

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: **Andrzej Swinarew**
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:
 - tytuł zawodowy magistra, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 2005
 - stopień naukowy doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa, uzyskany na podstawie wyróżnionej rozprawy doktorskiej pt.: „*Nowe polimerowe materiały fotoluminescencyjne oparte na wybranych polieterach i polioeterach o budowie gwiazdzistej*”, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, której promotorem był prof. dr hab. Andrzej Stolarzewicz, 2011, a recenzentami: prof. dr hab. inż. Adam Proń oraz prof. dr hab. Jarosław Janicki
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:
 - **2009 - 2011**, asystent naukowo-dydaktyczny, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Polimerów i Technologii Materiałów.
 - **2011 - nadal**, adiunkt, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Biomateriałów
 - **2014 – nadal**, Zastępca Kierownika Wydziałowego Laboratorium Mikrotomografii Komputerowej na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):
 - a. Tytuł osiągnięcia naukowego/ artystycznego

Otrzymywanie i zastosowanie biomateriałów polimerowych w inżynierii biomedycznej

- b. (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

[P1] **A. Swinarew**, A. Stolarzewicz†, Z. Grobelny, B. Swinarew, J. V. Grazulevicius, J. Simokaitiene, E. Andrikaityte; (2011). Star-shaped poly(2-(9-carbazolyl)methylthiirane): synthesis, analysis and photoluminescent properties. Journal of Molecular Structure, 1005, 129-133.

W pracy wykazano możliwość otrzymywania gwiazdzistych polimerów o właściwościach fotoluminescencyjnych przy wykorzystaniu cyklicznego

heksameruglicydolanu potasu jako inicjatora ze znacznym ograniczeniem możliwości wystąpienia reakcji ubocznych. Wykazano, że intensywność oraz długość fali luminescencji były zgodne z założeniami teoretycznymi.

W części badawczej zaprojektowałem oraz przeprowadziłem syntezę monomerów i polimerów o właściwościach luminescencyjnych. Produkty polimeryzacji analizowałem dwiema metodami: spektrometrią mas (MALDI ToF MS) w celu określenia ich masy cząsteczkowej i budowy chemicznej oraz analizy fluorymetrycznej w celu określenia właściwości luminescencyjnych.

Mój udział szacuję na 75 %

- [P2] Z. Grobelny, M. Matlengiewicz, J. Jurek, M. Michalak, D. Kwapulińska, **A. Swinarew**, E. Schab-Balcerzak; (2013). The influence of macrocyclic ligands and water on propyleneoxide polymerization initiated with anhydrous potassium hydroxide in tetrahydrofuran. *European Polymer Journal*, 49, 277-3288.

W pracy wykazano wpływ makrocyclicznych ligandów oraz wody na proces polimeryzacji tlenku propylenu w obecności inicjatora anionowego. Wykazano wpływ początkowego stężenia monomeru, ligandu oraz rodzaju ligandu zarówno kinetykę polimeryzacji, jak i otrzymaną strukturę materiału polimerowego oraz jego masę cząsteczkową i dyspersyjność.

W części badawczej brałem udział w zaprojektowaniu i wykonaniu cyklu syntez, indywidualnie dobieierałem oraz wykonywałem badania z wykorzystaniem technik instrumentalnych pozwalających na charakterystykę chemiczną produktu. Analizowałem poszczególne etapy syntezy przy użyciu MALDI ToF MS w celu określenia masy cząsteczkowej polimeru jak i potwierdzenia założonego wcześniej mechanizmu polimeryzacji oraz chromatografii żelowej w celu określenia udziału procentowego otrzymanych frakcji i przybliżonej masy cząsteczkowej oraz dyspersyjności

Mój udział szacuję na 65 %

- [P3] Z. Grobelny, M. Matlengiewicz, S. Golba, J. Jurek-Suliga, **A.S. Swinarew**, K. Skrzeczyna, M. Michalak, B. Swinarew; (2015). Application of Dipotassium Glycoxides-Activated 18-Crown-6 for the Synthesis of Poly(propylene oxide) with Increased Molar Mass. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20, 206-222.

