\alpha$ -kwasy, zwane inaczej humulonami oraz  $\beta$ -kwasy, czyli lupulony. Można stwierdzi obecność izoflawonów, chalkonów: ksantohumolu,  $\alpha,\beta$ -dihydroksantohumolu i flawonoidów: izoksantohumolu, 8-prenylnaringeniny, 6-prenylnaringeniny a także wiele innych polifenoli.

Widmo IR próbki EII w odniesieniu do EI zawiera dodatkowe szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ , które odpowiada drganiom rozciągającym O-H w fenolach tworzących wiązania wodorowe lub w kwasach karboksylowych. Pasma absorpcyjne przy 1667  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O). Natomiast pasma absorpcyjne przy 1528  $\text{cm}^{-1}$ , 1346 i 1289  $\text{cm}^{-1}$  mogą dotyczyć

obecności chlorofilu. Na podstawie widm IR badanych próbek chmielu, można stwierdzić, że próbka EII zawiera więcej związków niż próbka EI. W próbce EI obecne są pochodne flawonoidów, które nie zawierają grupy karbonylowej. Natomiast próbka EII zawiera pochodne polifenolowe, które oprócz grup OH zawierają grupy karbonylowe. Może to być ksanthohumol (XN), isoksanthohumol (IXN) i inne pochodne

Próbka EI zawiera mniej związków polifenolowych niż próbka EII. Zastosowana metoda woltamperometrii cyklicznej i pulsowej różnicowej oraz spektrofotometria UV-VIS i IR zapewniły szybką i tańszą metodę analizy niż metody chromatograficzne, które wymagają często dużej ilości toksycznych rozpuszczalników i długiego czasu oznaczania.

*Wyniki moich badań, przedstawione w pierwszej części opisu przedłożonej rozprawy habilitacyjnej stanowiły podstawę do kontynuowania dalszych prac badawczych związanych z aplikacją naturalnych przeciwutleniaczy w materiałach elastomerowych.*

## **Stabilizacja kompozytów elastomerowych przy zastosowaniu substancji pochodzenia roślinnego**

Założeniem moich badań było opracowanie nowej nieopisananej i nieobjętej ochroną patentową technologii otrzymywania degradowalnych materiałów polimerowych z kontrolowanym i projektowanym czasem degradacji z biodegradowalnych poliestrów alifatycznych (PLA, PCL) i epoksydowanego kauczuku naturalnego, stabilizowanych substancjami pochodzenia roślinnego fitozwiązkami np.: flawonoidami i kwasami hydroksycynamonowymi.

Przedstawione badania wpisują się w intensywnie rozwijane na świecie badania mające na celu zastąpienie produkowanych na wielką skalę przemysłową konwencjonalnych tworzyw polimerowych, materiałami przyjaznymi dla środowiska, opartymi na polimerach biodegradowalnych i innych materiałach, pochodzących z naturalnych i odnawialnych źródeł. Swoją uwagę skupiłam na biopolimerach takich jak: epoksydowany kauczuk naturalny w mieszaninach z poliestrami alifatycznymi. Jednak część badań przedstawionych w



przedłożonej habilitacji dotyczyła także zastosowania polifenoli w poliolefinach wykazujących właściwości elastomerów np. w kopolimerze etylenowo-propylenowym (EPM, Dutral CO-054) oraz etylenowo-norbornenowym (Topas E-140). Z pierwszej części badań na temat aktywności i mechanizmów działania naturalnych przeciwutleniaczy, wybrałam najłatwiej utleniające, a zarazem najefektywniejsze zmiatacze wolnych rodników (**H 1-9**) odpowiednie do stabilizacji materiałów elastomerowych. Na podstawie cyklu badań zaproponowałam dwie metody wprowadzania stabilizatorów do elastomerów, poprzez impregnację rozpuszczalnikową lub w masie podczas przetwórstwa. Nadrzędne zadanie przedłożonych badań skierowane było w stronę analizy zmian właściwości fizykochemicznych, mechanicznych wytworzonych kompozytów celem uzyskania ich kontrolowanego "czasu życia". Istotnym elementem badań były testy symulowanego przyspieszonego starzenia materiałów, które pozwoliły na opracowanie i przewidywanie zmian właściwości materiałów w funkcji czasu utleniania.

*Część badań związanych ze stabilizacją elastomerów poliolefinowych, przy zastosowaniu naturalnych przeciwutleniaczy (ryboflawina, galusan laurylu, hesperydyna, ksanton, witamina E) była opracowana w ramach mojego doktoratu. Dlatego te publikacje nie zostały opisane w przedłożonej habilitacji, lecz stanowią znaczący wstęp badawczy do rozwijanego po doktoracie tematu dotyczącego uzyskania materiałów elastomerowych opartych wyłącznie na naturalnych i odnawialnych surowcach.*

W jednej z publikacji wymienionej w przedłożonej rozprawie habilitacyjnej przedstawiłam wyniki badań dotyczące optymalizacji składu i właściwości mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) z polikaprolaktonem (PCL) (**H10**). Opisane biokompozyty zostały zmodyfikowane wybranymi związkami naturalnymi, gdzie czynniki sieciujące oparte były na aminokwasach i kwasach tłuszczowych, a rolę wzmocnienia pełniły modyfikowane włókna celulozowe. Zastosowanie takich komponentów i ich odpowiednie przetworzenie miało na celu doprowadzenie do wytworzenia proekologicznych materiałów o stabilnych właściwościach elastycznych, charakteryzujących się podwyższoną odpornością zmęczeniową i kontrolowanym stopniem degradacji.

Znaczna część badań była związana z doбором proekologicznego zespołu sieciującego. Obecność pierścienia oksiranowego w strukturze kauczuku naturalnego daje szeroki zakres możliwości przeprowadzenia różnego rodzaju reakcji sieciowania. Kauczuk ENR

