

Dr Magdalena Rogulska
Zakład Chemii Polimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Załącznik 3a
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT
w języku polskim

Lublin, 2019

Autoreferat

- 1) Imię i nazwisko: **Magdalena Rogulska**
- 2) Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1995 – uzyskanie dyplomu licencjata chemii, specjalność: chemia z fizyką.

Praca licencjacka pt. *Badania nad wydzielaniem mikroilości jonów palladu(II) i miedzi(II) na jonitach selektywnych z układów chlorkowych* wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin).

1997 – uzyskanie dyplomu magistra chemii, specjalność: chemia analityczna.

Praca magisterska pt. *Badania nad ekstrakcyjnym wydzielaniem mikroilości palladu(II) z układów chlorkowych za pomocą Cyanexu 471X* wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin).

2005 – uzyskanie stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii.

Praca doktorska pt. *Synteza, struktura i właściwości nowych niesegmentowych i segmentowych poliuretanów pochodnych difenyletanu* zrealizowana pod kierunkiem dr hab. Wawrzyńca Podkościelnego prof. nadzw. UMCS, w ramach grantu promotorskiego KBN nr 4T 09B 109 23 (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin).

2008 – ukończenie dwusemestralnych studiów podyplomowych w zakresie *Rachunkowości i finansów* (Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Nauk Społecznych, Lublin).

2010 – ukończenie dwusemestralnych studiów podyplomowych w zakresie *Zarządzania projektami badawczymi i pracami rozwojowymi* (Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie oraz Polska Fundacja Ośrodków Wspomagania Rozwoju Gospodarczego OIC Poland, Lublin).

- 3) Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

01.10.2007 – nadal – Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (adiunkt: 01.10.2007 – 31.03.2018, asystent: od 01.04.2018).

01.10.1997 – 30.09.2007 – Zakład Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (asystent: 01.10.1997 – 30.09.2005, adiunkt: 01.10.2005 – 30.09.2007).

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

- A) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Nowe poliuretany termoplastyczne z atomami siarki – synteza i charakterystyka

- B) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa).

H 1. Anna Kultys[✉], **Magdalena Rogulska**[✉], Stanisław Pikus, Krzysztof Skrzypiec
The synthesis and characterization of new thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic–aromatic chain extenders
European Polymer Journal, 45 (9), 2629-2643 (2009)
IF₂₀₀₉ = 2,310

H 2. Anna Kultys[✉], **Magdalena Rogulska**[✉], Stanisław Pikus
New thermoplastic segmented polyurethanes with hard segments derived from MDI and methylenebis(1,4-phenylenemethylenethio)]dialcanols
Journal of Applied Polymer Science, 123 (1), 331-346 (2012)
IF₂₀₁₂ = 1,395

H 3. Anna Kultys, **Magdalena Rogulska**[✉], Halina Głuchowska
The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender
Polymer International, 60 (4), 652-659 (2011)
IF₂₀₁₁ = 1,902

H 4. Anna Kultys[✉], **Magdalena Rogulska**
New thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers
Polish Journal of Chemical Technology, 13 (1), 23-30 (2011)
IF₂₀₁₁ = 0,337

H 5. **Magdalena Rogulska**[✉], Andrzej Puszka, Anna Malm, Renata Łoś
Nowe termoplastyczne elastomery poliuretanowe z polieterowym segmentem giętkim
Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości.
Praca zbiorowa pod red. Z. Hubickiego, Wydawnictwo UMCS, Lublin, ISBN 978-83-945225-4-4, 130-133 (2018)

H 6. **Magdalena Rogulska**[✉], Anna Kultys, Jacek Lubczak
New thermoplastic polyurethane elastomers based on aliphatic-aromatic chain extenders with different content of sulfur atoms
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 121 (1), 397-410 (2015)
IF₂₀₁₅ = 1,781

H 7. **Magdalena Rogulska**[✉], Anna Kultys, Andrzej Puszka
New thermoplastic poly(carbonate-urethane)s based on chain extenders with sulfur atoms
Chemical Papers, 71 (7), 1195-1204 (2017)
IF₂₀₁₇ = 0,963

H 8. Magdalena Rogulska

Transparent sulfur-containing thermoplastic polyurethanes with polyether and polycarbonate soft segments

Polymer Bulletin, 75 (3), 1211-1235 (2018)

IF₂₀₁₇ = 1,589

H 9. Magdalena Rogulska, Anna Kultys

Aliphatic polycarbonate-based thermoplastic polyurethane elastomers containing diphenyl sulfide units

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 126 (1), 225-243 (2016)

IF₂₀₁₆ = 1,953

H 10. Magdalena Rogulska, Anna Kultys, Stanisław Pikus

The effect of chain extender structure on the properties of new thermoplastic poly(carbonate-urethane)s derived from MDI

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127 (3), 2325-2339 (2017)

IF₂₀₁₇ = 2,209

H 11. Magdalena Rogulska

Polycarbonate-based thermoplastic polyurethane elastomers modified by DMPA

Polymer Bulletin (2018)

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-018-2632-3>

IF₂₀₁₇ = 1,589

H 12. Anna Kultys, **Magdalena Rogulska**, Stanisław Pikus

The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(thiourethane-urethane)s

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 46 (5), 1770-1782 (2008)

IF₂₀₀₈ = 3,821

H 13. Magdalena Rogulska, Anna Kultys, Elżbieta Olszewska

New thermoplastic poly(thiourethane-urethane) elastomers based on hexane-1,6-diyl diisocyanate (HDI)

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 114 (2), 903-916 (2013)

IF₂₀₁₃ = 2,206

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

Przedstawione opracowanie nie zawiera pełnego omówienia wszystkich uzyskanych wyników, lecz stanowi ich zwięzłą charakterystykę. W celu zachowania przejrzystości tekstu w tabeli 1 został zamieszczony wykaz stosowanych akronimów.

Tabela 1. Wykaz stosowanych w tekście akronimów

Akronim	Objaśnienie
AFM	mikroskopia sił atomowych
BD	butano-1,4-diol
BT	ditiol zawierający ugrupowanie benzofenonu, tj. bis[4-(sulfanylometylo)-fenylo]metanon
DBTDL	dilaurynian dibutylocyny(IV)
DMPA	kwask 3-hydroksy-2-(hydroksymetylo)-2-metylopropanowy
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
E	2,2'-[metanodiylobis(benzeno-1,4-diylometanodiylosulfanodiylo)]dietanol, 2,2'-[metylenobis(1,4-fenylenometylenotio)]dietanol
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
H	6,6'-[metanodiylobis(benzeno-1,4-diylometanodiylosulfanodiylo)]diheksan-1-ol, 6,6'-[metylenobis(1,4-fenylenometylenotio)]diheksan-1-ol
H ₁₂ MDI	1,1'-metylenobis(4-izocyjanianocykloheksan)
HDI	1,6-diizocjanianoheksan, diizocyjanian heksano-1,6-dyilu, diizocyjanian heksametylenu
MDI	1,1'-metylenobis(4-izocyjanianobenzen), diizocyjanian 4,4'-difenylometanu
DT	ditiol zawierający ugrupowanie difenylometanu, tj. (metylenodi-1,4-fenyleno)dimetanotiol
OSOE	2,2'-[sulfanodiylobis(benzeno-1,4-diylooksy)]dietanol
P	3,3'-[metanodiylobis(benzeno-1,4-diylometanodiylosulfanodiylo)]dipropan-1-ol, 3,3'-[metylenobis(1,4-fenylenometylenotio)]dipropan-1-ol
PCL	poli(ε-kaprolaktono)diol
PTMO	poli(oksytetrametyleno)diol
PWD	poliwęglanodiol
PWH	poli(węglano-heksametyleno)diol
PWHE	poli(węglano-heksametyleno-etyleno)diol
RPUR	poliuretan regularny
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
SOSE	2,2'-[oksybis(benzeno-1,4-diylosulfanodiylo)]dietanol
SPUR	poliuretan segmentowy
SSSE	2,2'-[sulfanodiylobis(benzeno-1,4-diylosulfanodiylo)]dietanol
TG	termograwimetria
T _g	temperatura odszklenia
TG-FTIR	termograwimetria połączona ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera
TPU	termoplastyczny elastomer poliuretanowy
UV-VIS	spektroskopia w ultrafiolecie i świetle widzialnym
XRD	dyfrakcja rentgenowska
$\overline{M}_n$	średnia liczbowa masa molowa

Pierwszymi poliuretanami termoplastycznymi wprowadzonymi na rynek w latach czterdziestych ubiegłego stulecia były polimery regularne o budowie liniowej, otrzymywane w reakcji poliaddycji równomolowych ilości diizocyjanianów i dioli alifatycznych. Tego typu poliuretany, o właściwościach zbliżonych do wytwarzanych masowo poliamidów, mają jednak ograniczone zastosowanie ze względu na większe koszty produkcji [1, 2].

Dużo większe znaczenie przemysłowe pozyskały termoplastyczne elastomery poliuretanowe (TPU), które pojawiły się po raz pierwszy w handlu dwadzieścia lat później [2, 3]. Obecnie stosuje się je m.in. w medycynie (protezy naczyń krwionośnych i stawów, elementy sztucznego serca, membrany do dializ, pompy infuzyjne), przemyśle samochodowym (poduszki powietrzne, systemy hamulcowe ABS), maszynowym (tuleje, sprzęgła), elektrotechnicznym (opony giętkich kabli), tekstylnym i obuwniczym (podeszwy butów, folie na pokrycie dzianin) [2, 4-9].

W stanie stałym przejawiają one właściwości typowe dla elastomerów, natomiast w podwyższonej temperaturze uplastyczniają się i można je przetwarzać metodami stosowanymi dla tworzyw termoplastycznych [3, 4, 10]. Możliwość powtórnego przerobu stała się jednym z powodów powszechności ich stosowania. Kolejne powody to ich wyjątkowe właściwości łączące dużą wytrzymałość na rozciąganie z dużą odpornością na obciążenia dynamiczne oraz duży moduł sprężystości z dużym wydłużeniem przy zerwaniu, a także duża odporność na zmęczenie, małe zużycie ściernie, bardzo dobra odporność na działanie czynników atmosferycznych, olejów, smarów mineralnych i tłuszczów [1, 11, 12].

TPU należą do kopolimerów multiblokowych, zwanych również segmentowymi, których makrocząsteczki składają się z rozmieszczonych naprzemiennie segmentów sztywnych, tworzonych przez diizocyjanian i krótki łańcuch przedłużacza (najczęściej diolu), oraz segmentów giętkich, które stanowią łańcuchy polimerodiolu. Segmenty sztywne nadają TPU wytrzymałość mechaniczną i termiczną oraz duży moduł sprężystości, natomiast segmenty giętkie odpowiadają za ich elastyczność, miękkość, odporność w niskiej temperaturze oraz wydłużenie przy zerwaniu. Segmenty te, różniąc się właściwościami fizycznymi i chemicznymi, nie mieszają się zwykle jednorodnie ze sobą, lecz rozdzielają się tworząc układ mikrodwufazowy, składający się z domen segmentów sztywnych tworzących fazę twardą i domen segmentów giętkich stanowiących fazę miękką [4, 6, 11].

Konwencjonalne TPU otrzymuje się przy użyciu diizocyjanianów zarówno aromatycznych (głównie 1,1'-metylenobis(4-izocyjanianobenzenu) (MDI)) jak i cykloalifatycznych i alifatycznych (m.in. 1,1'-metylenobis(4-izocyjanianocykloheksanu) (H_{12} MDI) i 1,6-diizocyanianoheksanu (HDI)), alifatycznych dioli jako przedłużaczy łańcuchów oraz poliestrodioli, polieterodioli i poliwęglanodioli o masie molowej w zakresie 1000-3000 g/mol [6, 10, 13].

Wybór odpowiednich reagentów ma kluczowe znaczenie w uzyskaniu TPU o właściwościach pożądanых w konkretnych zastosowaniach.

Z diizocyjanianów aromatycznych otrzymuje się polimery o dużej wytrzymałości na rozciąganie i dużym module sprężystości. Niestety, polimery te pod wpływem światła i ciepła mają tendencję do żółknięcia, wskutek tworzenia się ugrupowań chinonoimidowych, co ogranicza ich wykorzystanie w zastosowaniach zewnętrznych. Z kolei, diizocyjaniany alifatyczne i cykloalifatyczne umożliwiają uzyskanie materiałów odpornych zarówno na światło jak i ciepło, charakteryzujących się poza tym większym stopniem separacji mikrofazowej i lepszą odpornością na degradację hydrolityczną, często kosztem pogorszenia właściwości mechanicznych [4, 10, 14-17].

Poliestrodiole dają na ogół TPU o większej wytrzymałości, twardsze i mniej rozciągliwe niż polieterodiele, które ponadto są bardziej odporne na działanie promieni ultrafioletowych oraz utlenianie. Natomiast z polieterodioli syntezowane są polimery wykazujące lepsze właściwości niskotemperaturowe i większą odporność na hydrolizę [3, 10, 13, 18, 19]. Zwiększoną odporność oksydacyjną i hydrolityczną ujawniają TPU zawierające poliwęglanowe segmenty giętkie [20-25]. Polimery te, charakteryzujące się także bardzo dobrą wytrzymałością na rozciąganie, doskonałą biogodnością i biostabilnością, są preferowane jako materiały do długotrwałej implantacji [13, 18-20, 26, 27].

Spośród dioli alifatycznych wykorzystywanych w syntezie TPU jako przedłużacze łańcuchów najczęściej wybierany jest butano-1,4-diol (BD), który zapewnia najlepszą wytrzymałość na rozciąganie [11]. Z kolei, stosując „objętościowe” diole alifatyczno-aromatyczne i aromatyczne, np. 2,2'-(benzeno-1,4-diolodiodksy)dietanol, otrzymuje się materiały o większej twardości i większym module sprężystości niż z konwencjonalnych alifatycznych dioli [11, 12, 28]. Poza tym, używa się ich do wytwarzania polimerów o zwiększonej stabilności termicznej (np. bisfenol A i bisfenol S [29], benzeno-1,3-diol i jego pochodne [30]) lub o właściwościach ciekłokrystalicznych (np. pochodne bifenyłu,

azoksybenzenu i azobenzenu [31-33]). Dzięki wprowadzeniu atomów bromu do struktury bisfenoli możliwe było ponadto uzyskanie produktów o obniżonej palności [29].