W pracy wykazano wpływ nowych inicjatorów anionowych bazujących na mono- oraz dipotasowych solach glikolu dipropylenowego w procesie otrzymywania poli(tlenku propylenu) o podwyższonej masie cząsteczkowej. Wykazano istotny wpływ zastosowanych układów inicjujących na strukturę oraz masę cząsteczkową tak otrzymywanych materiałów.

Brałem udział w zaprojektowaniu i wykonaniu szeregu syntez chemicznych oraz wyborze jak i wykonaniu pełnego panelu analiz wraz z preparatyką prób oraz wykorzystaniem technik instrumentalnych pozwalających na charakterystykę chemiczną produktu. Analizowałem poszczególne etapy procesu polimeryzacji przy użyciu MALDI ToF MS w celu określenia masy cząsteczkowej, budowy polimeru,

mechanizmu polimeryzacji, oraz chromatografii żelowej, w celu określenia udziału procentowego otrzymanych frakcji i przybliżonej masy cząsteczkowej oraz dyspersyjności. Określiłem produkty uboczne reakcji i zinterpretowałem uzyskane wyniki.

Mój udział szacuję na 59%

- [P4] Z. Grobelny, M. Matlengiewicz, K. Skrzeczyna, **A.S. Swinarew**, S. Golba, J. Jurek-Suliga M. Michalak, B. Swinarew; (2015). Ring-Opening Polymerization of Lactones Initiated with Metal Hydroxides Activated Macrocyclic Ligands—Determination of Mechanism and Structure of Polymers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20, 457-468.

W pracy opisano polimeryzację potencjalnie biokompatybilnych laktonów inicjowaną makrocyclicznymi ligandami aktywowanymi wodorotlenkami metali oraz ich wpływ na proces polimeryzacji β -butyrolaktonu i ϵ -kaprolaktonu. Wykazano wpływ początkowego stężenia monomeru, ligandu oraz rodzaju ligandu zarówno na sam proces polimeryzacji jak i otrzymaną strukturę materiału polimerowego oraz jego masę cząsteczkową i dyspersyjność.

Brałem udział w zaprojektowaniu i wykonaniu syntez, wyborze technik instrumentalnych pozwalających na charakterystykę chemiczną struktury wewnętrznej. Prowadziłem preparatykę laboratoryjną, wykonywałem pomiary, interpretowałem wyniki oraz uczestniczyłem w określeniu mechanizmu otrzymywania makrocząsteczek. Wykonywałem analizę poszczególnych etapów syntezy przy użyciu MALDI ToF MS w celu określenia masy cząsteczkowej polimeru oraz chromatografii żelowej, w celu określenia udziału procentowego otrzymanych frakcji i przybliżonej masy cząsteczkowej, jak i ewentualnych produktów reakcji ubocznych.

Mój udział szacuję na 59%

- [P5] B. Swinarew, **A.S. Swinarew**; (2014). MALDI – metoda do zastosowań w analizie strukturalnej polimerów. *Wiadomości chemiczne*, 68, 646-660.

Artykuł przeglądowy habilitanta stanowiący formę przewodnika opisującego zastosowanie techniki MALDI ToF MS w inżynierii materiałowej w oparciu o wieloletnie doświadczenie w analizie struktury otrzymywanych polimerów.

W pracy przedstawiono nowoczesną spektrometrię mas (MS) z miękką jonizacją, co oferuje możliwość badania najdrobniejszych zmian struktury materiałów wielkocząsteczkowych ze szczególnym uwzględnieniem materiałów biokompatybilnych oraz organicznych. W artykule przedstawiłem najnowsze osiągnięcia w dziedzinie preparowania próbek, uzyskiwania wysokiej rozdzielczości masowej, identyfikacji polimerów i kopolimerów, dokładności wyznaczania masy molowej, identyfikacji funkcyjnych, w tym terminalnych, analizy sekwencji kopolimeru, monitorowania reakcji polimeryzacji oraz połączenia MALDI ToF MS z chromatografią cieczową. Artykuł stanowi swoistego rodzaju wykazanie ogromnych zalet techniki MALDI ToF

MS jako narzędzia analitycznego nowoczesnych materiałów dla celów inżynierii biomedycznej.

Mój udział szacuję na 80%.