usieciowany siarką znacząco traci swoją podatność na biodegradację. W technologii polimerów posiadających ugrupowania epoksydowe do sieciowania używa się związków zawierających w swej strukturze grupy aminowe. Dlatego do sieciowania zaprojektowanych mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego i polikaprolaktonu zastosowano proekologiczne aminokwasy oraz kwasy tłuszczowe. Jednym z aspektów było uzyskanie blend ENR/PCL o dużej elastyczności. Najlepsze efekty otrzymano przy sieciowaniu kwercetyną, a więc naturalną pochodną flawonoidów. Potwierdzeniem tego była duża wytrzymałość na rozciąganie kompozytu, która wyniosła 22,50 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 436%. Niewątpliwie zastosowanie flawonoidu, jako substancji sieciującej jest elementem nowości naukowej. Asparagina i cysteina zastosowane w roli naturalnych substancji sieciujących znacznie słabiej, niż kwercetyna usieciowały kauczuk ENR. Z przeprowadzonych badań, wynikało, że kwercetyna oraz fenyloalanina są najefektywniejszymi substancjami sieciującymi kauczuk ENR. Proekologiczna osnova tych kompozytów sprawia, że są one przyjazne dla środowiska oraz ludzi zatem mogą mieć szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach. W opisywanej publikacji zbadano właściwości mechaniczne mieszanin ENR/PCL usieciowanych różnymi ilościami (0,25-2 phr) kwercetyny. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono zoptymalizowany skład zespołu sieciującego dla mieszanin ENR/poliester. Zastosowanie naturalnych substancji sieciujących takich jak aminokwasy, kwasy tłuszczowe oraz kwercetyna może skutkować także podwyższeniem odporności na starzenie polimerów, w których zostały zastosowane. Dlatego za pomocą testów symulowanego starzenia oceniono również degradowalność otrzymanych biokompozytów.

Większość otrzymanych mieszanin ENR/PCL miała podobną jak wulkanizaty kauczuku ENR odporność na działanie promieniowania UVA. Jedynie mieszaniny ENR/PCL usieciowane za pomocą kwercetyny oraz asparaginy charakteryzowały się dużą większą odpornością fotookysdacyjną, o czym świadczyły małe zmiany energii deformacji po starzeniu UV. Jednak wykazywały nieco mniejszą stabilność termoutleniającą. Wyznaczono czas indukcji utleniania (indeks OIT) metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Temperatura utleniania mieszaniny ENR/PCL rozpoczyna się w dużo wyższej temperaturze 410<sup>0</sup>C, niż samego wulkanizatu ENR, T = 210<sup>0</sup> C. Czas OIT badanych blend wynosił 0,32 minuty do 3,5 minuty, dla próbek z kwercetyną. Energetyczność utleniania była porównywalna ~ 935 J/g dla wszystkich mieszanin ENR/PCL i dużo mniejsza niż dla wzorca ENR (E~ 2721 J/g). Właściwe zatem jest stwierdzenie, że domieszkowanie kauczuku ENR poliestrem wpływa na

znaczące polepszenie stabilności termoutleniającej. Właściwości mechaniczne mieszanin polimerowych ściśle zależą od stanu fazowego układu oraz wzajemnego oddziaływania składników. Nghia potwierdziła kompatybilność mieszanin ENR z poliestrem (PLA) i opisała reakcje grupy oksiranowej (ENR) z grupą estrową (PLA) [70].

W przedstawianych badaniach oceniono stopień krystaliczności projektowanych mieszanin. W tym celu zastosowano dwie metodyki: metodę szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAX) oraz metodę DSC. Na podstawie badania WAX uzyskaliśmy informację o zmniejszonej zawartości fazy krystalicznej w kompozycie ENR/ PCL w porównaniu do samego polikaprolaktanu. Na diagramie dyfraktometrycznym polikaprolaktanu, są widoczne dwa piki położone przy kącie równym przy kącie równym  $2\theta \approx 21,45$  oraz  $2\theta \approx 23,7$ , które świadczą o dużym stopniu krystaliczności tego polimeru. Natomiast na dyfraktometrze kompozytu ENR/PCL jest widoczny wyłącznie jeden szeroki refleks przy kącie od  $2\theta \approx 10$  do  $2\theta \approx 22$  o dużo mniejszej intensywności niż piki od PCL. Dodatek amorficznego epoksydowanego kauczuku naturalnego do krystalicznego polikaprolaktanu może wpływać na zmniejszenie fazy krystalicznej w takiej mieszaninie. Potwierdzeniem zmniejszenia zawartości fazy krystalicznej w mieszaninie PCL z ENR było badanie DSC, gdzie dla PCL widoczny jest intensywny pik przy około  $65^{\circ}$  C, który znacząco uległ zmniejszeniu w mieszaninie kauczuku ENR z polikaprolaktanem. Zmniejszenie fazy krystalicznej może świadczyć o dobrej mieszalności i kompatybilności tych polimerów, dzięki czemu uzyskujemy kompozyt dobrych właściwościach użytkowych.

Jest to zdecydowanie inny rezultat niż niektóre dane literaturowe, wskazujące na wzrost fazy krystalicznej w mieszaninach poliester–elastomer. Na przykład Kaavessina et al. opisał krystalizację polilaktydu w mieszaninach elastomerowych. Stwierdzając, że kauczuk ENR może działać jak rozcieńczalnik umożliwiający ruchy fragmentów makrocząsteczek PLA w odpowiednie miejsce i przyłączenia ich do kryształu. Zauważono, że mieszaniny krystalizują w niższych temperaturach niż czysty PLA, zatem ENR działa w tym przypadku jak *czynnik nukleujący* dla krystalizacji PLA [71-73].

W czasopiśmie *Comptes Rendus Chimie* opublikowałam kolejne badania dotyczące wpływu naturalnych polifenolowych przeciwutleniaczy na procesy starzenia mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego z polikaprolaktanem (PCL) **(H11)**.

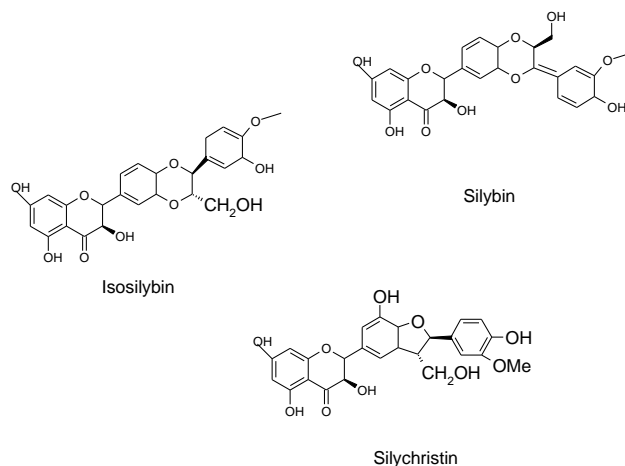
Wykorzystując elastyczność kauczuku oraz wytrzymałość polikaprolaktanu postawiono za cel otrzymać biodegradowalne materiały z kontrolowanym czasem utleniania. Niemniej jednak zarówno ENR jak i PCL są polimerami ulegającymi relatywnie szybkiej degradacji w

środowisku naturalnym. Zatem w celu polepszania stabilności takich materiałów zastosowałam naturalne substancje przeciwstarzeniowe, głównie z grupy flawonoidów. Zaprojektowane kompozyty ENR/PCL zawierające w swym składzie wyłącznie naturalne substancje mogą znaleźć szerokie zastosowanie zarówno w komercyjnych jak i bardziej specjalistycznych wyrobach.