W obrębie moich zainteresowań znalazły się termoplastyczne poliuretany, a zwłaszcza TPU, zawierające w swojej strukturze atomy siarki, które były wprowadzane do łańcucha polimeru za pomocą alifatyczno-aromatycznych dioli zawierających wiązania sulfidowe lub ditioli. Z doniesień literaturowych wynikało, że obecność siarki może wpłynąć na polepszenie niektórych ich właściwości, takich jak: adhezja do metali, odporność chemiczna, radiacyjna i drobnoustrojowa czy współczynnik załamania światła, stąd wydało się interesujące zajęcie się tą tematyką [34, 35]. Wpisuje się ona w nurt szerszych badań realizowanych w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej, a kontynuowanych w Zakładzie Chemii Polimerów Wydziału Chemii UMCS, które dotyczą syntezy i charakterystyki różnych klas polimerów siarkowych, m.in. politioestrów [36-40], polisulfidów [41] i polisulfonów [42, 43].

Celem podjętych przeze mnie badań przedstawionych w publikacjach z cyklu habilitacyjnego było rozwinięcie ww. tematyki, zapoczątkowanej przez dr hab. Wawrzyńca Podkościelnego prof. UMCS i dr hab. Annę Kultys. Pierwsze prace z tego zakresu dotyczyły głównie poliuretanów regularnych (RPUR) i TPU syntezowanych bez użycia przedłużaczy łańcuchów, z poli(sulfidoestro)dioli i różnych diizocyjanianów [44-53]. Na tamten moment ukazały się jedynie cztery publikacje, jednej z nich jestem współautorem, poświęcone typowym TPU, otrzymanym z zastosowaniem alifatyczno-aromatycznych dioli z wiązaniami sulfidowymi jako przedłużaczy łańcuchów, pochodnych benzofenonu, eteru difenyłu i difenylometanu [50-53]. Syntezy tych dioli zostały przeprowadzone według opracowanych w zakładzie procedur.

W swoich badaniach poszerzyłam zakres stosowanych niekonwencjonalnych przedłużaczy łańcuchów. Oprócz dioli z ugrupowaniem difenylometanu i eteru difenyłu wykorzystałam diole z ugrupowaniem siarczku difenyłu oraz niestosowane wcześniej w zakładzie ditiole pochodne difenylometanu i benzofenonu. Przy wyborze przedłużaczy brałam pod uwagę ich struktury i temperatury topnienia; bardziej korzystne ze względu na prowadzenie procesu poliaddycji w stopie były monomery o stosunkowo niskich temperaturach topnienia. Uwzględniłam również łatwość ich otrzymywania. Jako komponenty diizocyjanianowe zostały zastosowane handlowe diizocyjaniany: aromatyczny MDI, alifatyczny HDI i dodatkowo cykloalifatyczny H₁₂MDI, natomiast jako polimerodiole użyłam również dostępnych w handlu produktów: poliestrodiolu, polieterodiolu o różnej masie molowej i dodatkowo, stosunkowo nowej generacji

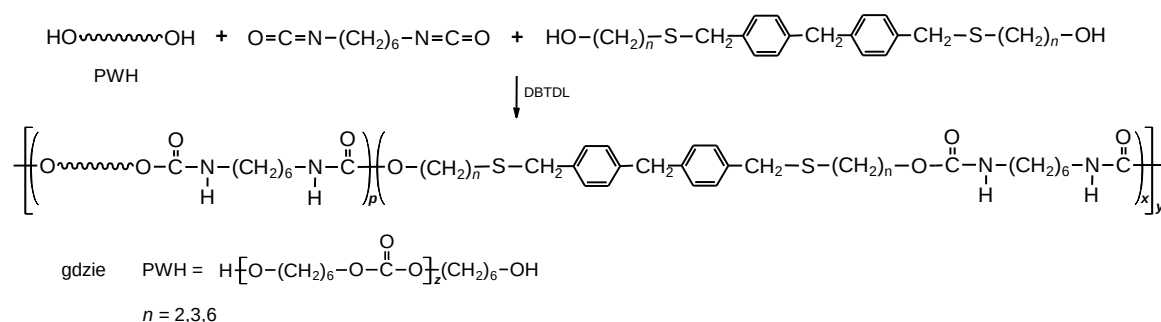
polimerodioli, tj. poliwęglanodioli (PWD) o różnej masie molowej. Ponadto, uzupełniłam stosowane dotąd techniki badawcze o skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroskopię sił atomowych (AFM), spektroskopię w ultrafiolecie i świetle widzialnym (UV-VIS), termogravimetrię (TG) połączoną ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) (TG-FTIR), co pozwoliło na pełniejszą charakterystykę nowo otrzymanych polimerów dotyczącą ich struktury oraz właściwości fizykochemicznych i termicznych. Dokonałam także wnikliwszej analizy wyników uzyskanych przy użyciu FTIR i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Z uwagi na aspekt aplikacyjny włączyłam również badania związane z określeniem wpływu wybranych przedłużaczy łańcuchów na właściwości adhezyjne, optyczne i przeciwdrobnoustrojowe. Rozpoczęłam także badania dotyczące modyfikacji otrzymanych polimerów stosując jako dodatkowy przedłużacz łańcuchów kwas 3-hydroksy-2-(hydroksymetylo)-2-metylopropanowy (DMPA).

W ramach podjętych badań zostały przeprowadzone syntezy nowych segmentowych poliuretanów (SPUR) jako potencjalnych TPU z ww. reagentów, metodą jednoetapowej poliaddycji w stopie (ze względów ekonomicznych preferowaną w przemyśle [2, 10]), przy różnym stosunku przedłużacza do polimerodiolu. W wypadku użycia alifatycznych diizocyjanianów reakcje były prowadzone w obecności dilaurynianu dibutylocyny(IV) (DBTDL) jako katalizatora. Struktura chemiczna SPUR została potwierdzona za pomocą FTIR. Następnie został określony wpływ składu i budowy chemicznej SPUR na strukturę fizyczną i właściwości fizykochemiczne, termiczne, mechaniczne, optyczne, adhezyjne, jak również przeciwbakteryjne i przeciwwgrzybiczne, co szczegółowo przedstawiono w dalszej części autoreferatu. Ponadto, w celu ułatwienia interpretacji wyników badań uzyskanych dla SPUR zostały zsyntezowane i scharakteryzowane RPUR stanowiące wzorce segmentów sztywnych w SPUR.

Prace [**H 1-H 5 i H 10**] z cyklu habilitacyjnego dotyczą SPUR otrzymanych z dioli z ugrupowaniem difenylometanu o różnej długości łańcucha alifatycznego, tj. 2,2'-[metanodiylobis(benzeno-1,4-diylometanodiylosulfanodiylo)]dietanolu (E), 3,3'-[metanodiylobis(benzeno-1,4-diylometanodiylosulfanodiylo)]dipropan-1-olu (P) i 6,6'-[metanodiylobis(benzeno-1,4-diylometanodiylosulfanodiylo)]diheksan-1-olu (H).

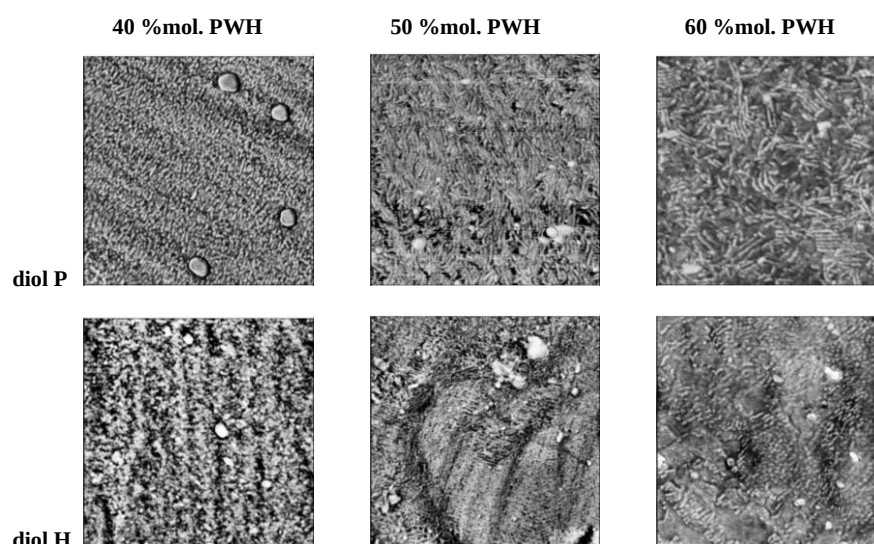
W pracy [**H 1**] zostały opisane SPUR pochodne HDI zsyntezowane przy użyciu 20-80 %mol. poli(węglano-heksametyleno)diolu (PWH) o $\overline{M}_n = 860$ g/mol jako segmentu

giętkiego przy równomolowym stosunku grup izocyjanianowych do hydroksylowych, zgodnie ze schematem zamieszczonym na rys. 1.



Rys. 1. Schemat syntezy SPUR pochodnych diolu E, P lub H, HDI i PWH.

Wszystkie polimery były bezbarwnymi TPU, podobnie jak ich analogi zsyntezowane z poli(oksytetrametyleno)diolu (PTMO) o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol [53]. Ich temperatury odszklenia (T_g) oznaczone za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) były zawarte w zakresie od -33°C do -1°C (dla I cyklu ogrzewania) i od -29°C do 3°C (dla II cyklu ogrzewania). Zależały one w większym stopniu od ilości segmentów giętkich niż rodzaju zastosowanego przedłużacza. Stosunkowo dobrą separację mikrofazową wykazywały SPUR zawierające 40-80 %mol. PWH. Była ona zbliżona do separacji stwierdzonej dla podobnego typu SPUR pochodnych HDI, BD i poli(węglano-heksametyleno-etyleno)diolu (PWHE) o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol [54], a lepsza od obserwowanej dla SPUR zawierających segmenty sztywne zbudowane z MDI i BD, i segmenty giętkie oparte na PWHE [54] lub PWH [55] o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol. Wszystkie nowo otrzymane polimery miały częściowo uporządkowane struktury w obrębie domen segmentów sztywnych. Największą zdolność do tworzenia struktur uporządkowanych, w tym także częściowo krystalicznych, wykazywały SPUR pochodne diolu H. Badania AFM wykonane dla polimerów pochodnych dioli P i H pokazały, że rozmiar i stopień uporządkowania obserwowanych struktur prętopodobnych był uzależniony bardziej od rodzaju segmentów sztywnych niż ich zawartości, co zobrazowane jest na rys. 2.

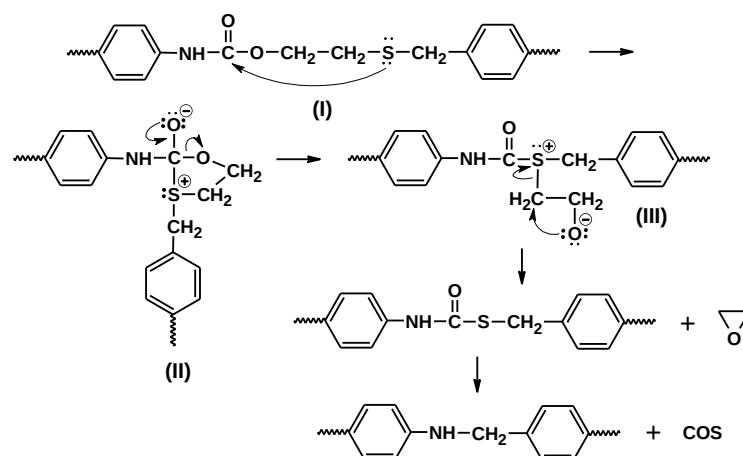


Rys. 2. Obrazy fazowe uzyskane metodą AFM dla SPUR pochodnych diolu P lub H, HDI i PWH (obszar skanowania 1 μm).

SPUR odznaczały się zbliżoną stabilnością termiczną w atmosferze powietrza. Ich temperatury 1% ubytku masy, w zakresie 270-287°C, były typowe dla poliuretanów zawierających grupy uretanowe połączone z obu stron z grupami alifatycznymi [10, 56]. Wykazywały natomiast zróżnicowane właściwości mechaniczne. Ich wytrzymałości na rozciąganie i moduły sprężystości zawierały się w zakresie odpowiednio 8,8-23,3 MPa i 17,8-253,1 MPa, a wydłużenia przy zerwaniu wynosiły od 240% do 670%. Zależały one od kilku parametrów, tj. rodzaju segmentu sztywnego (czyli rodzaju przedłużacza łańcuchów), jego zawartości, a także stopnia uporządkowania. W każdej serii zmniejszanie zawartości segmentów sztywnych powodowało spadek wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości i twardości. Spośród polimerów o zawartości 75,7-44,3 %mas. segmentów sztywnych (20-50 %mol. segmentów giętkich) wytrzymałość na rozciąganie wzrastała w następującej kolejności zastosowanego przedłużacza łańcuchów: E < P < H, natomiast dla pozostałych polimerów o mniejszej zawartości segmentów sztywnych ta korelacja nie była obserwowana. Można sądzić, że czynnikami, które wpłynęły na poprawę wytrzymałości na rozciąganie polimerów serii H były ich większe masy molowe oraz lepsze uporządkowanie. Ponadto, na właściwości mechaniczne SPUR mógł mieć wpływ również stopień separacji mikrofazowej, ponieważ najmniejsze wytrzymałości na rozciąganie wykazały polimery serii E o najgorszej separacji. Biorąc pod uwagę wyniki badań przeprowadzonych dla wcześniej zsyntezowanych analogicznych SPUR opartych na PTMO o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol [53] można stwierdzić, że zastosowanie poliwęglanowego segmentu giętkiego zamiast polieterowego spowodowało

na ogół polepszenie wytrzymałości na rozciąganie i zwiększenie modułu sprężystości, natomiast pogorszenie separacji mikrofazowej.