- [P6] M. Reszke, M. Środulska, J. Paluch, K. Jasik, H. Okła, J. Gabor, M. Łężniak, B. Swinarew, **A.S. Swinarew**; (2015). Próba rekonstrukcji krtani przy użyciu technik prototypowania 3D z wykorzystaniem poliwęglanu Makrolon® 2600. Przetwórstwo Tworzyw, 6, 487-492.

W oparciu o zdobyte doświadczenie w otrzymywaniu i modyfikowaniu materiałów polimerowych zaproponowałem wykorzystanie jednego z eksperymentalnie domieszkowanych materiałów w rekonstrukcji i implantologii. Materiałem użytym do wydruku modeli 3D był modyfikowany poliwęglan według patentu [P20] przygotowanego przez habilitanta w trakcie cyklu badań. Na podstawie badań własnych oraz danych literaturowych dobrałem materiał pod kątem aplikacji medycznych a także dobrałem parametry wydruku, wykonania blendy, oraz zinterpretowałem otrzymane wyniki.

Mój udział szacuję na 76%.

- [P7] A. Służalek, A. Fujarski, B. Rozwadowska, K. Kubik, **A.S. Swinarew**; (2016). Nowoczesne materiały do szybkiego prototypowania; Przetwórstwo Tworzyw 22, 142-144.

W oparciu o zdobyte doświadczenie w otrzymywaniu i modyfikowaniu materiałów polimerowych zaproponowałem wykorzystanie oraz wykonałem eksperymentalnie domieszkowany materiał bazujący na poliestrach domieszkowanych polieterolami do wytwarzania drobnej aparatury medycznej technologią przyrostową. Materiałem użytym do wydruku modeli 3D był modyfikowany poliwęglan według opracowanego patentu [P20] Na podstawie oczekiwanych właściwości oraz badań własnych jak i przeglądu literaturowego dobrałem materiał pod kątem aplikacji medycznych ze szczególnym uwzględnieniem możliwości sterylizacji oraz zabezpieczenia powierzchni przed tworzeniem i przyleganiem biofilmu a także dobrałem parametry wydruku oraz opracowałem technologię wykonania blendy, jak i zinterpretowałem otrzymane wyniki

Mój udział szacuję na 84%.

- [P8] M. Gawęł, A. Guia, K. P. Jasik, B. Swinarew, H. Okła, **A. Swinarew**; (2016) *First attempts to 3D printing spine implants – human spine biomechanics* Przetwórstwo Tworzyw 2 4-9.

W oparciu o zdobyte doświadczenie w otrzymywaniu i modyfikowaniu materiałów polimerowych do zastosowań medycznych zaproponowałem wykorzystanie oraz wykonałem eksperymentalnie domieszkowany materiał do wytwarzania implantów

medycznych ze szczególnym uwzględnieniem implantów kostnych kręgosłupa. Materiałem użytym do wydruku modeli 3D był modyfikowany poliwęglan według własnego patentu [P25]. Na podstawie badań fizyko-mechanicznych kręgów wyznaczyłem właściwości jakimi powinien charakteryzować się materiał przeznaczony na implanty. Na podstawie wyznaczonych właściwości dobrałem materiał pod kątem wykonania implantów o właściwościach jak najbardziej zbliżonych do materiału kostnego kręgu z zachowaniem możliwości wytwarzania technikami przyrostowymi. Dodatkowo materiał został przebadany pod kątem zabezpieczenia powierzchni przed tworzeniem i przyleganiem biofilmu. Dobrałem także parametry wydruku oraz opracowałem technologię wykonania blendy, jak i zinterpretowałem otrzymane wyniki w celu otrzymania powierzchni umożliwiającej przyleganie i wzrost komórek kostnych.

Mój udział szacuję na 77%

- [P9] **A. S. Swinarew**, T. Flak, B. Rozwadowska, H. Okła, J. Gabor, M. Łężniak, K. Kubik, B. Swinarew, S. Boryczka. (2017). *Nowy polimerowy materiał bakteriostatyczny modyfikowany pochodną rodaminą B (RTF)* Przemysł Chemiczny 2017/7.