Niewątpliwe polimery z surowców odnawialnych są głównym nurtem poszukiwań nowych proekologicznych materiałów alternatywnych dla tzw. petropolimerów. Niestety wadą tych polimerów jest ich zbyt duża degradowalność (hydrolizowalność). Wydaje się, że zastosowanie biodegradowalnego polikaprolaktonu w mieszaninach z epoksydowanym kauczukiem naturalnym pozwoli uzyskać materiały o specjalistycznych właściwościach, przede wszystkim o podwyższonej odporności na starzenie. Pomysł na przedłużenie czasu eksploatacji takich kompozytów przez zastosowanie w nich naturalnych substancji przeciwstarzeniowych może być ciekawym rozwiązaniem dla uzyskania materiałów o kontrolowanym czasie eksploatacji.

Zastosowane substancje przeciwstarzeniowe z pewnością wzmacniają proekologiczny profil kompozytów umożliwiając ich stosowanie w wyrobach wymagających zgodności z wieloma restrykcyjnymi normami. Wszystkie zastosowane substancje do zaprojektowania kompozytów wraz z samymi polimerami są proekologiczne, ze względu na ich biodegradowalność, biokompatybilność. Dodatek substancji przeciwstarzeniowych z grupy flawonoidów oraz aminokwasów znacząco polepszył odporność na starzenie blend ENR/PCL w szczególności przed starzeniem w warunkach klimatycznych (duża wilgotność powietrza oraz działanie promieniowania słonecznego). Jednocześnie badania potwierdziły, iż kompozyty ENR/PCL są w pełni biodegradowalne przez wybrane gatunki mikroorganizmów w większym stopniu niż sam polikaprolakton.

W kolejnym artykule przedstawiłam wyniki badań dotyczące zastosowania flawonoidu jakim jest silimaryna, do stabilizacji kopolimeru etylenowo-propylenowego (**H12**). Ten naturalny związek pochodzenia roślinnego zastosowałam jako barwny indykator czasu starzenia polimerów.



Rysunek 1. Struktura komponentów silimariny.

Zaproponowałam dwa sposoby aplikacji przeciwutleniacza do polimeru poprzez impregnację rozpuszczalnikową lub bezpośrednio wprowadzenie w masie podczas przetwórstwa elastomeru. Za pomocą analizy DSC, TGA/DTGA wyznaczono stabilność termiczną flawonoidy, a także jego wpływ na czas indukcji utleniania polimeru (OIT). Analiza spektrometryczna (FTIR/ATR) oraz pomiar zmiany energii deformacji służyły do oceny postępu utleniania kopolimeru z dodatkiem stabilizatora. Badania kolorymetryczne UV-Vis (Cie-Lab) pozwoliły na precyzyjne kontrolowanie zmiany barwy ( $dE^*ab$ ) materiału w funkcji czasu starzenia. Ze względu na interesujące rezultaty powstało zgłoszenie patentowe dotyczące zastosowania wybranych fitozwiązków, jako barwnych indykatorów czasu starzenia w materiałach opakowaniowych (**P-421107**).

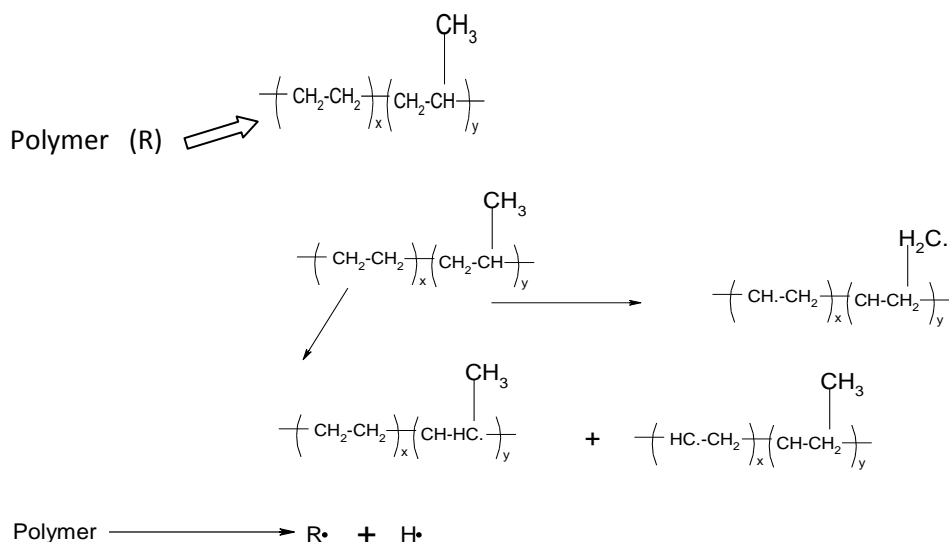
Analiza porównawcza widm FTIR pozwoliła jakościowo określić efektywność polifenolowej impregnacji wulkanizatów. Na podstawie obserwacji zmian pasma przy  $3650$  i  $1640\text{ cm}^{-1}$  określona została zawartość silimariny w polimerze ( $\sim 2\%$  i  $\sim 4\%$ ). Pomiar termogravimetryczny TG wykazały, że rozkład termiczny silimariny przebiega trój etapowo. Pierwszy pik związany był z desorpcją wody fizycznie związanej z powierzchnią flawonoidu. Pik, którego początek jest w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ , może być związany z transformacją uwodnionej cząsteczki do formy bezwodnej. W temperaturze  $240^\circ\text{C}$  (ubytek masy= $38,43\%$ ) występuje silnie egzotermiczna przemiana związana z początkiem procesów destrukcji usieciowanego wulkanizatu EPM.