W kolejnej pracy [H 2] podjęta została próba polepszenia wytrzymałości na rozciąganie SPUR, zarówno pochodnych PTMO [53] jak i wyżej opisanych pochodnych PWH, poprzez zastąpienie alifatycznego diizocyjanianu HDI aromatycznym MDI. Zostały otrzymane polimery o takiej samej zawartości segmentów giętkich (20-80 %mol.). Były one bezbarwnymi materiałami o dużych masach molowych. SPUR zawierające polieterowy segment giętki wykazywały niższe T_g i większy stopień separacji mikrofazowej w porównaniu do ich odpowiedników z segmentem poliwęglanowym ($-48-28^\circ\text{C}$ vs. $-1-49^\circ\text{C}$). Znacznie słabsza separacja mikrofazowa obserwowana dla SPUR opartych na PWH jest wynikiem silniejszego oddziaływania (poprzez wiązania wodorowe) grup uretanowych segmentów sztywnych z bardziej polarnymi grupami węglanowymi łańcuchów poliwęglanowych niż z mniej polarnymi grupami eterowymi łańcuchów polieterowych [57]. Skutkowała ona brakiem uporządkowania w obrębie segmentów sztywnych w tych polimerach (z wyjątkiem polimeru otrzymanego z diolu E o największej zawartości segmentów sztywnych). Natomiast wszystkie SPUR oparte na PTMO cechowały się strukturą częściowo uporządkowaną, a w wypadku niektórych z nich została stwierdzona faza krystaliczna. W obu seriach stopień separacji wzrastał wraz ze zwiększaniem się zawartości segmentów giętkich oraz ilości grup metylenowych w zastosowanych przedłużaczach łańcuchów. Z danych TG wynikało, że nieco lepszą stabilność termiczną ujawniały polimery otrzymane z PTMO niż z PWH. Jednoprocentowy ubytek masy w atmosferze utleniającej (powietrze) zachodził w zakresie temperatury odpowiednio $275-315^\circ\text{C}$ i $270-310^\circ\text{C}$. W celu wyjaśnienia procesu rozkładu tych polimerów została zastosowana metoda TG-FTIR. Badania zostały wykonane w atmosferze obojętnej dla wybranych polimerów bazujących na diolu E, w tym RPUR. Z przeprowadzonej analizy lotnych produktów wynikało, że rozkład grup uretanowych segmentów sztywnych zachodził zarówno według typowych dla poliuretanów mechanizmów [58-60], związanych z wydzielaniem ditlenku węgla, tj. tworzenia aminy pierwszorzędowej i alkeny oraz dysocjacji do izocyjanianu i alkoholu, ale także według mechanizmu, w wyniku którego powstawał siarczek karbonylu. Można przypuszczać, że ten ostatni mechanizm rozpoczynał się od ataku silnie nukleofilowego atomu siarki na grupę karbonylową, co prowadziło do utworzenia tlenku etylenu i grupy tiouretanowej, która następnie rozkładała się do aminy drugorzędowej i siarczku karbonylu (patrz rys. 3).



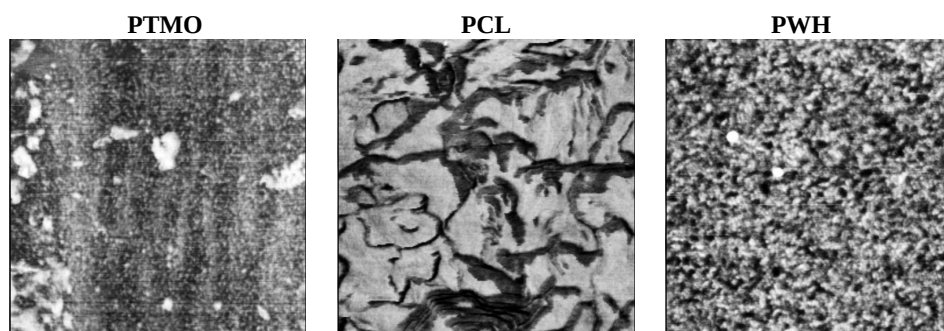
Rys. 3. Mechanizm rozkładu segmentów sztywnych opartych na diolu E i MDI.

Z analizy widm FTIR wynikało ponadto, że produktami rozkładu polieterowych segmentów giętkich były przede wszystkim alifatyczne aldehydy i etery, a poliwęglanowych głównie ditlenek węgla oraz alkohole. Z kolei, wyniki badań mechanicznych pokazały, że SPUR pochodne PWH ujawniały większą wytrzymałość na rozciąganie (7,5-59,6 MPa vs. 0,8-36,5 MPa) i mniejsze wydłużenie przy zerwaniu (30-575% vs. 235-940%) niż ich analogi oparte na PTMO. Większość SPUR z poliwęglanowymi segmentami giętkimi wykazywała również większą twardość i moduł sprężystości. W każdej serii, wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich następowało zmniejszanie modułu sprężystości i twardości, natomiast zwiększanie wydłużenia przy zerwaniu. Należy podkreślić, że TPU serii PTMO o twardości w zakresie 76A-79A °Sh charakteryzowały się zbliżoną lub większą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do ich handlowego odpowiednika otrzymanego z PTMO, MDI i BD, tj. Pellethane® 2363-80AE (29,0 MPa [61]). TPU serii PWH o twardości w zakresie 69A-81A °Sh ujawniały natomiast podobną wytrzymałość jak dostępny w handlu Bionate® 80A (46,6 MPa [61]), zsyntezowany z MDI, BD i PWHE. Poza tym, SPUR obu typów, z wyjątkiem polimerów o największej zawartości segmentów giętkich, wykazywały nawet kilkakrotnie większą wytrzymałość na rozciąganie niż ich analogi oparte na HDI.

W celu uzyskania polimerów o lepszych właściwościach niskotemperaturowych przeprowadzono syntezy pokrewnych SPUR, w których segmenty giętkie stanowiły polimerodiol o większej masie molowej, tj. 2000 g/mol. Zastosowano polieterodiol (PTMO), poliwęglanodiol (PWH lub aktualnie dostępny w handlu alifatyczny PWD firmy Bayer (Desmophen® C2200)) oraz poliestrodiole (poli(ε-kaprolaktono)diol (PCL)).

Wszystkie SPUR zostały otrzymane przy równomolowym stosunku grup izocyjanianowych do hydroksylowych [H 3-H 5 i H 10].

W pracy [H 3] skoncentrowano się przede wszystkim na określeniu wpływu rodzaju segmentu giętkiego (PTMO, PCL lub PWH) na podstawowe właściwości fizykochemiczne, termiczne i mechaniczne SPUR, w których segmenty sztywne były zbudowane z diolu P i MDI, a ich zawartość wynosiła od 20 %mas. do 60 %mas. Otrzymane bezbarwne polimery charakteryzowały się podobną i stosunkowo dobrą odpornością na działanie typowych rozpuszczalników organicznych. Poza jednym, były to TPU o T_g w zakresie $-62-0^{\circ}\text{C}$. Wartości te zwiększały się w następującej kolejności zastosowanych polimerodioli: PTMO, PCL i PWH, i były mniejsze od wartości oznaczonych dla ich odpowiedników otrzymanych z polimerodioli o mniejszych masach molowych. Na ogół wzrost zawartości segmentów sztywnych powodował wzrost T_g i pogorszenie separacji mikrofazowej. Dane AFM zaprezentowane przykładowo dla SPUR o zawartości 40 %mas. segmentów sztywnych (rys. 4) wskazywały na ich heterogeniczną morfologię, chociaż były wyraźne różnice w wyglądzie otrzymanych obrazów fazowych.

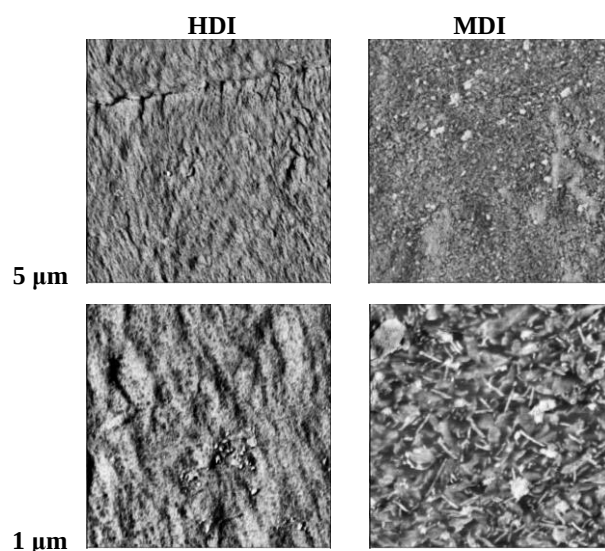


Rys. 4. Obrazy fazowe uzyskane metodą AFM dla SPUR pochodnych diolu P, MDI, PTMO, PCL lub PWH o zawartości 40 %mas. segmentów sztywnych (obszar skanowania 1 μm).

Spośród zsyntezowanych SPUR, charakteryzujących się częściowo uporządkowanymi strukturami, fazę krystaliczną ujawniały tylko polimery pochodne PCL o małej zawartości segmentów sztywnych (20 %mas. i 30 %mas.), związaną z krystalizacją segmentów giętkich. Wszystkie badane SPUR wykazywały względnie dobrą stabilność termiczną w atmosferze obojętnej, chociaż nieco wyższe temperatury ubytku masy wykazywały polimery serii PTMO i PCL. I tak przykładowo, 5% ubytek masy obserwowany był w zakresie temperatury $333-355^{\circ}\text{C}$ (dla pochodnych PTMO i PCL) i $329-331^{\circ}\text{C}$ (dla pochodnych PWH). Generalnie, stabilność termiczna nowo otrzymanych SPUR była lepsza niż ich konwencjonalnych analogów opartych na alifatycznych przedłużaczach łańcuchów [62-64]. Polimery serii PTMO i PCL wykazywały także

większą wytrzymałość na rozciąganie (20,9-42,6 MPa) niż odpowiednie polimery serii PWH (5,6-29,9 MPa), przy podobnym wydłużeniu przy zerwaniu (350-750%). Z drugiej strony polimery otrzymane z PWH były na ogół twardsze i ujawniały większy moduł sprężystości. SPUR pochodne PTMO o twardości w zakresie 77A-86A °Sh wykazały zbliżoną lub większą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do ich komercyjnych analogów PTMO/MDI/BD, tj. Pellethane®2103-70A - Pellethane®2103-85AE (24,7-34,5 MPa [61]). Wśród polimerów serii PCL, te o twardości 82A i 89A °Sh, miały podobną wytrzymałość na rozciąganie jak ich handlowe odpowiedniki PCL/MDI/BD, tj. Skythane®L185A i Pellethane®2102-85A (odpowiednio 34,3 MPa i 43,0 MPa [61]). Niestety, polimery na bazie PWH wykazywały gorszą wytrzymałość na rozciąganie niż dostępne na rynku TPU PWHE/MDI/BD, tj. Bionate® i ChronoFlex®AR [61].

W kolejnej pracy [H 4] zbadano wpływ użytego diizocyjanianu (MDI lub HDI) na strukturę i właściwości SPUR otrzymanych przy różnym stosunku diolu H do PWH. Uzyskane zostały polimery o zawartości segmentów sztywnych w zakresie 30-60 %mas. Większą odporność na działanie rozpuszczalników organicznych wykazywały SPUR pochodne HDI. Na podstawie wartości ciepła topnienia można powiedzieć, że polimery te charakteryzowały się również lepiej uporządkowanymi strukturami. Jednak w wypadku obu typów SPUR udział fazy krystalicznej był niewielki (stopnie krystaliczności oznaczone przy użyciu XRD wynosiły od 1% do 3%). Wszystkie SPUR okazały się być TPU, chociaż niższe wartości T_g (dla I cyklu ogrzewania: -59 - -36°C vs. -30 - -1°C, dla II cyklu ogrzewania: -56 - -34°C vs. -14 - 7°C) i mniejsza tendencja do fazowego wymieszania były stwierdzone dla pochodnych HDI. Dane AFM potwierdziły heterogeniczną morfologię SPUR. W polimerach z HDI preferowany był liniowy kierunek ułożenia prętopodobnych domen segmentów sztywnych, podczas gdy w polimerach z MDI to ułożenie było raczej przypadkowe, co przedstawia rys. 5.

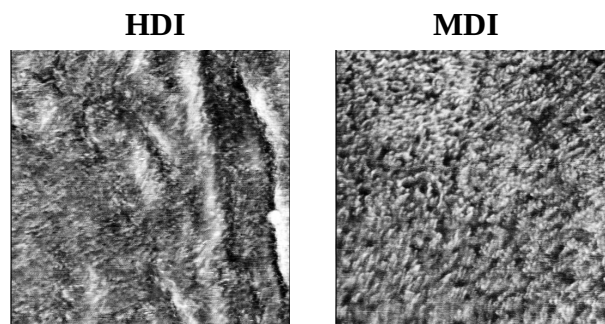


Rys. 5. Obrazy fazowe uzyskane metodą AFM dla SPUR pochodnych diolu H, HDI lub MDI oraz PWH o zawartości 50 %mas. segmentów sztywnych (obszary skanowania 5 μm i 1 μm).

Wszystkie zsyntezowane SPUR charakteryzowały się zbliżoną i stosunkowo dobrą stabilnością termiczną w atmosferze utleniającej. Ich 5% i 10% ubytki masy zachodziły w zakresie temperatury odpowiednio 320-330°C i 330-340°C. Badania właściwości mechanicznych pokazały, że polimery o mniejszym module sprężystości oraz większym wydłużeniu przy zerwaniu otrzymano z MDI. Natomiast polimery serii MDI (z wyjątkiem jednego o najmniejszej zawartości segmentów sztywnych) charakteryzowały się większą wytrzymałością na rozciąganie niż odpowiednie SPUR serii HDI. Generalnie, w obu seriach wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych obserwowano zwiększanie twardości, modułu sprężystości i wytrzymałości na rozciąganie, natomiast zmniejszanie wydłużenia przy zerwaniu. W wyniku użycia PWH o $\overline{M}_n = 2000$ g/mol uzyskane zostały materiały o zbliżonej stabilności termicznej, niższej T_g i większym stopniu separacji mikrofazowej, ale na ogół o gorszej wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do ich analogów opartych na PWH o $\overline{M}_n = 860$ g/mol.