W oparciu o zdobyte doświadczenie w projektowaniu nowoczesnych biomateriałów polimerowych do szybkiego prototypowania w aplikacjach medycznych oraz mając na uwadze niedogodności wynikające ze stosowania domieszek nieorganicznych zaproponowałem i zsyntezowałem pochodną rodaminą B. Przygotowana pochodna rodaminowa została następnie wykorzystana jako modyfikator właściwości bakteriostatycznych otrzymywanego na skalę przemysłową poliwęglanu. Zmodyfikowany polimer wykazywał właściwości antybakteryjne w odniesieniu do Escherichia coli. Na podstawie wyznaczonych właściwości opracowałem i zsyntezowałem organiczny modyfikator pod kątem wykonania materiału bakteriostatycznego z zachowaniem możliwości przetwarzania technikami przyrostowymi. Modyfikowany według mojego pomysłu materiał został zsyntezowany i przebadany pod kątem zabezpieczenia powierzchni przed tworzeniem i przyleganiem biofilmu. Opracowałem także parametry przetwórstwa oraz technologię wykonania blendy, jak i zinterpretowałem otrzymane wyniki w celu otrzymania materiału bakteriostatycznego w całej objętości.

Mój udział szacuję na 65%

- [P10] **A. Swinarew**, B. Mika, J. Paluch, J. Gabor, M. Łężniak, H. Okła, T. Flak, B. Swinarew, K. Kubik; (2018). *Novel tumor protein markers collection by the use of highly porous organic material for the upper and lower respiratory system – preliminary results.* [w:] Innovations in Biomedical Engineering. M. Gzik, E. Tkacz, Z. Paszenda, E. Piętka (red). Springer International Publishing

W oparciu o zdobyte doświadczenie w otrzymywaniu i modyfikowaniu materiałów polimerowych zaproponowałem wykorzystanie oraz wykonałem eksperymentalnie domieszkowany materiał porowaty na bazie otrzymanego przeze mnie wcześniej gwiazdzistego polioliu. Materiał został wykorzystany jako faza sorbująca powietrze

oddechowe pacjentów ze schorzeniami górnych i dolnych dróg oddechowych. Badania kliniczne oraz wykonane przeze mnie analizy z zastosowaniem technik chromatograficznych i spektralnych pozwoliły na wykazanie wysokiej skuteczności tego typu materiałów podczas zbierania fazy oddechowej. Wykazałem również przydatność technik chromatograficznych i spektralnych o ocenie instrumentalnej górnych i dolnych dróg oddechowych ze szczególnym wyróżnieniem markerów nowotworu płaskonabłonkowego.

Mój udział szacuję na 70 %

- [P11] A. Skubis, B. Sikora, K. Kubik, T. Flak, U. Mazurek, H. Okła, **A. Swinarew** (2017). *Cytotoksyczność poliwęglanu napełnianego haloizytem, montmorylonitem i pochodną rodaminą B* Przemysł Chemiczny 2017/10.

W celu wykazania biogodności oraz możliwości zastosowania w aplikacjach medycznych otrzymanych materiałów opracowałem oraz otrzymałem nowoczesne materiały polimerowe domieszkowane haloizytem, montmorylonitem oraz pochodną rodaminą B. W celu oceny ich biokompatybilności oraz wskazania materiału posiadającego potencjalne możliwości zastosowania w medycynie regeneracyjnej przeprowadziłem testy cytotoksyczności w warunkach in vitro. Celem przeprowadzonych przeze mnie badań była ocena czy materiały polimerowe napełniane montmorylonitem, haloizytem oraz rodaminą B w warunkach hodowli komórkowej ulegają wydzieleniu do medium hodowlanego oraz czy ich obecność zmienia żywotność komórek macierzystych. Dokonano oceny aktywności mitochondrialnej komórek macierzystych izolowanych z tkanki tłuszczowej mających szerokie zastosowanie w medycynie regeneracyjnej szczególnie terapii ubytków tkanki kostnej, która wydaje się być szczególnie interesująca pod kątem tworzenia personalizowanych implantów czy wszczepów.

Mój udział szacuję na 35%

- [P12] **A. Swinarew**, M. Łężniak, J. Gabor, T. Flak, K. Kubik H. Okła, A. Bielicka, A. Kwaśniewska, A. Guia, B. Swinarew; (2018). *Star – shaped poly(propylene oxide) as an x-ray sensitive material. Przetwórstwo Tworzyw 1* 69-85.