Dodatek silimariny do wulkanizatu EPM spowodował przesunięcie przemiany związanej z rozkładem termicznym EPM z  $267^\circ\text{C}$  (ubytek masy  $62,24\%$ ) do temperatury  $280^\circ\text{C}$ . Drugi

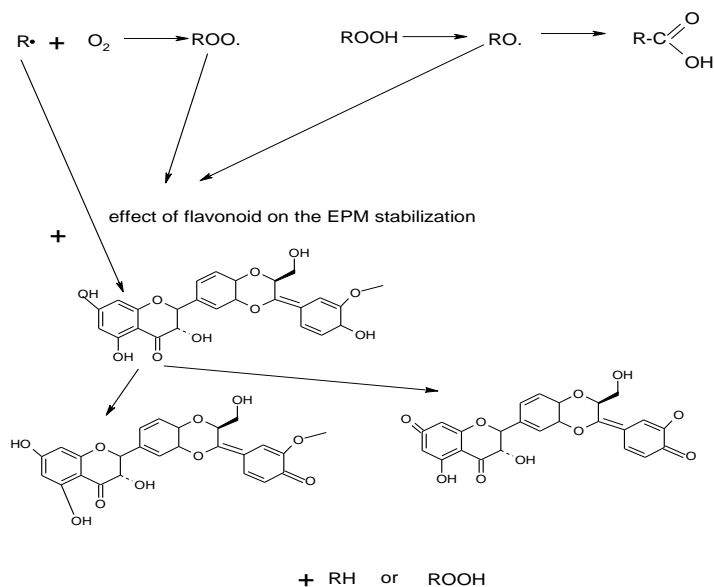
ubytek masy 13% dla EPM zanotowano przy 471 °C, a dla próbki z dodatkiem stabilizatora przy 474 °C.

Proces impregnacji był prowadzony celem chemicznej modyfikacji powierzchni funkcjonalizowanej substancjami naturalnymi. Silimarina impregnowana na powierzchni kopolimeru etylenowo-propylenowego znacząco zwiększyła odporność na starzenie tego materiału, w szczególności na fotoutlenianie i termoutlenianie. Aplikacja tego samego przeciwutleniacza w masie kopolimeru wpłynęła na dużo słabszy efekt stabilizacji EPM. Najprawdopodobniej przyczyną tego była lepsza dostępność substancji przeciwstarzeniowej do miejsc utleniania w elastomerze, czyli powierzchni będącej obszarem inicjacji starzenia. Z analizy krzywych DSC/OIT wynika, że silimarina znacznie ogranicza procesy termooksydacji inicjujące rozkład termiczny próbek EPM, ponieważ czas indukcji utleniania jest dłuższy o 4 minuty. Na podstawie analizy mechanizmu utleniania silimariny i informacji literaturowych opisano schemat stabilizacji kopolimeru etylenowo-propylenowego przy zastosowaniu badanego flawonoidu:

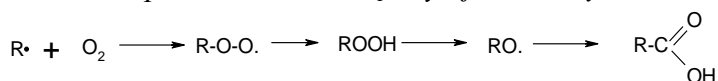
I. *Pierwszy etap utleniania polimeru to inicjacja powodowana najczęściej przez: tlen, temperaturę i promieniowanie wysokoenergetyczne:*



II. *Etap stabilizacji kopolimeru EPM przez silimarinę poprzez zmiatanie wolnych rodników: R• (alkilowych) lub ROO• (peroksyłowych):*



III. *Trzeci etap starzenia związany jest z wytworzeniem niestabilnych nadtlenków:*



Schemat 5. Schemat stabilizacji kopolimeru etylenowo-propylenowego przez silimarinę.

Pigmenty w roślinach są odpowiedzialne za nadanie im specyficznych kolorów np.: chlorofil, karetonoidy, flawonoidy oraz betalainy. Ale to właśnie flawonoidy pełnią ciekawą rolę nie tylko pigmentów i ko-pigmentów, lecz także są absorberami UV, zmiataczami wolnych rodników, jak również chronią rośliny przed atakiem mikro/makroorganizmów. Kolor flawonoidów jest zależny od ich struktury chemicznej, szczególnie obecnością grup hydroksylowych oraz metoksyłowych. W piśmiennictwie można znaleźć dokładniejsze informacje, na przykład liczne grupy OH przyczyniają się do koloru niebieskiego, natomiast obecność grupy  $-OCH_3$  może być odpowiedzialne za zabarwienie w kolorze czerwonym [74-76].

Dość ciekawą zależnością występującą w roślinach jest zmiana barwy w funkcji działania czasu i rodzaju czynników klimatycznych [77-79]. Na podstawie danych powyższych danych literaturowych dotyczących natury roślin postanowiono zaproponować naturalne przeciwutleniacze, w roli barwnych indykatorów czasu starzenia dla materiałów polimerowych. Celem potwierdzenia założonej tezy przeprowadzono szereg badań spektrofotometrycznych (UV-Vis) pozwalających na precyzyjne rejestrowanie zmiany barwy

(układ Cie-Lab) kompozytów elastomerowych w funkcji czasu działania czynnika utleniającego (UV, temperatura). Uzyskane efekty były zaskakująco pozytywne, ponieważ dodatek przeciwutleniacza pozwolił na kontrolowanie procesów starzenia kopolimeru etylenowo-propylenowego za pomocą zmiany barwy.

W pierwszej części rozprawy habilitacyjnej opisałam publikację **H7** dotyczącą zbadania właściwości przeciwutleniających  $\beta$ -karotenu, przy użyciu metod elektrochemicznych i spektroskopowych. Natomiast część tej publikacji dotyczyła zastosowania tego karotenoidu jako efektywnej substancji antyrodnikowej ale także naturalnego czerwonego barwnika w kopolimerze etylenowo-norbornenowym. Na podstawie wyznaczonych współczynników starzenia, będących różnicą iloczynu wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu po i przed starzeniem stwierdzono, że materiał z dodatkiem karotenoidu ma polepszoną odporność na działanie promieniowania UV oraz synergicznych efektów klimatycznych. Jednak jeszcze ciekawsze wyniki uzyskano w aspekcie barwienia polimeru. Kopolimer topas z dodatkiem  $\beta$ -karotenu charakteryzował się znacznymi zmianami barwy podczas fotoutleniania. Wykonano spektrofotometryczne pomiary barwy według układu Cie-Lab. Wyznaczono zmianę współczynników L, a, b oraz  $dE^*ab$  w funkcji czasu starzenia. Stwierdzono, że  $\beta$ -karoten może pełnić rolę barwnego i naturalnego indykatora czasu użytkowania materiału. Kolor karotenu jest wyjątkowo intensywny, a zmiany barwy materiału pod wpływem starzenia są widoczne „gołym okiem”. Dlatego dodatek takiego związku do polimerów może pozwolić na nadanie takim materiałom cech proekologicznych przyjaznych dla ludzi i środowiska, poza tym może wskazywać „czas życia” takich wyrobów.

Ostatni artykuł opisywany w przedłożonej pracy habilitacyjnej dotyczył właściwości termicznych, mechanicznych mieszanin epoksydowanego kauczuku naturalnego z polilaktydem wzmacnianych włóknami celulozy (**H13**).