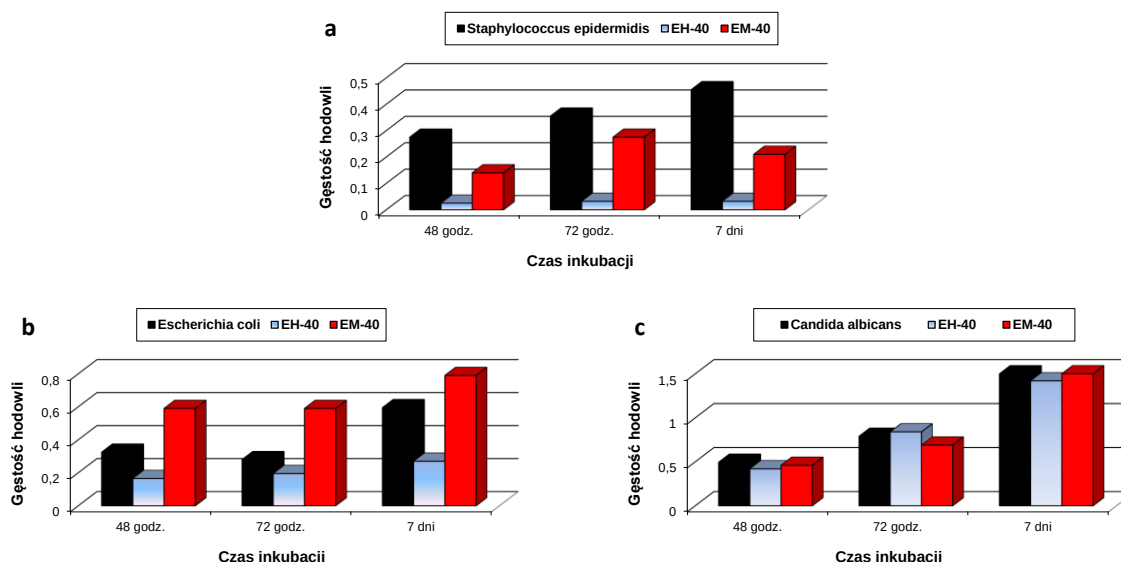
Wpływ zastosowanego diizocyjanianu (HDI lub MDI) na strukturę i podstawowe właściwości SPUR o zawartości segmentów sztywnych w zakresie 30-60 %mas. był również badany dla systemu diol E/PTMO [H 5]. Dla wybranych SPUR przeprowadzono również badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz oznaczono wytrzymałość adhezyjną. Zarówno polimery pochodne HDI jak i MDI były bezbarwnymi materiałami o dużych masach molowych. Wyniki uzyskane przy użyciu DSC pokazały, że wszystkie posiadały częściowo uporządkowane struktury, zarówno w obrębie domen segmentów sztywnych jak i giętkich, przy czym znacznie lepiej uporządkowane segmenty sztywne

ujawniły polimery z MDI (wyjątek stanowił polimer o najmniejszej ich zawartości). Z kolei, SPUR serii HDI wykazywały niższe T_g (od -73°C do -50°C vs. od -64°C do 21°C) i większy stopień separacji mikrofazowej w porównaniu z SPUR serii MDI. Dwufazową morfologię SPUR potwierdziły obrazy fazowe otrzymane za pomocą AFM (rys. 6).



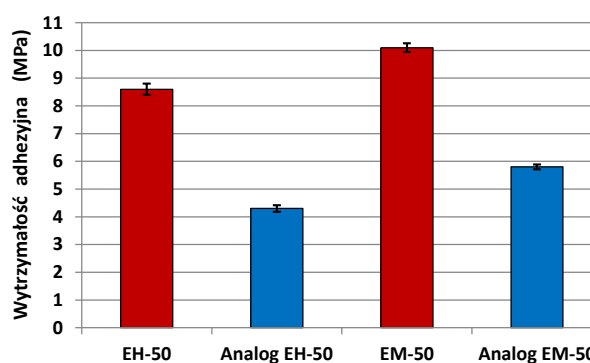
Rys. 6. Obrazy fazowe uzyskane metodą AFM dla SPUR pochodnych diolu E, HDI lub MDI oraz PTMO o zawartości 40 %mas. segmentów sztywnych (obszar skanowania 1 μm).

Zsyntezowane SPUR charakteryzowały się stosunkowo dobrą stabilnością termiczną w atmosferze powietrza. Określone z krzywych TG temperatury 5% ubytku masy mieściły się w zakresie $310\text{--}330^{\circ}\text{C}$ i były wyższe dla pochodnych HDI. Z analizy właściwości mechanicznych wynikało, że polimery o mniejszej twardości Shore'a ($64\text{A--}91\text{A}^{\circ}\text{Sh}$ vs. $87\text{A--}95\text{A}^{\circ}\text{Sh}$) i mniejszym module sprężystości ($1,3\text{--}87,4$ MPa vs. $27,8\text{--}141,4$ MPa), ale większej wytrzymałości na rozciąganie ($21,8\text{--}26,0$ MPa vs. $9,4\text{--}21,3$ MPa) i większym wydłużeniu przy zerwaniu ($450\text{--}750\%$ vs. $50\text{--}640\%$) otrzymano z MDI. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że użycie polieterowego segmentu giętkiego o większej masie molowej wpłynęło korzystnie na stopień separacji mikrofazowej SPUR oraz w większości wypadków również na ich wytrzymałość mechaniczną. Badania skryningowe aktywności przeciwdrobnoustrojowej wykonane w Katedrze i Zakładzie Mikrobiologii Farmaceutycznej z Pracownią Diagnostyki Mikrobiologicznej Uniwersytetu Medycznego w Lublinie dla SPUR o zawartości 40 %mas. segmentów sztywnych pokazały, że obecność SPUR hamowała namnażanie bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus epidermidis*, ATCC 12228), przy czym zdecydowanie lepsze efekty zaobserwowano dla polimeru pochodnego HDI. Polimer ten obniżał również liczebność kolonii bakterii Gram-ujemnych (*Escherichia coli*, ATCC 25922). W wypadku grzybów drożdżopodobnych (*Candida albicans*, ATCC 10231) obecność SPUR w pożywce nie wywarła istotnego wpływu na ich wzrost. Gęstość hodowli w obecności polimeru i bez jego dodatku (kontrola namnażania szczepów) zmierzono w 48 i 72 godzinie oraz po 7 dniach inkubacji, a uzyskane rezultaty przedstawia rys. 7. Polimer pochodny HDI został oznaczony jako EH-40, a pochodny MDI jako EM-40.



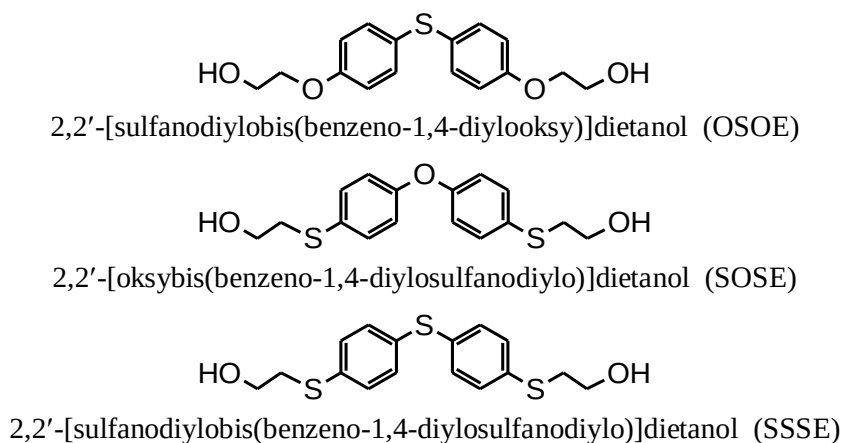
Rys. 7. Zależność gęstości hodowli bakterii Gram-dodatnich (a), Gram-ujemnych (b) i grzybów (c) od czasu inkubacji dla próbki wzorcowej i wybranych SPUR.

Na podstawie pomiarów wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu określono wytrzymałość adhezyjną między SPUR a miedzią. Badania przeprowadzono dla nowo otrzymanych SPUR oraz ich konwencjonalnych analogów opartych na BD o zawartości 50 %mas. segmentów sztywnych. Wynikało z nich, że zastosowanie diolu E jako przedłużacza łańcuchów powoduje znaczne zwiększenie wartości tego parametru, zarówno w wypadku pochodnych HDI jak i MDI (rys. 8).



Rys. 8. Wytrzymałość adhezyjna SPUR pochodnych diolu E, HDI (H) lub MDI (M) i PWH o zawartości 50 %mas. segmentów sztywnych i ich analogów pochodnych BD.

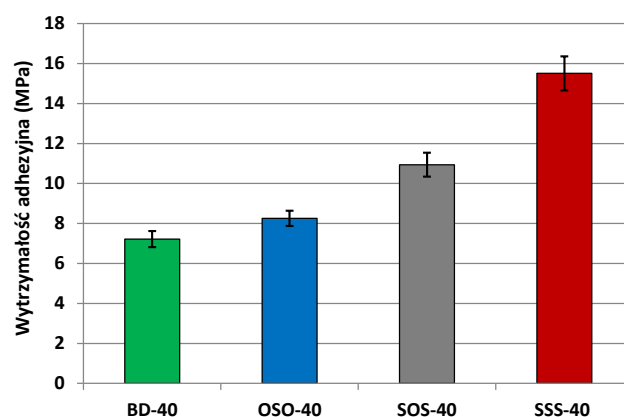
Głównym celem kolejnych badań [H 6 i H 7] było określenie wpływu ilości atomów siarki obecnej w strukturze przedłużacza na właściwości nowych SPUR o różnej zawartości polieterowych i poliwęglanowych segmentów giętkich. Do ich realizacji wybrane zostały trzy diole zawierające jeden, dwa lub trzy atomy siarki. Ich struktury, nazwy i oznaczenia przedstawione są na rys. 9.



Rys. 9. Struktury, nazwy i oznaczenia dioli z ugrupowaniem siarczku difenyłu i eteru difenyłu.

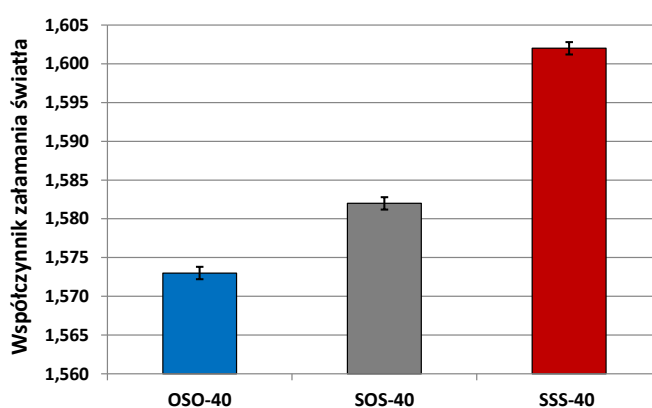
SPUR zsyntezowano z ww. dioli, MDI i 40, 50 lub 60 %mol. PTMO o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol lub PWH o $\overline{M}_n = 860$ g/mol jako segmentów giętkich, przy równomolowym stosunku grup izocyjanianowych do hydroksylowych. Otrzymane SPUR okazały się być bezbarwnymi lub jasnożółtymi materiałami o dużych masach molowych, wykazującymi zróżnicowaną odporność na działanie pospolitych rozpuszczalników organicznych. Z analizy danych uzyskanych przy pomocy DSC wynikało, że wszystkie polimery oparte na PTMO wykazywały T_g poniżej temperatury pokojowej, co jest charakterystyczne dla elastomerów (od -40°C do 9°C), podczas gdy niektóre polimery pochodne PWH ujawniały T_g w jej pobliżu lub wyższe (10 – 46°C). W serii PTMO wartości te wzrastały wraz ze wzrostem zawartości atomów siarki w przedłużaczu. W tym samym kierunku zmniejszał się stopień uporządkowania domen segmentów sztywnych w tych polimerach. Można więc sądzić, że atomy tlenu obecne w strukturze przedłużaczy konkurowały z atomami tlenu zawartymi w PTMO w tworzeniu wiązań wodorowych, powodując zmniejszanie się wymieszania fazowego. Z kolei, w serii PWH najwyższe T_g obserwowane były dla polimerów otrzymanych z diolu OSOE. Polimery te cechowały się ponadto najmniejszym stopniem uporządkowania w obrębie domen segmentów sztywnych, a w konsekwencji najlepszą przezroczystością (transmitancja przy 800 nm: 75,9–84,0%). Na ogół w obu seriach wzrost zawartości segmentów giętkich powodował obniżanie T_g i pogarszanie stopnia uporządkowania. Heterogeniczną morfologię wszystkich SPUR potwierdziły badania wykonane techniką AFM. Na podstawie danych TG stwierdzono, że rodzaj zastosowanego przedłużacza jak i ilość segmentów giętkich w mniejszym stopniu wpłynęły na stabilność termiczną polimerów niż rodzaj użytego segmentu giętkiego. SPUR zsyntezowane z PTMO wykazywały lepszą stabilność od ich

odpowiedników otrzymanych z PWH, chociaż w obu wypadkach należy ją uznać za stosunkowo dobrą jak na poliuretany. I tak, temperatury 1% ubytku masy określone w atmosferze helu wynosiły odpowiednio 288-297°C i 280-286°C. W celu lepszego zrozumienia procesu rozkładu tych polimerów wykorzystana została metoda TG-FTIR. Analiza widm FTIR lotnych produktów pokazała, że rozkład segmentów sztywnych w SPUR rozpoczynał się od rozkładu wiązań uretanowych (generujących ditlenek węgla), a nie sulfidowych (generujących siarczki karbonylu). Ponadto, wynikało z niej, że produktami rozkładu segmentów sztywnych były także związki aromatyczne, w tym etery diarylowe (z diolu SOSE) i alkilowo-arylowe (z diolu OSOE), jak również woda (z diolu OSOE) lub aldehydy (z dioli SOSE i SSSE). Z kolei, na podstawie badań mechanicznych stwierdzono, że SPUR z poliwęglanowym segmentem giętkim posiadały większą wytrzymałość na rozciąganie (28,5-51,9 MPa vs 15,6-46,0 MPa) i twardość wg Shore'a (77A-97A °Sh vs. 75A-92A °Sh), mniejsze wydłużenie przy zerwaniu (200-325% vs. 320-710%) oraz na ogół większy moduł sprężystości niż ich odpowiedniki z segmentem polieterowym. Generalnie największe wartości wytrzymałości na rozciąganie, twardości i modułu sprężystości były obserwowane dla polimerów pochodnych diolu OSOE. Warto podkreślić, że polimery serii PTMO o twardościach w zakresie 82A-92A °Sh miały większą wytrzymałość na rozciąganie niż ich handlowe analogi otrzymane przy użyciu BD, tj. Pellethane® 2103-85AE (32,1 MPa [61]) i Pellethane® 2363-80AE (29,0 MPa [61]). Zastosowanie tych niekonwencjonalnych przedłużaczy łańcuchów wpłynęło także korzystnie na wytrzymałość adhezyjną. Była ona bowiem większa od wytrzymałości uzyskanej dla ich odpowiednika zsyntezowanego z BD, chociaż uzależniona od ilości atomów siarki obecnych w przedłużaczu, jak przedstawia to rys. 10 dla SPUR zawierających 40 %mol. PWH.