W pracy wykazano wpływ promieniowania jonizującego na proces sieciowania gwiazdzistych polimerów tlenku propylenu otrzymanych w obecności inicjatora anionowego. Wykazano wpływ dawki promieniowania oraz czasu ekspozycji na masę cząsteczkową i dyspersyjność badanych układów.

W części badawczej brałem udział w zaprojektowaniu i wykonaniu cyklu syntezy, indywidualnie dobieierałem oraz wykonywałem badania z wykorzystaniem technik instrumentalnych pozwalających na charakterystykę chemiczną produktu. Analizowałem poszczególne etapy syntezy przy użyciu MALDI ToF MS w celu określenia masy cząsteczkowej polimeru jak i potwierdzenia założonego wcześniej mechanizmu polimeryzacji oraz chromatografii żelowej w celu określenia udziału procentowego otrzymanych frakcji i przybliżonej masy cząsteczkowej oraz

dyspersyjności przed i po ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Zinterpretowałem wyniki oraz wyciągnąłem wnioski.

Mój udział szacuję na 70%

- [P13] **A. Swinarew**, J. Paluch; (2018). *Zastosowanie biomateriałów polimerowych w inżynierii biomedycznej. Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów, Prace Monograficzne. Inżynieria biomateriałów vol.2, 2018 Wydawnictwo Naukowe „Akapit” Kraków ISBN 978-83-65955-11-1.*

Praca monograficzna stanowiąca podsumowanie zastosowania zwłaszcza poliestrów, ale również i innych materiałów polimerowych, opracowanych w trakcie realizacji mojej pracy naukowej, w inżynierii biomedycznej. W pracy przedstawiłem podstawy dotyczące klasyfikacji i nomenklatury biomateriałów polimerowych, ich syntezy, zastosowanie, metody analizy oraz nowoczesne metody przygotowania i formowania wyrobu końcowego z wykorzystaniem technik przyrostowych i ubytkowych.

W trakcie przygotowania monografii przygotowałem oraz opracowałem rozdziały w oparciu o wyniki własnych badań oraz zdobyte doświadczenie, przygotowałem tekst do redakcji, przygotowałem i zestawilem literaturę cytowaną.

Mój udział szacuję na 80%

Opublikowane patenty wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

- [P14] A. Stolarzewicz†, Z. Grobelny, M. Szczepański, **A. Swinarew**; Numer prawa wyłącznego: PAT.217497 (rok 2012) *Sposób otrzymywania poli(tlenku propylenu)*. Polska. Zgłoszenie wynalazku P.395493 (01.07.2011)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy poli(tlenku propylenu), wykonaniem syntez, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy oraz struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu

- [P15] **A. Swinarew**, T. Flak, S. Golba, M. Łężniak, J. Gabor, M. Pawelak; Numer prawa wyłącznego: PAT.223447 (rok 2015) *Sposób otrzymywania w skali przemysłowej polieterów lub politioeterów, o budowie gwieździstej oraz ich zastosowanie*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.405553 (07.10.2013)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy polieterów jak i politioeterów oraz jej przeskalowaniem do wielkości wielkolaboratoryjnej a następnie półprzemysłowej i finalnie przemysłowej, wykonaniem syntez próbnych dzięki współpracy z „PCC Rokita”, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem

MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy oraz struktury otrzymanych produktów jak i produktów ubocznych. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu

- [P16] Z. Grobelny, **A. Swinarew**, J. Jurek-Suliga, K. Skrzeczyna, J. Gabor; Numer prawa wyłącznego: PAT.229946 (rok 2018) *Sposób otrzymywania polietero-dioli*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.409478 (12.09.2014)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy polietero-dioli, wykonaniem syntez, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy oraz struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P17] Z. Grobelny, **A. Swinarew**, J. Jurek-Suliga, K. Skrzeczyna, T. Flak; Numer prawa wyłącznego: PAT. 225946 (rok 2016) *Sposób otrzymywania poli(β -butyrolaktonu)*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.409479 (12.09.2014)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy poli(β -butyrolaktonu) wykonaniem syntez, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy oraz struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P18] Z. Grobelny, **A. Swinarew**, J. Jurek-Suliga, K. Skrzeczyna, M. Łężniak; Numer prawa wyłącznego: PAT. 225839 (rok 2016) *Sposób otrzymywania poli(ϵ -kapolaktonu)*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.409480 (12.09.2014)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy poli(ϵ -kapolaktonu) wykonaniem syntez, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy oraz struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P19] **A. Swinarew**, Z. Grobelny, T. Flak, J. Gabor, J. Jurek-Suliga, M. Łężniak, K. Skrzeczyna; Numer prawa wyłącznego: PAT.224688 (rok 2016) *Sposób otrzymywania polieterów gwiaździstych oraz zastosowanie soli potasowych cyklicznego polialkoholu, zwłaszcza alkoholu pentawodorotlenowego, w celu otrzymania polieterów gwiaździstych*. Zgłoszenie wynalazku P.411774 (31.03.2015)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy polieterów gwiaździstych wykonaniem syntez, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy

oraz struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 15% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P20] **A. Swinarew**, T. Flak, S. Golba, M. Łężniak, J. Gabor, J. Kubisztal; Numer prawa wyłącznego: PAT.223354 (rok 2015) *Sposób prowadzenia reakcji katalizy przeniesienia międzyfazowego dla substancji trudno rozpuszczalnych*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.404457 (29.07.2013)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy fotoluminescencyjnych związków organicznych z wykonaniem reakcji katalizy przeniesienia międzyfazowego dla substancji trudno rozpuszczalnych, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS, GPC oraz FT-IR i GCMS jak i interpretacją otrzymanych wyników, oznaczeniem wydajności reakcji, determinacją struktury i czystości otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 25% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P21] **A. Swinarew**, S. Golba, T. Flak, J. Gabor, M. Łężniak, P. Kulpiński, A. Erdman, B. Pęczek; Numer prawa wyłącznego: PAT.226783 (rok 2017) *Modyfikowane włókna na bazie polimerów syntetycznych i/lub naturalnych oraz ich sposób otrzymywania*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.403325 (27.03.2013)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody otrzymywania włókien syntetycznych ze szczególnym uwzględnieniem włókien o właściwościach fotoluminescencyjnych, wykonaniem syntez, analizą otrzymanych materiałów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu

- [P22] **A. Swinarew**, Z. Grobelny, T. Flak, J. Gabor, J. Jurek-Suliga, M. Łężniak, K. Skrzeczyna; Numer prawa wyłącznego: PAT. 227239 (rok 2017) *Sposób otrzymywania fotoluminescencyjnych polieterów i politioeterów*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.411773 (31.03.2015)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy fotoluminescencyjnych polieterów i politioeterów, wykonaniem syntez, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników i determinacją masy oraz struktury otrzymanych produktów. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 15% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P23] **A. Swinarew**, Z. Grobelny, K. Jasik, H. Okła, B. Rozwadowska, G. Nowicki, T. Flak, J. Gabor, M. Łężniak, B. Swinarew; Numer prawa wyłącznego: PAT225749. (rok 2016) *Sposób otrzymywania modyfikowanych poliestrów, zwłaszcza poliwęglanu, o właściwościach antybakteryjnych, stosowanych w druku przestrzennym*. Polska Zgłoszenie wynalazku P.411969 (13.04.2015)

W pracy zajmowałem się opracowaniem metody syntezy i modyfikacji poliestrów, zwłaszcza poliwęglanu, o właściwościach antybakteryjnych, stosowanych w druku przestrzennym do aplikacji medycznych, wykonaniem syntez, przetwórstwem oraz wykonaniem próbných wydruków z wykorzystaniem technologii przyrostowej FDM, analizą otrzymanych produktów z wykorzystaniem MALDI-ToF MS GPC oraz FT-IR jak i interpretacją otrzymanych wyników. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 10% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P24] **A. Swinarew**, B. Szpikowska- Sroka, H. Okła, J. Gabor, M. Łężniak, T. Flak, M. Galeja, G. Nowicki, K. Kubik Numer prawa wyłącznego: PAT.230578 (rok 2018) *Ustnik dwudrożny przeznaczony do pobierania fazy oddechowej wraz z materiałem tła.* Polska Zgłoszenie wynalazku P.415077 (04.12.2015)