Włókna celulozowe o długości  $\sim 8\mu\text{m}$  poddano modyfikacji mechanochemicznej przy użyciu silanolowych związków sprzęgających, (3-aminopropylotriethoksysilan, [3-(2-aminoetylamino)propylo] trimetoksysilan, tetraetoksysilan, winylotrimetoksysilan). Powierzchniową modyfikację włókien naturalnych prowadzono w młynku kulowym. Dodatek tak zmodyfikowanego napelnacza nie spowodował znacznej poprawy właściwości mechanicznych (TS, EB) mieszanin. Przyczyną tego była najprawdopodobniej słaba



orientacja i dyspersja włókien w mieszaninie poliestrowo-elastomerowej, co częściowo potwierdzają zdjęcia SEM. Na podstawie krzywych TG/DTG zaobserwowano polepszoną stabilność termiczną kompozytów ENR/PLA. Analiza widm FTIR (ATR) oraz NIR pozwoliła potwierdzić i opisać schemat reakcji grupy oksiranowej (ENR) z grupą aminową pochodzącą od silanu. Zbadano degradowalność otrzymanych materiałów kompozytowych, potwierdzając tym samym ich kontrolowaną i stopniową foto- oraz termodegradację.

---

**Poniżej przedstawiam podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych  
zawartych w jednotematycznym cyklu publikacji (H1-H13) przedłożonej  
rozprawy habilitacyjnej:**

---

- A)** Zaprojektowałam efektywne przeciwutleniacze pochodzenia roślinnego, wyjaśniłam nie tylko naturę ich działania w reakcjach z wolnymi rodnikami, ale zaproponowałam również mechanizm reakcji utleniania i redukcji. W prezentowanych mechanizmach opisałam wpływ liczby i położenia grup hydroksylowych w pierścieniach A, B i C na ich aktywność antyrodnikową, której efektem jest spowalnianie procesów utleniania.
- B)** Wyzaczyłam potencjały utleniania i redukcji flawonoidów oraz kwasów hydroksycynamonowych. Zbadałam zdolność polifenoli do redukcji i chelatowania jonów metali o zmiennej wartościowości odpowiedzialnych za katalizowanie reakcji utleniania.
- C)** Zaprojektowałam degradowalne mieszaniny poliestrowo- (PLA, PHA, PCL) elastomerowe (ENR) sieciowane proekologicznym zespołem sieciującym opartym o aminokwasy, oraz wzmacniane naturalnymi włóknami celulozy modyfikowanymi przy użyciu silanolowych związków sprzęgających.
- D)** Przeprowadziłam i opisałam selekcję doboru naturalnych przeciwutleniaczy do efektywnej stabilizacji elastomerów.

E) Opracowałam i opisałam zastosowanie barwnych naturalnych związków polifenolowych do indykacji czasu starzenia materiałów polimerowych. Zaproponowałam potencjalne zastosowanie otrzymanych kompozytów, głównie dla opakowań do żywności.

F) Przedstawione przeze mnie wyniki badań dotyczących zastosowania naturalnych substancji roślinnych poszerzyły wiedzę dotyczącą bardziej efektywnych i proekologicznych możliwości stabilizacji materiałów elastomerowych.

### Literatura:

- [1] Penczek S., Pretula J., Lewiński P. (2013) Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne. *Polimery* 11-12, 833—958.
- [2] Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J. (2009) Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych. *Polimery* 10, 609—694.
- [3] Czaja W., Krystynowicz A., Bielecki S., Brown R. M. (2006) Microbial cellulose the natural power to heal wounds. *Biomaterials* 27, 145-151.
- [4] Błędzki A. K., Urbaniak M., Jaskiewicz A., Feldmann M. (2014) Włókna celulozowe jako alternatywa dla włókien szklanych w kompozytach polimerowych. *Polimery* 59, 5, 372—382.
- [5] Bitinis N., Verdejo R., Cassagnanau P., Lopez-Manchado M.A. (2011) Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 823-831.
- [6] Bastioli C. (2005) „Handbook of Biodegradable Polymers”, Rapra Technology, Shawbury.
- [7] Fiedorowicz M., Kapusniak J., Karolczyk-Kostuch S., Khachatryan G., Kowalski S., Para A., Sikora M., Staroszczyk H., Szymonska J., Tomasik P. (2006) Wybrane nowe materiały z polisacharydów. *Polimery* 51, 517—523.
- [8] Gandini A. (2008) Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules* 41 (24), 9491—9504.
- [9] Williams Ch. K., Hillmyer M. A. (2008) Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. *Polymer Reviews* 48, 1-10.
- [10] Sharma V., Kundu P. P. (2006) Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science* 31, 983-1008
- [11] Sionkowska A. (2011) Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials. *Progress in Polymer Science* 36, 1254-1276.
- [12] Zakaria Z., Md. Saiful Islam, Hassan A., Haafiz M. K. M., Arjmandi R., Inuwa I. M., Hasan M. (2013) Mechanical Properties and Morphological Characterization of PLA/Chitosan/Epoxidized Natural Rubber Composites. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013, 7.

- [13] Hoidy W. H., Ahmad M. B., Jaffar Al-Mulla E. A., Nor Azowa Bt Ibrahim (2010) Preparation and Characterization of Polylactic Acid/Polycaprolactone Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Sciences*, 10, 97-106.
- [14] Wang Y., Chen K., Xu Ch., Chen Y. (2015) Super Toughened Biobased Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Thermoplastic Vulcanizates: Fabrication, Co-Continuous Phase Structure, Interfacial In-situ Compatibilization and Toughening Mechanism. *Journal of Physical Chemistry B* 119 (36), 12138–12146.
- [15] Akbari A., Jawaid M., Hassan A., Balakrishnan H. (2014) Epoxidized natural rubber toughened polylactic acid/talc composites: Mechanical, thermal, and morphological properties. *Journal of Composite Materials* 48 (7), 769-781.
- [16] Mishra J. K., Chang Y. W., Kim W. (2011) The effect of peroxide crosslinking on thermal, mechanical, and rheological properties of polycaprolactone/epoxidized natural rubber blends. *Polymer Bulletin* 66( 5), 673–681.
- [17] Pongtanayut K., Thongpin C. (2013) The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical Properties of PLA/NR and PLA/ENR Blends. *Energy Procedia* 34, 888-897.
- [18] Bhatt R., Shah D. Patel K.C., Trivedi U. (2008) PHA-rubber blends: Synthesis, characterization and biodegradation. *Bioresource Technology* 99(11), 4615-20.
- [19] Mohanty A. K., Parulekar Y. (2004) Methods of making nanocomposites and compositions of rubber toughened polyhydroxyalkanoates *US 7420011 B2*
- [20] Parulekar Y., Mohanty A. K. (2006) Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene. *Green Chemistry* 8, 206-213
- [21] Takayanagi M., Harima H., Iwata Y. (1983) Modeling of incompatible polymer blend systems. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 21(9), 749-755.
- [22] Takayanagi M., Harima H., Iwata Y. (1963) Viscoelastic Behavior of Polymer Blends and Its Comparison with Model Experiments. *Journal of the Society of Materials Science* 116, 389-394
- [23] Wu W., Zeng X., Li H., Lai X., Xie H. (2015) Synthesis and antioxidative properties in natural rubber of novel macromolecular hindered phenol antioxidants containing. *Polymer Degradation and Stability* 111, 232-238
- [24] Maringer L., Roiser L., Wallner G., Nitsche D., Buchberger W. (2016) The role of quinoid derivatives in the UV-initiated synergistic interaction mechanism of HALS and phenolic antioxidants *Polymer Degradation and Stability* 131, 91-97
- [25] Li B., Wang Z.W., Lin Q. B., . Hu Ch.Y, Su Q. Z., Wu Y. M. (2015) Determination of Polymer Additives-Antioxidants, Ultraviolet Stabilizers, Plasticizers and Photoinitiators in Plastic Food Package by Accelerated Solvent Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography Science* 53 (6), 1026-1035.
- [26] Laycock B., Nikolić M., Colwell J. M., Gauthier E., Halley P., Bottle S., George G. (2017) Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, In press
- [27] Simeonov B. D. (2006) Synthesis of novel bifunctional polymer stabilizers – A combination of HALS and UV absorber. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 180, 1-2, 205-212.
- [28] Allen N. S. (1983) Photostabilising action of ortho-hydroxy aromatic compounds: A critical review. *Polymer Photochemistry* 3, 167–187.