Rys. 10. Wytrzymałość adhezyjna SPUR pochodnych diolu OSOE, SOSE lub SSSE, MDI i PWH o zawartości 40 %mol. segmentów giętkich i ich analogu pochodnego BD.

Wpływ ilości atomów siarki ujawnił się również w oznaczonych współczynnikach załamania światła dla ww. przezroczystych SPUR. Jak można zauważyć na rys. 11, najmniejszą wartość tego parametru wykazywał polimer oparty na diolu OSOE, a największą – na diolu SSSE. Powszechnie wiadomo, że istnieje związek pomiędzy polaryzowalnością wiązania chemicznego a współczynnikiem załamania światła, który jest tym większy im łatwiej ulegają polaryzacji cząsteczki danego związku [65]. Stąd im więcej mniej polaryzowalnych wiązań węgiel-tlen zostało zastąpionych przez bardziej polaryzowalne węgiel-siarka tym większe wartości tego parametru uzyskano. Ze względu na to, że polimer otrzymany z BD nie był przezroczysty, nie można było dokonać podobnego porównania jak w wypadku adhezji.

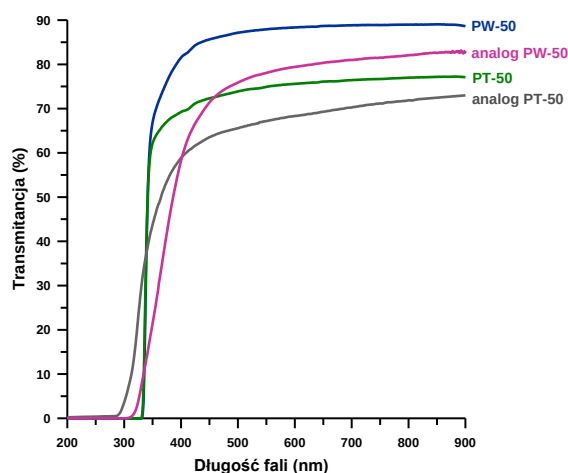


Rys. 11. Współczynnik załamania światła SPUR pochodnych diolu OSOE, SOSE lub SSSE, MDI i PWH o zawartości 40 %mol. segmentów giętkich.

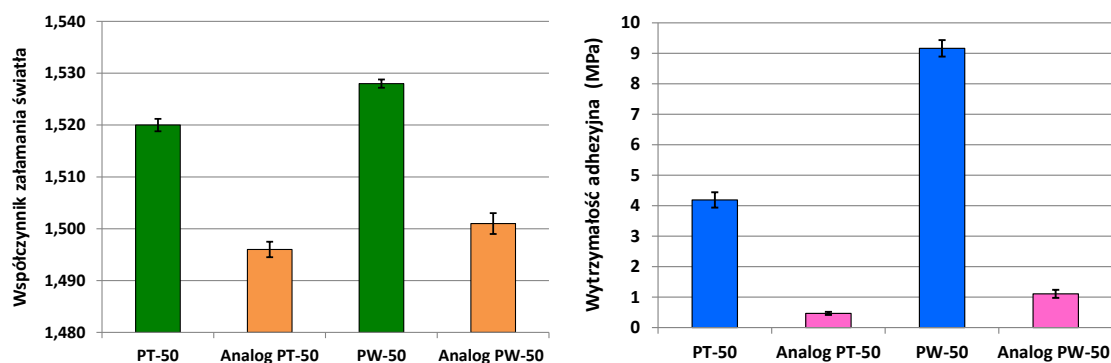
Bardzo dobre wytrzymałości na rozciąganie uzyskane dla SPUR pochodnych diolu OSOE stały się głównym powodem kontynuacji badań nad wykorzystaniem tego diolu do syntezy nowych polimerów przy użyciu H_{12} MDI [H 8]. Nie bez znaczenia był również fakt, że diol OSOE można otrzymać w prosty sposób, modyfikując procedurę opisaną przez Penczka i współpracowników [66]. Ponadto, dzięki specyficznej budowie tego diolu uniemożliwiającej tworzenie się barwnych ugrupowań chinonoimidowych jak i zastosowaniu cykloalifatycznego diizocyjanianu możliwe było uzyskanie materiałów niezółknących. Chociaż żółknięcie nie wpływa w istotny sposób na właściwości mechaniczne poliuretanów w grubszej warstwie, to pogarsza właściwości powłok [10]. Do budowy segmentów giętkich zostały użyte PTMO o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol i PWH o $\overline{M}_n = 860$ g/mol w takich samych jak poprzednio ilościach, natomiast reakcje syntezy były prowadzone przy niewielkim nadmiarze grup izocyjanianowych do hydroksylowych. Otrzymane SPUR były bezbarwnymi, przezroczystymi materiałami o

dużych masach molowych. Polimery oparte na PWH wykazywały lepszą przezroczystość niż te oparte na PTMO (transmitancja przy 800 nm: 84-89% vs. 75-82%), co można tłumaczyć lepszą mieszalnością segmentów sztywnych z segmentami poliwęglanowymi niż z polieterowymi. W wypadku obu typów polimerów przezroczystość wzrastała wraz ze spadkiem zawartości segmentów giętkich. SPUR zawdzięczały przezroczystość swojej amorficznej strukturze. Krzywe DSC ujawniały bowiem bardzo niewielkie piki endotermiczne związane z topnieniem segmentów sztywnych albo nie prezentowały ich wcale. Analizując natomiast przejścia szkliste należy stwierdzić, że SPUR otrzymane z PTMO wykazywały niższe T_g (-29 - 14°C) niż ich analogi otrzymane z PWH (11 - 43°C) i z dwoma wyjątkami były to wartości niższe od temperatury pokojowej, co jest typowe dla elastomerów. Wprawdzie zastąpienie MDI przez H_{12}MDI wpłynęło korzystnie na przezroczystość wszystkich SPUR, to niestety w wypadku polimerów pochodnych PTMO nastąpiło pogorszenie ich właściwości niskotemperaturowych. W obu seriach wzrost zawartości segmentów giętkich powodował spadek T_g oraz wzrost stopnia separacji mikrofazowej, tak jak było to obserwowane dla SPUR z MDI. Stabilność termiczną polimerów określono przy użyciu TG-FTIR. Badania zostały wykonane w atmosferze zarówno obojętnej jak i utleniającej. Wynikało z nich, że wszystkie SPUR charakteryzowały się stosunkowo dobrą stabilnością, chociaż uzależnioną od rodzaju użytego segmentu giętkiego i zastosowanej atmosfery. Temperatury 1% ubytku masy były zawarte w zakresie 255 - 274°C . W helu, wyższe wartości były stwierdzone dla polimerów z PTMO, podczas gdy w powietrzu sytuacja była odwrotna. Zastosowana atmosfera nie wpłynęła natomiast w istotny sposób na rodzaj lotnych produktów rozkładu. W obu wypadkach rozkład był związany z eliminacją ditlenku węgla, tlenu węgla, wody, eterów alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych, aldehydów alifatycznych oraz związków nienasyconych. Badania właściwości mechanicznych pokazały, że SPUR otrzymane z PWH charakteryzowały się dużo większą wytrzymałością na rozciąganie ($39,8$ - $48,6$ MPa vs. $6,8$ - $28,3$ MPa) i mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu (225 - 300% vs. 400 - 700%) niż ich analogi oparte na PTMO. Różnice te pogłębiały się wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich. Polimery z PWH wykazywały również większą twardość (79A - 96A °Sh vs. 59A - 73A °Sh) i moduł sprężystości ($5,5$ - $89,7$ MPa vs. $1,4$ - $5,1$ MPa). W obu seriach wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich następowało zmniejszanie twardości i modułu sprężystości, natomiast zwiększanie wydłużenia przy zerwaniu. Z analizy przedstawionych danych wynika, że użycie H_{12}MDI zamiast MDI wpłynęło

niekorzystnie na stabilność termiczną i wytrzymałość na rozciąganie badanych polimerów. Nie mniej jednak dwa z otrzymanych elastomerów ujawniały większą wytrzymałość na rozciąganie niż ich handlowe odpowiedniki o zbliżonej twardości, odpowiednio ChronoFlex® AL 80A (37,9 MPa) i Lubrizol Estane® AG 4350 (24,1 MPa) [61]. Nowo otrzymane SPUR wykazywały także lepszą przezroczystość i adhezję do miedzi oraz większy współczynnik załamania światła w porównaniu z analogicznymi konwencjonalnymi SPUR opartymi na BD, co zilustrowane jest poniżej na rys. 12 i 13.



Rys. 12. Widma UV-VIS uzyskane dla SPUR pochodnych diolu OSOE, H₁₂MDI i PTMO (PT) lub PWH (PW) o zawartości 50 %mol. segmentów giętkich i ich analogów pochodnych BD.



Rys. 13. Współczynnik załamania światła (z lewej) i wytrzymałość adhezyjna (z prawej) SPUR pochodnych diolu OSOE, H₁₂MDI i PTMO (PT) lub PWH (PW) o zawartości 50 %mol. segmentów giętkich i ich analogów pochodnych BD.

Niesatysfakcjonujące właściwości niskotemperaturowe (stosunkowo wysokie T_g) wykazywane przez SPUR pochodne diolu OSOE, które zawierały poliwęglanowe segmenty giętkie bazujące na PWH o $\overline{M}_n = 860$ g/mol spowodowały, że podjęta została próba poprawy tych właściwości przez zastosowanie innego alifatycznego PWD o większej masie molowej, wynoszącej 2000 g/mol (Desmophen® C2200). Ponadto,

interesujące było sprawdzenie czy przy jego użyciu możliwe będzie uzyskanie materiałów o dużym stopniu przezroczystości. Wiadomo bowiem, że polimerodiele o dużych masach molowych mają większą tendencję do krystalizacji niż te o małych masach, co w konsekwencji powoduje nieprzezroczystość otrzymanych z nich materiałów [67]. Tendencja ta jest także zależna od zawartości segmentów giętkich i wzrasta z ich zawartością [68, 69]. TPU wykazujące dobrą przezroczystość zostały zsyntezowane przez Lee i współpracowników z dwóch alifatycznych PWD o $\overline{M}_n = 2000$ g/mol (L6002 i L5652) produkowanych przez firmę Asahi Kasei, MDI i BD [70].

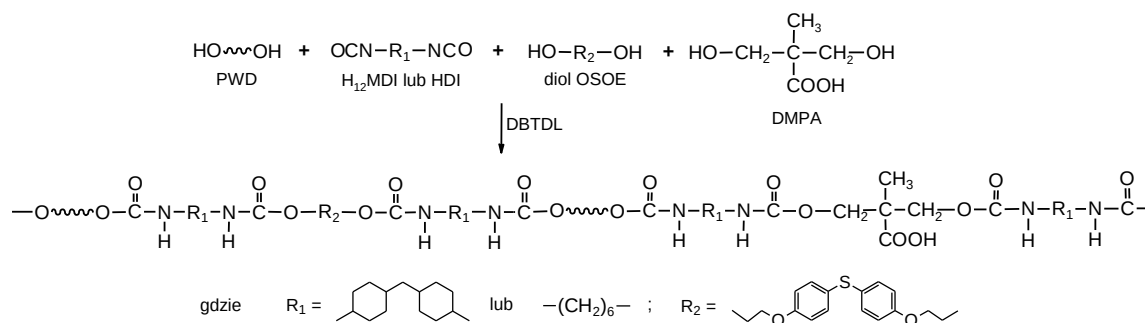
Do syntezy nowych SPUR, oprócz użytych poprzednio MDI i H_{12} MDI, wykorzystany został także HDI, ponieważ polimery oparte na tym diizocyjanianie charakteryzują się na ogół bardzo dobrą separacją mikrofazową [12, 54]. Poza tym, HDI tak jak i H_{12} MDI, stwarza możliwość otrzymania niezółknących materiałów. Wyniki badań przeprowadzonych dla tych polimerów zostały przedstawione w pracach [H 9 i H 10]. Na ich podstawie można stwierdzić, że zastosowanie PWD o $\overline{M}_n = 2000$ g/mol (w ilości 30 %mol., 45 %mol. i 60 %mol.) pozwoliło na obniżenie T_g zarówno SPUR bazujących na MDI (z 21-46°C do -14-18°C) jak i H_{12} MDI (z 11-43°C do -20-17°C). Nie mniej jednak najniższymi T_g , w zakresie -35 - -31°C (I cykl ogrzewania) i -32 - -16°C (II cykl ogrzewania), i stosunkowo dobrą separacją mikrofazową charakteryzowały się polimery z HDI. Spośród zsyntezowanych polimerów dobrą przezroczystość wykazywały pochodne H_{12} MDI o zawartości 30 %mol. i 45 %mol. PWD i pochodny HDI o zawartości 45 %mol. PWD. Określona dla nich transmitancja przy 800 nm wynosiła około 70-80%. Pozostałe polimery były materiałami całkowicie nieprzezroczystymi lub o niewielkim stopniu przezroczystości, co było głównie spowodowane krystalizacją poliwęglanowych segmentów giętkich. Wszystkie SPUR miały relatywnie dobrą stabilność termiczną oznaczoną w atmosferze obojętnej. Najbardziej stabilne były polimery oparte na MDI, a najmniej na H_{12} MDI. Ponadto, stabilność nowych SPUR, otrzymanych zarówno z H_{12} MDI jak i MDI, była nieco lepsza od stabilności ich analogów otrzymanych z PWH o $\overline{M}_n = 860$ g/mol. Temperatury 1% ubytku masy wynosiły odpowiednio 262-265°C vs. 258-259°C oraz 284-290°C vs. 280-283°C. Użycie poliwęglanodiolu o większej masie molowej pogorszyło natomiast wytrzymałość na rozciąganie omawianych polimerów, jednakże i tak była ona stosunkowo dobra (powyżej 30 MPa). SPUR zsyntezowane z MDI wykazywały na ogół lepszą wytrzymałość i większą twardość niż ich odpowiedniki z HDI i H_{12} MDI (33,5-41,9 MPa vs. 33,0-38,7 MPa; 27D-36D °Sh vs. 25D-33D °Sh). Z kolei, wydłużenia przy zerwaniu zawarte były

w zakresie 280-600%, przy czym największe wartości były obserwowane dla polimerów z HDI. Na podstawie oznaczonej dla wybranych SPUR wytrzymałości adhezyjnej można powiedzieć, że najsilniejsze połączenie z miedzią tworzył polimer pochodny MDI, a najslabsze z HDI. I tak jak w wypadku wcześniej omawianych polimerów opartych na diolu OSOE wytrzymałości te były większe (ponad dwukrotnie) od wytrzymałości uzyskanej dla ich analogów otrzymanych z BD. Większe były także współczynniki załamania światła.

W pracy [H 10] oprócz wyżej omówionych SPUR pochodnych diolu OSOE, MDI i PWD o $\overline{M}_n = 2000$ g/mol opisano także ich analogi pochodne diolu E oraz dokonano porównania ich właściwości. Stwierdzono, że polimery otrzymane z diolu E wykazywały niższe T_g (-9 - -8°C w I cyklu ogrzewania i -14 - 8°C w II cyklu ogrzewania), a tym samym większy stopień separacji mikrofazowej (potwierdziły to badania wykonane za pomocą AFM). Podobnie jak polimery serii OSOE ujawniały niewielką tendencję do tworzenia struktur uporządkowanych w obrębie domen segmentów sztywnych, chociaż stosunkowo dobrą przezroczystość miał tylko SPUR o najmniejszej zawartości segmentów giętkich (transmitancja przy 800 nm wynosiła 74%). Badania XRD ujawniły obecność fazy krystalicznej dla dwóch polimerów z tej serii, a nie jak w wypadku serii OSOE tylko jednego, która była związana z krystalizacją segmentów giętkich. Biorąc pod uwagę temperatury 5% i 10% ubytku masy można powiedzieć, że zastosowany przedłużacz łańcuchów nie miał istotnego wpływu na stabilność termiczną SPUR. Wyraźniejsze różnice były natomiast obserwowane w wypadku właściwości mechanicznych. Polimery zsyntezowane z diolu E charakteryzowały się mniejszą wytrzymałością na rozciąganie (27,0-31,5 MPa), ale większym wydłużeniem przy zerwaniu (450-550%) w porównaniu z ich odpowiednikami opartymi na diolu OSOE. Poza tym stwierdzono, że polimer pochodny diolu E (o większej zawartości atomów siarki) wykazywał nieco lepszą wytrzymałość adhezyjną (9,5 MPa vs. 8,8 MPa) i trochę większy współczynnik załamania światła (1,545 vs. 1,530) niż jego analog pochodny diolu OSOE. Parametry te zostały oznaczone dla polimerów zawierających 30 %mol. PWD.

W celu poszerzenia możliwości aplikacyjnych wyżej opisanych SPUR została przeprowadzona modyfikacja niektórych z nich, tj. pochodnych alifatycznych diizocyjanianów o zawartości 30 %mol. i 45 %mol. PWD, co przedstawione zostało w pracy [H 11]. Polegała ona na wprowadzeniu do segmentów sztywnych grup

karboksylowych przez częściowe zastąpienie (10 %mol. lub 20 %mol.) diolu OSOE przez DMPA, według schematu zamieszczonego na rys. 14.



Rys. 14. Schemat syntezy SPUR pochodnych diolu OSOE i DMPA, H₁₂MDI lub HDI i PWD.

Grupy karboksylowe poprawiają biokompatybilność materiałów stosowanych w medycynie, a także mogą być wykorzystywane do modyfikacji powierzchni polimeru w wyniku szczepienia i łączenia różnych polimerów [71-73]. Z kolei, w wyniku ich jonizacji możliwe jest otrzymanie anionomerów wykorzystywanych w produkcji m.in. powłok i klejów [74-77].

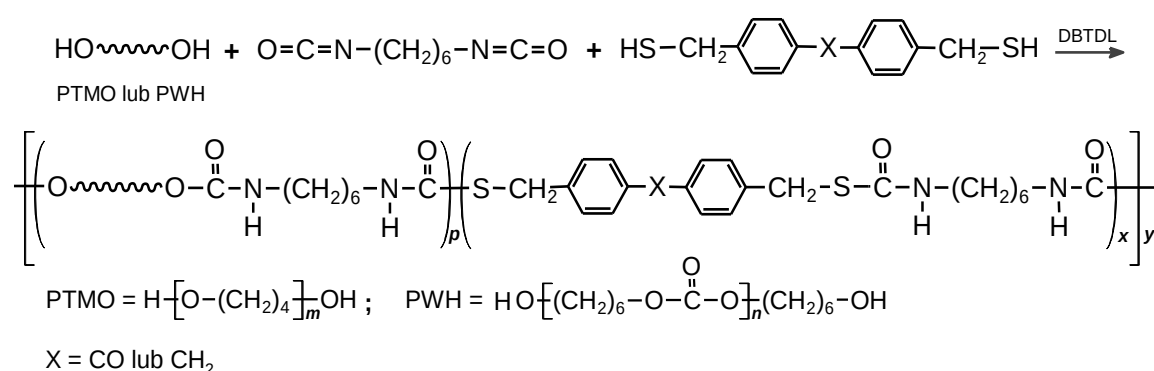
Wszystkie otrzymane SPUR były przezroczystymi materiałami, chociaż większe wartości transmitancji były stwierdzone dla polimerów otrzymanych z H₁₂MDI niż HDI (przy 800 nm: 87-93% vs. 69-75%). Te modyfikowane materiały wykazywały większą przezroczystość niż ich niemodyfikowane odpowiedniki, wzrastającą ze wzrostem zawartości DMPA. Szczególnie duże polepszenie obserwowane było w wypadku pochodnych HDI o zawartości 30 %mol. segmentów giętkich, których niemodyfikowany analog miał częściowo krystaliczną strukturę wynikającą z krystalizacji segmentów sztywnych. Wprowadzenie DMPA pozwoliło znacznie zmniejszyć uporządkowanie w tych polimerach, wskutek zaburzenia regularności ich łańcuchów. Stwierdzono ponadto, że ilość DMPA wywarła niewielki wpływ na separację mikrofazową, zarówno w wypadku polimerów opartych na HDI jak i H₁₂MDI. Zależała ona natomiast w większym stopniu od zawartości poliwęglanowych segmentów giętkich, zwłaszcza w serii H₁₂MDI. Jeśli zaś chodzi o współczynniki załamania światła to można powiedzieć, że wyraźny wpływ ilości DMPA uwidocznił się w polimerach o większej zawartości segmentów sztywnych. Obecność nietrwałych termicznie grup karboksylowych spowodowała nieznaczne pogorszenie stabilności termicznej nowo otrzymanych materiałów; jednoprocetowe ubytki masy zachodziły w zakresie temperatury 260-268°C. Omawiane polimery charakteryzowały się zróżnicowaną twardością wg Shore'a. W obu seriach większe wartości tego parametru obserwowane były dla SPUR zawierających mniej

PWD, tj. 30 %mol. Biorąc pod uwagę zawartość DMPA zauważono, że w serii HDI bardziej twarde były polimery o mniejszej jego zawartości, podczas gdy w serii H₁₂MDI było odwrotnie. Generalnie, taka zależność była stwierdzona także w wypadku modułu sprężystości. Z badań właściwości mechanicznych wynikało ponadto, że SPUR pochodne H₁₂MDI wykazywały większe wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z pochodnymi HDI: 41,2-49,3 MPa vs. 37,8-44,9 MPa, i mniejsze wydłużenia przy zerwaniu: 260-350% vs. 430-575%. Większość tych modyfikowanych polimerów ujawniała większą twardość i wytrzymałość na rozciąganie, a mniejsze wydłużenia przy zerwaniu od ich niemodyfikowanych odpowiedników. Zastosowanie mieszaniny przedłużaczy łańcuchów wywarło korzystny wpływ na wytrzymałość adhezyjną między SPUR a miedzią, która wzrosła ponad trzykrotnie. Na ogół adhezja polepszała się ze wzrostem zawartości DMPA, czyli ilości polarnych grup karboksylowych.

Jak już zostało wspomniane wyżej atomy siarki były wprowadzane do łańcucha poliuretanowego nie tylko za pomocą alifatyczno-aromatycznych dioli zawierających wiązania sulfidowe ale także ditioli. Stosując te przedłużacze zostały otrzymane SPUR zawierające dodatkowo wiązania tiouretanowe, z których prawie wszystkie były TPU **[H 12 i H 13]**. W momencie podjęcia tej tematyki TPU z grupami tiouretanowymi były bardzo mało zbadaną grupą polimerów, a i obecnie w literaturze znaleźć można niewiele prac dotyczących ich syntezy i charakterystyki. Prace opublikowane przez autorów innych grup badawczych dotyczą jedynie alifatycznych ditiolowych przedłużaczy łańcuchów [78-83] i oligomeroditioli [78, 82]. Aktywny biologicznie 2,2'-oksydietanotiol, PCL o $\overline{M}_n = 2000$ g/mol i alifatyczne diizocyjaniany zostały wykorzystane do syntezy biodegradowalnych i biogodnych TPU o potencjalnym zastosowaniu w medycynie [79-81]. Ze względu na obecność wiązania tiouretanowego szybciej ulegały procesowi degradacji w porównaniu z TPU opartymi na diolowych przedłużaczach łańcuchów. Ich wytrzymałości na rozciąganie wynosiły odpowiednio ~22 MPa (pochodny HDI) i ~31 MPa (pochodny IPDI), a T_g -51°C i -38°C. Z kolei, przy użyciu butano-1,4-ditiolu lub pentano-1,5-ditiolu, PTMO o $\overline{M}_n = 1800$ g/mol i 1,4-bis(izocyjanianometylo)-cykloheksanu zostały otrzymane TPU charakteryzujące się lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi niż odpowiednie polimery nie zawierające grup tiouretanowych, ale gorszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie w zakresie 10,7-11,6 MPa vs. 12,7-14,8 MPa) [83]. Shin i współpracownicy [82] wykorzystali oligo(sulfido-estro)ditiol, heksano-1,6-ditiol oraz alifatyczne i aromatyczne

diizocyjaniany do syntezy TPU o zwiększonej elastyczności. Polimery te wykazywały zróżnicowane wartości T_g (od -57°C do -23°C), wytrzymałości na rozciąganie (od ~ 10 MPa do ~ 32 MPa) oraz wydłużenia przy zerwaniu (od 400% do 1000%).

Zastosowane alifatyczno-aromatyczne ditirole pochodne benzofenonu i difenylometanu charakteryzują się zdecydowanie mniej przykrym zapachem niż ditirole alifatyczne. Ma to duże znaczenie nie tylko podczas procesu wytwarzania materiałów polimerowych z ich udziałem, ale także w trakcie użytkowania gotowych już wyrobów. Ich stosunkowo niskie temperatury topnienia, tj. 81°C (pochodny difenylometanu) i 113°C (pochodny benzofenonu), umożliwiły przeprowadzenie reakcji syntezy metodą poliaddycji w stopie przy użyciu alifatycznego diizocyjanianu HDI. Otrzymane zostały SPUR z polieterowym (PTMO o $\overline{M}_n = 1000$ g/mol) lub poliwęglanowym (PWH o $\overline{M}_n = 860$ g/mol) segmentem giętkim. Reakcje poliaddycji były prowadzone przy stosunku molowym grup $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{SH}) = 1$, zgodnie ze schematem zamieszczonym na rys. 15.



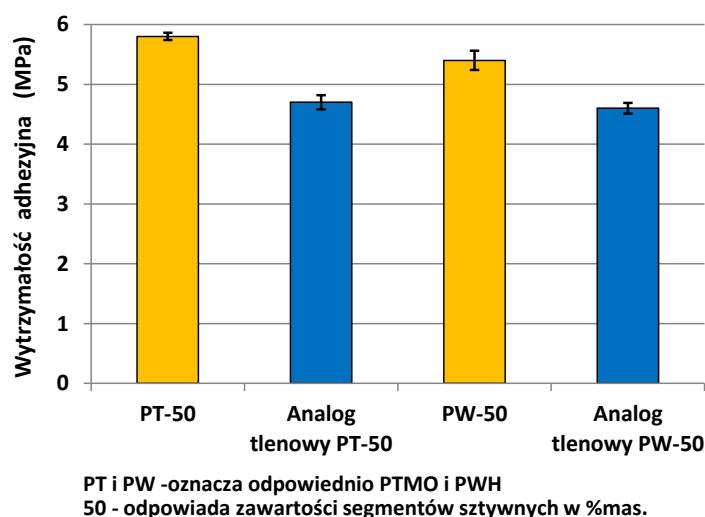
Rys. 15. Schemat syntezy SPUR pochodnych ditioli, HDI i PTMO lub PWH.

W pracy [H 12] zostały przedstawione wyniki badań dotyczące określenia struktury oraz właściwości fizykochemicznych, termicznych i mechanicznych SPUR opartych na ditiolu zawierającym ugrupowanie benzofenonu, tj. bis[4-(sulfanylometylo)-fenylo]metanonie (BT). Otrzymane polimery były kremowymi lub jasnożółtymi materiałami o dużej odporności na działanie rozpuszczalników organicznych. Charakteryzowały się one amorficzną lub częściowo krystaliczną strukturą. Z analizy danych DSC wynikało, że elastomerami były polimery o zawartości 40-80 %mol. segmentów giętkich (zawartość segmentów sztywnych ~ 20 -50 %mas.). Wykazywały one T_g od -68°C do -1°C . Niższe wartości T_g i lepszą separację mikrofazową ujawniały SPUR otrzymane z PTMO, co zostało potwierdzone przez badania wykonane przy użyciu

SEM. Z kolei, elastomery pochodne PWH charakteryzowały się dużo większą wytrzymałością na rozciąganie (21,5-32,8 MPa vs. 6,0-18,0 MPa), większą twardością wg Shore'a (25D-44D °Sh vs. 21D-33D °Sh) i mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu (330-550% vs. 420-790%). W obu seriach wzrost zawartości segmentów giętkich powodował zmniejszanie twardości i wytrzymałości na rozciąganie, a wzrastanie wydłużenia przy zerwaniu. SPUR z polieterowym segmentem giętkim wykazywały zbliżoną stabilność termiczną do ich analogów z segmentem poliwęglanowym (temperatury 1% ubytku masy: 235-265°C vs. 240-260°C).