- [29] Perez Amaro L., Cicogna F., Passaglia E., Morici E., Coiai S. (2016) Thermo-oxidative stabilization of poly(lactic acid) with antioxidant intercalated layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability* 133, 92-100.
- [30] Rizzolo A., Bianchi G., Povolò M. (2016) Volatile compound composition and antioxidant activity of cooked ham slices packed in propolis-based active packaging. *Food Packag Shelf Life* 8: 41–49.
- [31] Sributr A., Yamsaengsung W., Wimolmala E., et al. (2015) Effects of solution and solid forms of 2-hydroxypropyl-3-piperazinyl-quinoline carboxylic acid methacrylate on antibacterial, physical and mechanical properties of polypropylene sheeting. *Journal of Plastic Film & Sheet* 31, 248–268.
- [32] Cain T, Marely JF. (1947) *Journal of Rubber Research* 16, 258.
- [33] Samper M. D., Fages E., Fenollar O., Boronat T., Balart R. (2013) The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* 129, 1707–1716.
- [34] Castro López Mdel M., López de Dicastillo C., López Vilariño J. M., González Rodríguez M.V. (2013) Improving the capacity of polypropylene to be used in antioxidant active films: incorporation of plasticizer and natural antioxidants. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 4;61(35), 8462-70
- [35] Morici E., Arrigo R., Tzankova Dintcheva N. (2014) Quercetin as natural stabilizing agent for biopolymer. *AIP Conference Preceding*. 1599, 314
- [36] Kirschweg B., Tátraaljai D., Földes E., Pukánszky B. (2015) Efficiency of curcumin, a natural antioxidant, in the processing stabilization of PE: Concentration effects. *Polymer Degradation and Stability* 118, 17-23.
- [36] Zhang S., Zhao H. (2014) Study on Flavonoid Migration From Active Low-Density Polyethylene Film Into Aqueous Food Simulants. *Food Chemistry* 157, 45-50.
- [37] Dopico-García, M. S., Castro-López, M. M., López-Vilariño, J. M., González-Rodríguez, M. V., Valentão, P., Andrade, P. B., García-Garabal, S. and Abad, M. J. (2011) Natural Extracts as Potential Source of Antioxidants to Stabilize Polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science* 119(6), 3553 – 3559.
- [38] Doudin K., Al-Malaika S., Sheena H. H., Tverezovskiy V., Fowler P. (2016) New genre of antioxidants from renewable natural resources: Synthesis and characterisation of rosemary plant-derived. *Polymer Degradation and Stability* 130, 126–134.
- [39] Tátraaljai D., Major L., Földes E., Pukánszky B. (2014) Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of  $\beta$ -carotene. *Polymer Degradation and Stability* 102, 33.
- [39] Lopez-Rubio A., Lagaron J. M. (2010) Improvement of uv stability and mechanical properties of biopolyesters through the addition of  $\beta$ -carotene. *Polymer Degradation and Stability* 95, 2162–2168.
- [40] Uyama H. (2007) Artificial polymeric flavonoids: synthesis and applications. *Macromolecular Bioscience* 10, 7(4):410-22.
- [41] España J. M., Fages E., Moriana R., Boronat T., Balart R. (2012) Antioxidant and antibacterial effects of natural phenolic compounds on green composite materials. *Polymer Composites* 33, 1288–1294.
- [42] Cirilo G., Iemma Hiroshi Uyama F., Y. J. Kim (2012) Synthesis and Applications of Polymeric Flavonoids, Department of Pharmaceutical Sciences, University of Calabria, Italy.