Kolejna praca [H 13] dotyczy charakterystyki SPUR otrzymanych z ditiolu z ugrupowaniem difenylometanu, tj. (metylenodi-1,4-fenyleno)dimetanotiolu (DT). Zsyntezowane zostały polimery o zawartości segmentów sztywnych w zakresie 40-60 %mas, a nie jak poprzednio ~20-70 %mas. Było to spowodowane tym, że polimery pochodne BT o zawartości segmentów sztywnych ~70 %mas. nie były elastomerami, natomiast te o zawartości ~20 %mas. wykazywały niezadawalającą wytrzymałość na rozciąganie, a nadal jednym z głównych celów kontynuowanych badań było otrzymanie elastomerów o dobrej wytrzymałości. SPUR były białymi materiałami i podobnie jak pochodne benzofenonu były odporne na działanie powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych. Rozpuszczały się całkowicie lub częściowo jedynie w mieszaninie fenol/1,1,2,2-tetrachloroetan. Oznaczone w tej mieszaninie lepkości zredukowane wskazywały na ich duże masy molowe. Wszystkie nowo otrzymane polimery ujawniały T_g charakterystyczne dla TPU, mieszczące się w zakresie -64 - -44°C (dla pochodnych PTMO) i -26 - -22°C (dla pochodnych PWH), wskazujące na stosunkowo dobrą separację mikrofazową, którą potwierdziły obrazy fazowe uzyskane przy użyciu AFM. Użycie DT zamiast BT pozwoliło na znaczne obniżenie wartości T_g SPUR z poliwęglanowym segmentem giętkim, a tym samym poszerzyło temperaturowy zakres ich stosowania jako elastomerów. Było to spowodowane mniejszą kompatybilnością między poliwęglanowymi segmentami giętkimi a segmentami sztywnymi zbudowanymi z ditiolu z ugrupowaniem difenylometanu niż z segmentami sztywnymi zbudowanymi z ditiolu z ugrupowaniem benzofenonu. Z drugiej strony, segmenty sztywne zawierające ugrupowanie difenylometanu wykazywały większą tendencję do tworzenia dobrze uporządkowanych domen. Wszystkie SPUR miały częściowo krystaliczną strukturę związaną z krystalizacją jedynie tiouretanowych segmentów sztywnych. Oznaczone za pomocą XRD stopnie krystaliczności, w zakresie 10,0-16,5%, wzrastały wraz ze wzrostem zawartości tych segmentów w polimerze.

Większy stopień separacji mikrofazowej i obecność lepiej uporządkowanych domen segmentów sztywnych wpłynęły korzystnie na wytrzymałość na rozciąganie tych SPUR, zwłaszcza z poliwęglanowymi segmentami giętkimi. Charakteryzowały się one bowiem znacznie większymi wartościami tego parametru niż polimery otrzymane z BT: 36,8-42,6 MPa (seria PWH) i 20,4-28,0 MPa (seria PTMO). Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zarówno SPUR oparte na BT jak i DT wykazywały znacznie większą wytrzymałość na rozciąganie niż polimery otrzymane bez użycia przedłużacza łańcuchów, tzn. zsyntezowane jedynie z HDI i PTMO lub PWH (odpowiednio 4,5 MPa i 13,0 MPa). SPUR serii PWH ujawniały także większe wartości twardości wg Shore'a (41D-52D °Sh vs. 35D-51D °Sh) i modułu sprężystości (32,2-83,9 MPa vs. 30,9-72,0 MPa). Rodzaj użytego segmentu giętkiego jak i jego ilość nie miały natomiast istotnego wpływu na stabilność termiczną tych polimerów. Określone z krzywych TG temperatury 1%, 5% i 10% ubytku masy były do siebie zbliżone, i wynosiły odpowiednio 254-262°C, 279-289°C i 291-301°C. Analiza lotnych produktów rozkładu przeprowadzona dla wybranych polimerów pokazała, że rozkład segmentów sztywnych związany był z emisją głównie siarczku karbonylu, izocyjanianu, ditlenku węgla, disiarczku węgla i węglowodorów aromatycznych. Na jej podstawie możliwe było określenie rodzaju mechanizmu według jakiego rozkładały się wiązania tiouretanowe. Z kolei, z danych otrzymanych w badaniach adhezyjnych wynikało, że częściowe zastąpienie wiązań uretanowych tiouretanowymi powoduje około 20% wzrost wytrzymałości adhezyjnej połączenia międzypolimer, co widać na rys. 16.



Rys. 16. Wytrzymałość adhezyjna SPUR pochodnych ditiolu DT i ich tlenowych analogów.

Podsumowanie

- Otrzymano szereg alifatyczno-aromatycznych dioli zawierających w swojej strukturze atomy siarki oraz dwa alifatyczno-aromatyczne ditiole, które następnie zostały zastosowane jako niekonwencjonalne przedłużacze łańcuchów w syntezie nowych termoplastycznych SPUR z wiązaniami sulfidowymi lub tiouretanowymi.
- Na bazie ww. przedłużaczy oraz handlowych diizocyjanianów (HDI, MDI, H₁₂MDI) i polimerodioli (polieterodiolu, poliestrodiolu i poliwęglanodioli) o różnej masie molowej zsyntezowano ponad trzydzieści serii nowych SPUR, różniących się zawartością segmentów giętkich i sztywnych, przy wykorzystaniu preferowanej w przemyśle jednoetapowej metody poliaddycji w stopie.
- Określono ich strukturę oraz podstawowe właściwości fizykochemiczne, termiczne i mechaniczne, a w pewnych wypadkach również adhezyjne, optyczne i przeciwdrobnoustrojowe.
- Otrzymane SPUR, w przeważającej ilości TPU, wykazywały zróżnicowane właściwości, uzależnione od rodzaju zastosowanych reagentów jak i stosunku przedłużacza do polimerodiolu.
- W grupie polimerów opartych na diolach z ugrupowaniem difenylometanu (E, P i H) najlepsze właściwości niskotemperaturowe i jednocześnie najlepszą wytrzymałość na rozciąganie ujawniły niektóre TPU pochodne diolu P, MDI i PTMO o masie molowej 2000 g/mol. Wykazały one zbliżoną lub większą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do ich komercyjnych odpowiedników PTMO/MDI/BD, tj. Pellethane®2103-70A - Pellethane®2103-85AE. Ponadto, charakteryzowały się stosunkowo dobrą stabilnością termiczną. Dodatkową zaletą tego typu polimerów siarkowych jest ich działanie przeciwbakteryjne oraz polepszona adhezja do miedzi w stosunku do analogicznych konwencjonalnych TPU opartych na BD. Pewnym ograniczeniem w zastosowaniu tych materiałów jest ich tendencja do żółknięcia pod wpływem światła.
- Na podstawie przeprowadzonej analizy TG-FTIR zaproponowano dodatkowy mechanizm rozkładu segmentów sztywnych zbudowanych z diolu E i MDI, związany z atakiem silnie nukleofilowego atomu siarki na grupę karbonylową i prowadzący do utworzenia siarczku karbonylu i drugorzędowej aminy.
- Zastosowanie dioli z ugrupowaniem eteru difenylu lub siarczku difenylu, zawierających jeden, dwa lub trzy atomy siarki (oznaczonych jako OSOE, SOSE i

SSSE), pozwoliło na otrzymanie SPUR o bardzo dobrej i dobrej wytrzymałości na rozciąganie niezależnie od rodzaju użytego diizocyjanianu i polimerodiolu. Największy stopień wymieszania fazowego, a tym samym najlepsza przezroczystość, zostały stwierdzone dla polimerów pochodnych PWH o masie molowej 860 g/mol. Do polimerów przezroczystych zaliczały się również niektóre pochodne PTMO i PWD o masie molowej 2000 g/mol. Zaobserwowano poza tym, że wzrost ilości atomów siarki w przedłużaczu powodował wzrost wytrzymałości adhezyjnej i współczynnika załamania światła SPUR. Te nowo otrzymane polimery wykazywały większy współczynnik załamania światła oraz większą wytrzymałość adhezyjną niż ich konwencjonalne odpowiedniki. Należy podkreślić, że dodatkową zaletą polimerów bazujących na diolu OSOE i alifatycznych diizocyjanianach jest ich odporność na żółknięcie, a także stosunkowo łatwa metoda syntezy samego diolu.

- Wykorzystując mieszaninę diolu OSOE i DMPA otrzymano pokrewne polimery zawierające w łańcuchu głównym grupy karboksylowe, o zwiększonej przezroczystości, adhezji do miedzi, wytrzymałości na rozciąganie i twardości, kosztem niewielkiego pogorszenia stabilności termicznej.
- Alternatywną grupę SPUR z atomami siarki stanowią polimery zsyntezowane przez zastąpienie przedłużaczy diolowych ditiolowymi. W badaniach wykorzystano ditiole z ugrupowaniem benzofenonu (BT) i difenylometanu (MT). Materiały o większej wytrzymałości na rozciąganie i lepszych właściwościach niskotemperaturowych uzyskano z MT. Pod względem wytrzymałości na rozciąganie przewyższały one również odpowiednie produkty oparte na diolowych przedłużaczach (E, P i H). Badania adhezyjne wykonane dla polimerów opartych na MT i jego tlenowym odpowiedniku ujawniły korzystny wpływ obecności wiązań tiouretanowych.
- Przewiduje się, że niektóre z nowych SPUR, łączące dobrą wytrzymałość na rozciąganie i dobrą stabilność termiczną z innymi interesującymi właściwościami, takimi jak dobra przezroczystość, odporność na działanie światła, aktywność przeciwbakteryjna czy zwiększona adhezja, mogą znaleźć zastosowanie w medycynie, optyce czy przemyśle samochodowym.

Literatura

1. W. Szlezyngier, Z. K. Brzozowski, *Tworzywa sztuczne*, t. 1, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
2. H. Ulrich, *Polyurethanes*. w *Encyclopedia of polymers science and technology*, H. F. Mark (red.), tom 4, Wiley, Hoboken, New Jersey 2003.

3. G. Holden, *Thermoplastic elastomers*. w *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, J. Kroschwitz (red.), tom 24, Wiley Interscience, New York 2007.
4. M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2015.
5. W. Szlezyngier, *Tworzywa sztuczne*, t. 3, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1999.
6. S. Gogolewski, *Colloid Polym. Sci.*, 1989, 267, 757.
7. K. Stokes, R. McVenes, J. M. Anderson, *J. Biomater. Appl.*, 1995, 9, 321.
8. R. J. Zdrahala, *J. Biomater. Appl.*, 1996, 11, 37.
9. A. Piegat, M. El Fray, *Polim. Med.*, 2016, 46, 79.
10. Z. Wirpsza, *Poliuretany. Chemia, technologia i zastosowanie*, WNT, Warszawa 1991.
11. Z. Wirpsza: *Poliuretany*. w Z. Florjańczyk, S. Penczek (red.), *Chemia polimerów*, t. 2, Ofic. Wyd. PW, Warszawa 1997.
12. C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Elsevier Science Publishers Ltd, London 1992.
13. A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materiały polimerowe*, PWN, Warszawa 2014.
14. C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, Springer-Verlag, Wien 2011.
15. C. M. Gomez, D. Gutierrez, M. Asensio, V. Costa, A. Nohales, *J. Elastom. Plast.*, 2016, 49, 77.
16. D. Rosu, L. Rosu, C. N. Cascaval, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, 591.
17. J. Datta, P. Kasprzyk, *Polym. Eng. Sci.*, 2018, 58, E14-E35.
18. I. Resiak, G. Rokicki, *Polimery*, 2000, 45, 592.
19. R. J. Zdrahala, I. J. Zdrahala, *J. Biomater. Appl.*, 1999, 14, 67.
20. A. Mathur, T. Collier, W. Kao, M. Wiggins, M. Schubert, A. Hiltner, J. Anderson, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1997, 36, 246.
21. K. Stokes, R. McVenes, J. M. Anderson, *J. Biomater. Appl.*, 1995, 9, 321.
22. E. M. Christenson, M. Dadsetan, M. Wiggins, J. M. Anderson, *J. Biomed Mater. Res.*, 2004, 69A, 407.
23. E. M. Christenson, J. M. Anderson, A. Hiltner, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2006, 76A, 480.
24. H. Salacinski, N. Tai, R. Carson, A. Edwards, G. Hamilton, A. Seifalian, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, 59, 207.
25. A. Reed, J. Potter, M. Szycher, *J. Biomater. Appl.*, 1994, 8, 210.
26. P. A. Gunatillake, G. F. Meijs, S. J. McCarthy, R. Adhikari, N. Sherriff, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69, 1621.
27. S. H. Hsu, Y. C. Kao, Z. C. Lin, *Macromol. Biosci.*, 2004, 4, 464.
28. X. Liu, T. Wang, J. Li, J. Cheng, J. Zhang, *J. Polym. Res.*, 2015, 22, 149.
29. D. J. Liaw, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66, 1251.
30. S. Oprea, A. Joga, B. Zorlescu, V. Oprea, *High Perform. Polym.*, 2014, 26, 859.
31. B. Szczepaniak, K. C. Frisch, P. Penczek, E. Rudnik, M. Cholińska, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31, 3231.