- [43] Nerin C., Tovar L., Djenane D., Camo J., Salafranca J. (2006) Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 4;54(20), 7840-6.
- [44] Bridson J. H., Kaur J., Zhang Z., Donaldson L., Fernyhough A. (2015) Polymeric flavonoids processed with co-polymers as UV and thermal stabilisers for polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability* 122, 18–24.
- [45] Doudin K., Al-Malaika S., Sheena H.H., Tverezovskiy V., Fowler P. (2016) New genre of antioxidants from renewable natural resources: Synthesis and characterisation of rosemary plant-derived antioxidants and their performance in polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 130, 126-134.
- [46] Mascheroni E., Guillard V., Nalin F., Mora L., Piergiovanni L. (2010) Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films. *Journal of Food Engineering* 98, 294–301.
- [47] Sanchez-Silva A., Costa D., Albuquerque T.G., Buonocore G.G., Ramos F., Conceição-Catillho M., Machado A.V., Costa H.S. (2014) Trends in the use of natural antioxidants in active food packaging: A review. *Food Additives & Contaminants* 31, 374–395.
- [48] Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P., Catalá R., Gavara R. (2014) Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 35, 42–51.
- [49] Iñiguez-Franco F., Soto-Valdez H., Peralta E., Ayala-Zavala J.F., Auras R., Gamez-Meza N. (2012) Antioxidant activity and diffusion of catechin and epicatechin from antioxidant active films made of Poly(L-lactic acid). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 6515–6523.
- [50] Cruz-Zúñiga J.M., Soto-Valdez H., Peralta E., Mendoza-Wilson A. M., Robles-Burgueño M.R., Auras R., Gámez-Meza N. (2016) Development of an antioxidant biomaterial by promoting the deglycosylation of rutin to isoquercetin and quercetin. *Food Chemistry* 204, 420-6.
- [51] Al-Malaika S., Riasat S., Lewucha C. (2017) Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, in press.
- [52] López-de-Dicastillo C., Alonso J. M., Catalá R., Gavara R., Hernández-Muñoz P. (2010) Improving the Antioxidant Protection of Packaged Food by Incorporating Natural Flavonoids into Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) Films. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 58 (20), 10958–10964
- [53] Iñiguez-Franco F., Soto-Valdez H., Peralta E., Ayala-Zavala J. F., Auras R., Gámez-Meza N. (2012) Antioxidant Activity and Diffusion of Catechin and Epicatechin from Antioxidant Active Films Made of Poly(l-lactic acid). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (26), 6515-6523
- [54] Stefani R., Vinhal G. L. R. R. B., Vinicius do Nascimento D., Cristina Silva Pereira M., Becker Pertuzatti P., da Silva Chaves K. (2016) edyt. Hosseini, Majid, Makhlof, Abdel Salam Hamdy rozdział: Smart Biopolymers in Food Industry w Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings, 253-269, Springer.
- [55] Marcos B., Sárraga C., Castellari M., Kappen F., Schennink G., Arnau J. (2014) Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing  $\alpha$ -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life* 1, 140-150
- [56] Sanches-Silva A., Costa D., Albuquerque T. G., Buonocore G. G., Ramos F., Castilho M. C., Machado A. V., Costa H. S. (2014) Trends in the use of natural antioxidants in active food packaging: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A* 31, 374-395

- [57] Cirillo G., Vittorio O., Hampel S., Iemma F., Parchi P., Cecchini M., Puoci F., Picci N. (2013) Quercetin nanocomposite as novel anticancer therapeutic: Improved efficiency and reduced toxicity. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 49(3), 359-65.
- [58] López-de-Dicastillo C., Pezo D., Nerín C., López-Carballo G., Catalá R., Gavara R., Hernández-Muñoz P. (2012) Reducing Oxidation of Foods Through Antioxidant Active Packaging Based on Ethyl Vinyl Alcohol and Natural Flavonoids. *Packaging Technology and Science* 25, 457-466.
- [59] Olejar K. J., Ray S., Kilmartin P. A. (2016) Enhanced antioxidant activity of polyolefin films integrated with grape tannins. *Journal of Science Food Agriculture* 96(8), 2825-31.
- [60] Frydrych A., Florjańczyk Z., Charazińska M., Kąkol M. (2016) Biodegradable polyesters based on star-shaped lactic acid oligomers. *Polymer Degradation and Stability* 132, 202-212.
- [60] Cybul M., Nowak R. (2008) Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Karta Polonica* 54,69-78.
- [61] Grajek W. (2007) *Przeciwutleniacze w żywności*. Warszawa.
- [62] Floegel A., Kim D. O., Chung S.J., Koo S. I., Chun O. K. (2011) Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *Journal of Food Composition and Analysis* 24, 1043–1048.
- [63] Amaya R., Rodriguez-Amaya D. B. (2010) Quantitative analysis, in vitro assessment of bioavailability and antioxidant activity of food carotenoids—A review. *Journal of Food Composition and Analysis* 23, 726–740.
- [64] Teixeira J., Gaspar A., Garrido E.M., Garrido J., Borges F. (2013) Hydroxycinnamic acid antioxidants: an electrochemical overview. *BioMed Research International* 2013, 1-11.
- [65] Rice-Evans C. A., Miller N. J., Paganga G. (1996) Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine* 20, 933–956, 1996.
- [66] Razzaghi-Asl N., Garrido J., Khazraei H., Borges F., Firuzi O. (2013) Antioxidant properties of hydroxycinnamic acids: a review of structure- activity relationships. *Current Medicinal Chemistry* 20(36), 4436-50.
- [67] Timbola, A. K., Souza, C. D., Soldi, C., Pizzolatti, M. G., & Spinelli, A. (2007) Electro-oxidation of rutin in the presence of *p*-toluenesulfinic acid. *Journal of Applied Electrochemistry* 37, 617–624.
- [68] Cosio, M. S., Buratti, S., Mannino, S., & Benedetti, S. (2006) Use of an electrochemical method to evaluate the antioxidant activity of herb extracts from the Labiatae family. *Food Chemistry*, 97, 725-731.
- [69] Craft, B. D., Kerrihard, A. L., Amarowicz, R. and Pegg, R. B. (2012) Phenol-Based Antioxidants and the *In Vitro* Methods Used for Their Assessment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 11: 148–173.
- [70] Rabeta M. S., Nur Faraniza R. (2013) Total phenolic content and ferric reducing antioxidant power of the leaves and fruits of *Garcinia atrovirdis* And *Cynometra cauliflora*. *International Food Research Journal* 20(4), 1691-1696.
- [71] Nghia, P. T., Siripitakchai, N., Klinklai, W., Saito, T., Yamamoto, Y. and Kawahara, S. (2008) Compatibility of Liquid J. G. L. Cosmeet al. 219 Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group (LEDPNR)/Poly(L-lactide) Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 393-399.

- [72] Kaavessina M, Ali I, Elleithy R, Al-Zahrani S. (2012) Crystallization Behavior of Poly(lactic acid)/Elastomer Blends. *Journal of Polymer Research*, 19, 9818-9830.
- [73] Cosme J. G. L., Silva V. M., Nunes R. R. C., Picciani P. H. S. (2016) Development of Biobased Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends Processed by Electrospinning: Morphological, Structural and Thermal Properties. *Materials Sciences and Applications* 7, 210-219.
- [74] Winkel-Shirley B. (2001) Flavonoid biosynthesis. a colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology. *Plant Physiology* 126, 485–493.
- [75] Grotewold E. (2005) Plant metabolic diversity: a regulatory perspective. *Trends in Plant Science* 10, 57–62.
- [76] Grotewold E., Chamberlin M., Snook M., Siame B., Butler L., Swenson J., Maddock S., Clair G. S., Bowen B. (1998) Engineering secondary metabolism in maize cells by ectopic expression of transcription factors. *Plant Cell* 10, 721–740.
- [77] Grotewold E., Davis K. (2008) Trafficking and sequestration of anthocyanins. *Natural Product Communication* 3, 1251–1258.
- [78] Davis D.R., Epp M.D., Riordan. H.D. (2004) Changes in USDA food composition data for 43 garden crops, 1950 to 1999. *The Journal of the American College of Nutrition* 23:669–682.
- [79] E. Młodzińska (2009) Survey of plant pigments: molecular and environmental determinants of plant colors. *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica* 51/1, 7–16.

---

## Osiągnięcia dydaktyczne i w zakresie popularyzacji nauki i sztuki:

---

Podczas mojej pracy na stanowisku asystenta, a później adiunkta (naukowo-dydaktycznego) w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego PŁ (lata 2012-2017) prowadziłam/prowadzę zajęcia dla studentów (średnio 350 godzin/rocznie) (wykłady laboratoria, seminaria) na kierunkach: Technologia Chemiczna, Nanotechnologia, Ochrona Środowiska, Chemia, Chemia Budowlana, Inżynieria materiałowa, Polimerowe materiały inżynierskie.

- **Prowadziłam następujące wykłady:**

1. Technologie otrzymywania nanomateriałów (nanotechnologia, II stopień, 30 h/rocznie, Wydział Chemiczny)-*kierownik przedmiotu Anna Masek*
2. Współczesne technologie chemiczne (technologia chemiczna II stopień, Wydział Chemiczny, 10h /rocznie)
3. Proekologiczne materiały budowlane –wykład i seminarium (chemia budowlana, II stopień 30h/rocznie, Wydział Chemiczny) - *kierownik przedmiotu Anna Masek*
4. Nanomateriały i nanotechnologie polimerowe (nanotechnologia I stopień, 30h/rocznie, Wydział Chemiczny) -*kierownik przedmiotu Anna Masek*
5. Technologie wytwarzania (Inżynieria Kosmiczna, Wydział Mechaniczny, I stopień (15h/rok))

- **Byłam odpowiedzialna za opracowanie oraz przygotowanie i prowadzenie następujących ćwiczeń laboratoryjnych:**

1. Gospodarka odpadami (Zarządzanie i Inżynieria Produkcji OiZ, II stopień, studia stacjonarne i niestacjonarne)- ćwiczenie laboratoryjne „Degradacja polimerów”
2. Nanomateriały polimerowe (nanotechnologia I stopień, Wydział Chemiczny) ćwiczenie laboratoryjne „Starzenie polimerów”



3. Materiały polimerowe (chemia I stopień, Wydział Chemiczny) - ćwiczenie laboratoryjne „Identyfikacja polimerów”
4. Technologia polimerów (technologia chemiczna I stopień, Wydział Chemiczny)- ćwiczenie laboratoryjne „Identyfikacja polimerów”
5. Technologia syntezy polimerów (nanotechnologia I stopień, Wydział Chemiczny) ćwiczenie laboratoryjne „Recykling polimerów”
6. Metody badań nanomateriałów inżynierskich (Polimerowe materiały inżynierskie I stopień, Wydział Chemiczny) ćwiczenie laboratoryjne „Modyfikacja mechanochemiczna celulozy”, „Chemiluminescencja”)
7. Techniki i technologie przetwórstwa (PMI, I stopień, Wydział Chemiczny) ćwiczenie laboratoryjne „Wyznaczanie temperatury mięknięcia tworzyw według metody Vicat`a”
8. Projektowanie wyrobów z materiałów polimerowych (Nanotechnologia I stopień, 45h / rocznie, Wydział Chemiczny)-projekt technologiczny
9. Właściwości materiałów polimerowych (Technologia chemiczna, II stopień, Wydział Chemiczny)- ćwiczenie laboratoryjne „Właściwości materiałów biodegradowalnych i kompozytowych”
10. Analiza Instrumentalna II (Ochrona Środowiska II stopień, Wydział Chemiczny)- ćwiczenie „ Analiza FTIR i chemiluminescencja”
11. Technologie materiałów polimerowych (CIMPS materiały specjalnego przeznaczenia) ćwiczenie laboratoryjne „Identyfikacja polimerów”
12. Zielona chemia (Chemia i technologia chemiczna, Wydział Chemiczny) ćwiczenie laboratoryjne – „Materiały polimerowe stosowane jako superabsorbery”

### **Opieka naukowa nad studentami:**

Od roku 2007 sprawowałam opiekę nad pracami inżynierskimi, magisterskimi:

- Od 2007 roku byłam opiekunem/promotorem 98 prac magisterskich i inżynierskich na (przed doktoratem: 43 prac magisterskich i inżynierskich; **po doktoracie 55 prac magisterskich i inżynierskich**) kierunkach Technologia Chemiczna, Nanotechnologia,

Chemia, Chemia Budowlana, Ochrona Środowiska, Towaroznawstwo. Jestem promotorem trzech prac inżynierskich wykonywanych we współpracy z firmą Corning (Nowe stabilizatory dla powłok światłowodowych) oraz Cemex (Starzenie klimatyczne modyfikowanego powierzchniowo betonu) i Bauchimie (Uniwersalność domieszek PCE, czynniki/składniki odpowiedzialne za kompatybilność domieszki z różnego rodzaju cementu).

- Byłam także recenzentem 15 prac inżynierskich (Chemia, Technologia Chemiczna, Nanotechnologia)
- Od roku 2016 jestem opiekunem Studenckiego Koła Naukowego „Polimer”

#### **Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze opiekuna naukowego lub promotora pomocniczego:**

- Od 2014 roku jestem promotorem pomocniczym 3 prac doktorskich (mgr inż. Karolina Diakowska, mgr inż. Małgorzata Latos, mgr inż. Ewelina Niedzielska), prowadzonych na Wydziale Chemicznym PŁ.

#### **Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych:**

Zrecenzowałam 30 manuskryptów w czasopismach z listy filadelfijskiej:

Food Chemistry (6 recenzji, 2011-2017), Journal of Food and Drug Analysis RSC Advances (1 recenzja, 2016), Journal of Elastomers and Plastics (1 recenzja, 2017), Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology (1 recenzja 2016), Artificial Cells (1 recenzja reviews) Nanomedicine and Biotechnology (1 recenzja 2016), Tetrahedron letters (10 recenzji, 2012-2014), Materials Chemistry and Physics (3 recenzje, 2015-2016), Phytochemical Analysis( 1 recenzja, 2016), Electrochimica Acta (1 recenzja, 2015), Food Analytical Methods (1 recenzja, 2015), International Journal of Food Science and Technology (1 recenzja, 2016), International Journal of Electrochemical Science (1 recenzja, 2017), Journal of Molecular Modeling (2 recenzje, 2017).

**Lista moich wszystkich opublikowanych prac naukowych znajduje się w załączniku numer 4 (w wykazie publikowanych prac naukowych oraz informacjach o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki).**