32. T. Padmavathy, K. S. V. Srinivasan, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, 2003, C43, 45.
33. T. Łazarewicz, J. T. Haponiuk, A. Balas, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2000, 60, 111.
34. A. Duda, S. Penczek, *Sulfur-containing polymers*. w *Encyclopedia of polymers science and technology*, H. F. Mark (red.), tom 16, Wiley, Hoboken, New Jersey 1989.
35. A. Kultys, *Sulfur-containing polymers*. w *Encyclopedia of polymers science and technology*, H. F. Mark (red.), tom 4, Wiley, Hoboken, New Jersey 2003.
36. W. Podkościelny, M. Podgórski, *Angew. Makromol. Chem.*, 1996, 241, 135.
37. W. Podkościelny, W. Rudź, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 53, 815.
38. W. Podkościelny, B. Tarasiuk, *Angew. Makromol. Chem.*, 1993, 207, 173.
39. W. Podkościelny, W. Rudź, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 47, 1523.
40. W. Podkościelny, W. Rudź, *Eur. Polym. J.*, 1993, 29, 69.
41. W. Podkościelny, B. Tarasiuk, *Angew. Makromol. Chem.*, 1996, 234, 145.
42. W. Podkościelny, J. Dethloff, M. Dethloff, *Angew. Makromol. Chem.*, 1991, 188, 155.
43. W. Podkościelny, J. Dethloff, M. Dethloff, J. Brunn, *Angew. Makromol. Chem.*, 1991, 188, 143.
44. A. Kultys, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 3977.
45. A. Kultys, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 3523.
46. A. Kultys, *Int. J. Polym. Mater.*, 2003, 52, 773.
47. D. Wdowicka, W. Podkościelny, *Iran. Polym. J.*, 1996, 5, 175.
48. D. Wdowicka, W. Podkościelny, H. Maziarczyk, *Iran. Polym. J.*, 1997, 6, 253.
49. A. Kultys, W. Podkościelny, W. Majewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 1767.
50. A. Kultys, W. Podkościelny, S. Pikus, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 1999, 4140.
51. D. Wdowicka, W. Podkościelny, A. Kultys, *Iran. Polym. J.*, 2000, 9, 97.
52. D. Wdowicka, W. Podkościelny, M. Rogulska, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 88, 380.
53. A. Kultys, S. Pikus, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 1733.
54. Y. W. Tang, R. S. Labow, J. P. Santerre, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, 57, 597.
55. D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60, 557.
56. D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 1068.
57. A. Niemczyk, A. Piegat, Á. Sonseca Olalla, M. El Fray, *Eur. Polym. J.*, 2017, 93, 182.
58. J. Simon, F. Barla, A. Kelemen-Haller, F. Farkas, M. Kraxner, *Chromatographia*, 1988, 25, 99.
59. L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, Y. Shuqin, W. K. Chow, *Polym.-Plast. Technol.*, 2006, 45, 95.
60. K. Pielichowski, J. Pielichowski, A. Prociak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 67, 1465.
61. Strona internetowa <http://www.matweb.com>.
62. J. Guo, M. Zhao, Y. Ti, B. Wang, *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 5508.
63. E. G. Bajsic, V. Rek, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 79, 864.

64. K. M. Zia, M. Barikani, I. A. Bhatti, M. Zuber, H. N. Bhatti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 1840.
65. G. S. Jha, G. Seshadri, A. Mohan, R. K. Khanda, *E-Polymers*, 2008, 8, 376.
66. S. Penczek, K. C. Frisch, B. Szczepaniak, E. Rudnik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31, 1211.
67. C. Hepburn, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 1992, 1, 84.
68. M. Rogulska, A. Kultys, S. Pikus, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110, 1677.
69. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, 2008, 48, 297.
70. D. K. Lee, H. B. Tsai, R. S. Tsai, P. H. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, 2007, 47, 695.
71. D. Klee, H. Höcker, *Polymers for biomedical applications: improvement of the interface compatibility w Biomedical applications polymer blends. Advances in polymer science*, G. C. Eastmond, H. Höcker, D. Klee (red.), tom 149, Springer, Berlin, Heidelberg 2000.
72. J. Čulin, I. Šmit, Z. Veksli, A. Anžlovar, M. Žigon, *Polym. Int.*, 2006, 55, 285.
73. P. P. KosheelaDevi, T. I. Tuan Noor Maznee, S. S. Hoong, H. Nurul 'Ain, S. Mohd. Norhisham, M. N. Norhayati, A. Srihanum, S. K. Yeong, A. H. Hazimah, V. Sendijarevic, A. Sendijarevic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, 133, 43614.
74. E. Žagar, E. Žigon, *Polymer*, 1999, 40, 2727.
75. P. Antony, S. K. De, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, 2001, C41, 41.
76. P. Król, *Prog. Mater. Sci.*, 2007, 52, 915.
77. P. Król, *Polimery*, 2009, 54, 487.
78. Y. S. Lipatov, S. Muller, V. P. Privalko, H. Singer, *Angew. Makromol. Chem.*, 1979, 82, 79.
79. K. Górna, S. Połowinski, S. Gogolewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 156.
80. K. Górna, S. Gogolewski, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2002, 75, 113.
81. D. Eglin, S. Griffon, M. Alini, *J. Biomat. Sci.-Polym. Ed.*, 2010, 21, 477.
82. J. Shin, H. Matsushima, J. W. Chan, C. E. Hoyle, *Macromolecules*, 2009, 42, 3294.
83. R. Rahmawati, S. Nozaki, K. Kojio, A. Takahara, N. Shinohara, S. Yamasaki, *Polym. J.*, 2019, 51, 265.

5) Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Mój całkowity dorobek naukowo-badawczy obejmuje 46 artykułów naukowych, z których 20 ukazało się w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym posiadających IF (18 z tych prac po uzyskaniu stopnia doktora), 56 prezentacji w formie posterów oraz 10 wystąpień ustnych na konferencjach krajowych, międzynarodowych oraz Wydziałowych Konferencjach Sprawozdawczych.

Pozostałe bibliometryczne wskaźniki moich dokonań naukowo-badawczych są następujące:

- sumaryczny IF = 33,828;
- liczba cytowań (bez autocytowań), dane z dn. 9 kwietnia 2019 r.:
według bazy *Scopus*: 341 (291),
według bazy *Web of Science*: 313 (269);
- indeks Hirscha:
według bazy *Scopus*: 10,
według bazy *Web of Science*: 10.

Początki mojej pracy naukowo-badawczej sięgają roku 1997, kiedy to zostałam zatrudniona na etacie asystenta naukowo-dydaktycznego w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej kierowanym przez dr hab. Wawrzyńca Podkościelnego prof. UMCS. We współpracy z zespołem prof. dr hab. Wawrzyńca Podkościelnego, m.in. dr hab. Anną Kultys, dr Danutą Wdowicką i inż. Elżbietą Poździk, rozpoczęłam badania dotyczące nowych termoplastycznych poliuretanów. Skupiłam się głównie na syntezie i charakterystyce niesegmentowych i segmentowych poliuretanów zawierających w swojej strukturze ugrupowanie difenyloetanu. Układ difenyloetanu wydawał się interesujący ze względu na możliwość otrzymania polimerów o właściwościach ciekłokrystalicznych. Poliuretany niesegmentowe (regularne) zsyntetyzowałam metodą poliaddycji w stopie lub roztworze, przy użyciu pięciu nieopisanych w literaturze dioli zawierających wiązania sulfidowe, a różniących się ilością grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym, oraz alifatycznego (HDI) lub aromatycznego (MDI) diizocyjanianu i scharakteryzowałam jako potencjalne segmenty sztywne w poliuretanach segmentowych. Poliuretany segmentowe otrzymałam metodą jednoetapowej poliaddycji z dwóch rodzajów polimerodiolu, tj. polieterodiolu i poliestrodiołu, jako segmentów giętkich, HDI i MDI oraz ww. dioli będących niekonwencjonalnymi przedłużaczami łańcuchów. Reakcje poliaddycji przeprowadziłam w stopie lub roztworze przy stosunku molowym grup NCO/OH = 1 lub 1,05, stosując 20-80% mol. polimerodiolu. Następnie, podjęłam się określenia wpływu zarówno zastosowanego przedłużacza jak i rodzaju oraz ilości użytego diizocyjanianu i segmentu giętkiego, a także zastosowanej metody syntezy (stop, roztwór) na strukturę oraz właściwości fizykochemiczne, termiczne i mechaniczne otrzymanych materiałów. Na realizację tych badań przyznany został grant promotorski KBN, a jego rozliczenie stanowiła moja rozprawa doktorska, której obrona odbyła się w 2005 roku. W trakcie wykonywania pracy doktorskiej nawiązałam współpracę z prof. dr

hab. Stanisławem Pikusem oraz dr Elżbietą Olszewską z Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UMCS. Dotyczyła ona badań krystalograficznych nowo otrzymanych dioli i polimerów. Wyniki omówione w rozprawie zostały przedstawione w dziewięciu publikacjach, z czego cztery ukazały się w czasopismach z listy *JCR*, oraz zaprezentowane w formie posterów na krajowych konferencjach. Dwie z tych prac, które opublikowane zostały w *European Polymer Journal* w 2006 i 2007 roku do tej pory cytowane były po około 60 razy (według bazy *Scopus*).

W 2007 roku, po reorganizacji przeprowadzonej na Wydziale Chemii UMCS, rozpoczęłam pracę w Zakładzie Chemii Polimerów, którego kierownikiem jest prof. dr hab. Barbara Gawdzik. Współpracowałam głównie z dr hab. Anną Kultys (na emeryturze od 10.2017 roku), dr Andrzejem Puską oraz mgr Janiną Nowak (na emeryturze od 12.2018 roku), a współpraca ta zaowocowała dziewięcioma wspólnymi publikacjami (w tym jednej w czasopiśmie z listy *JCR*, tj. *Journal of Elastomers and Plastics*) i kilkunastoma doniesieniami konferencyjnymi (posterami i komunikatami) z zakresu m.in. termoplastycznych poliuretanów oraz ciekłokrystalicznych poliamidów. W przyszłości zamierzam nadal rozwijać swoje zainteresowania naukowe dotyczące syntezy i charakterystyki nowych termoplastycznych poliuretanów. Chciałabym szczególnie skupić się na poliuretanach wykazujących właściwości ciekłokrystaliczne. Badania z tego zakresu planuję realizować we współpracy z prof. dr hab. Stanisławem Pikusem oraz dr Elżbietą Olszewską z Zakładu Krystalografii. Biorę również pod uwagę przeprowadzenie modyfikacji poliuretanów w celu otrzymania nowych jonomerów oraz materiałów do zastosowań biomedycznych.

Aktualnie prowadzę także wspólne badania naukowe z prof. dr hab. Barbarą Gawdzik, dr hab. Małgorzatą Maciejewską, dr Martą Grochowicz i dr Joanną Osypiuk-Tomasik. Dotyczą one charakterystyki termicznej polimerowych mikrosfer stosowanych m.in. jako wypełnienia w kolumnach chromatograficznych. Z tej tematyki ukazały się dwa artykuły naukowe w *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, a trzy kolejne są przygotowywane do druku. Wyniki tych badań zostały także przedstawione na trzech konferencjach międzynarodowych.

W ramach obowiązków dydaktycznych prowadziłam zajęcia dla studentów Wydziału Chemii, Wydziału Biologii i Biotechnologii oraz Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki UMCS z zakresu chemii organicznej i chemii polimerów, w formie wykładu, laboratorium, seminariów i pracowni dyplomowych oraz magisterskich. Przygotowałam wykład *Materiały polimerowe i węglowe* w części dotyczącej właściwości termicznych, mechanicznych i optycznych polimerów dla studentów kierunku *Fizyka* sp. inżynieria nowoczesnych

materiałów. Uczestniczyłam w opracowaniu programu zajęć laboratoryjnych, w tym materiałów dla studentów, takich jak: *Polimery biodegradowalne i technologie odzysku polimerów* dla studentów kierunku *Ochrona środowiska* sp. chemia środowiska, *Klasyczna analiza jakościowa organiczna* dla studentów kierunku *Chemia* sp. chemia kryminalistyczna, *Chemia polimerów* dla studentów kierunku *Chemia* sp. chemia podstawowa i stosowana oraz *Chemia organiczna i makromolekuł* dla studentów kierunku *Chemia* sp. chemia środków bioaktywnych i kosmetyków. Ponadto, brałam udział w przygotowaniu i prowadzeniu zajęć laboratoryjnych w języku angielskim dla doktorantów realizujących swoje prace doktorskie w ramach projektu TRIPOD (*Training & Research Involving Polymer Optical Devices* – FP7/People/2013-INT - Marie Curie Actions). Wypromowałam 1 magistra i 9 licencjatów, jak również przygotowałam 5 studentów do dyplomów magisterskich. Pełniłam również funkcję egzaminatora podczas egzaminów wstępnych na kierunek *Chemia* na Wydziale Chemii UMCS w latach 2000-2002.

Poza podstawowymi obowiązkami, związanymi z prowadzeniem badań naukowych oraz zajęć dydaktycznych, biorę czynny udział w promocji Uniwersytetu, m.in. w *Kampanii promocyjnej na rzecz kierunków matematycznych, przyrodniczych i technicznych* oraz w *Dniach Otwartych* organizowanych na Wydziale Chemii. Uczestniczyłam również w organizacji sekcji polimerów 54 Zjazdu PTChem. i SITPChem. odbywającego się w Lublinie w dniach 19-22.09.2011 roku. Jestem członkiem Komitetu Sterującego (MC Substitute) oraz Work Group 4 akcji COST CA16217 finansowanej przez Unię Europejską w ramach program Horizon 2020, 2017-2021, pt. *European network of multidisciplinary research to improve the urinary stents* (ENIUS), jak również członkiem Polskiego Towarzystwa Kalorymetrii i Analizy Termicznej im. Wojciecha Świątosławskiego. Jako przedstawiciel asystentów, adiunktów i starszych wykładowców byłam członkiem Rady Wydziału Chemii UMCS w kadencji 2012-2016. Ponadto, na prośbę edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym wykonałam recenzje 22 artykułów naukowych w: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (1), *Advances in Polymer Technology* (1), *Chemical Papers* (1), *Chinese Journal of Polymer Science* (1), *Current Chemistry Letters* (1), *High Performance Polymers* (1), *Journal of Polymer Engineering* (1), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (7), *Polimery* (2), *Polymer* (2), *Polymer International* (1), *Polymer Testing* (1), *Polymers for Advanced Technologies* (2).

Magdalena Rogulska