W oparciu o zdobyte doświadczenie w otrzymywaniu i modyfikowaniu materiałów polimerowych zaproponowałem wykorzystanie oraz wykonałem eksperymentalnie domieszkowany materiał porowaty na bazie otrzymanego przeze mnie wcześniej gwiazdzistego polioliu wraz z autorskim urządzeniem do pobierania fazy oddechowej wraz z materiałem tła. Porowaty materiał został wykorzystany jako faza sorbująca powietrze oddechowe pacjentów ze schorzeniami górnych i dolnych dróg oddechowych. Urządzenie w formie prototypu wytworzyłem z wykorzystaniem techniki FDM z otrzymanego wcześniej bakteriostatycznego filamentu. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 35% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P25] **A. Swinarew**, H. Okła, J. Gabor, M. Łężniak, T. Flak, G. Nowicki, B. Szpikowska- Sroka, M. Galeja, K. Kubik, B. Rozwadowska, M. Błaszczuk; (04.12.2015) *Urządzenie do zbierania i przechowywania fazy oddechowej/ Device for the collection and storage of respiratory phase; Wzór przemysłowy zgłoszony w EUIPO (European Union Intellectual Property Office), Udzielone prawo z rejestracji nr 002890789-0001.*

W oparciu o zdobyte doświadczenie w otrzymywaniu i modyfikowaniu materiałów polimerowych zaproponowałem wykorzystanie oraz wykonałem eksperymentalnie domieszkowany materiał porowaty na bazie otrzymanego przeze mnie wcześniej gwiazdzistego polioliu wraz z autorskim urządzeniem do pobierania fazy oddechowej wraz z materiałem tła. Porowaty materiał został wykorzystany jako faza sorbująca powietrze oddechowe pacjentów ze schorzeniami górnych i dolnych dróg oddechowych. Urządzenie w formie prototypu wytworzyłem z wykorzystaniem techniki FDM z otrzymanego wcześniej bakteriostatycznego filamentu. Jestem głównym twórcą wzoru przemysłowego i posiadam 25% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

- [P26] **A. Swinarew**, Z. Grobelny, K. Jasik, H. Okła, B. Rozwadowska, T. Flak, J. Gabor, M. Łężniak, M. Pawelak, P. Pest, J. Wysokińska, B. Swinarew. Numer prawa wyłącznego: PAT.227758 (rok 2018). *Przyrząd do weryfikacji działania i kalibracji urządzeń do pomiarów ciśnienia śródgątkowego, zwłaszcza tonometrów Goldmanna, oraz sposób weryfikacji działania i kalibracji tych urządzeń.* Polska Zgłoszenie wynalazku P.412166 (29.04.2015)

W pracy zaprojektowałem oraz wykonałem prototyp urządzenia z wykorzystaniem opracowanego przeze mnie bakteriostatycznego poliwęglanu do weryfikacji działania i kalibracji urządzeń do pomiarów ciśnienia śródgątkowego, zwłaszcza tonometrów Goldmanna, oraz sposób weryfikacji działania i kalibracji tych urządzeń. Jestem głównym twórcą patentu i posiadam 12% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

[P27] **A. Swinarew**, B. Swinarew, G. Nowicki, H. Okła, J. Gabor, J. Wysokińska, M. Pawelak, M. Łężniak, P. Pest, T. Flak, Z. Grobelny; (05.11.2015) *Przyrząd do weryfikacji działania i kalibracji urządzeń do pomiarów ciśnienia śródgątkowego, zwłaszcza tonometrów Goldmanna / Instrument for verification of operation and calibration of devices for measuring intraocular pressure, especially the Goldmann tonometer. Wzór przemysłowy zgłoszony w EUIPO (European Union Intellectual Property Office), Udzielone prawo z rejestracji nr 002848937-0001*

W pracy zaprojektowałem oraz wykonałem prototyp urządzenia z wykorzystaniem opracowanego przeze mnie bakteriostatycznego poliwęglanu do weryfikacji działania i kalibracji urządzeń do pomiarów ciśnienia śródgątkowego, zwłaszcza tonometrów Goldmanna, oraz sposób weryfikacji działania i kalibracji tych urządzeń. Jestem głównym twórcą wzoru przemysłowego i posiadam 20% wkładu twórczego w powstanie pomysłu.

*do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego dołączono oświadczenia wszystkich współautorów pracy, określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie.

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

Celem prowadzonych przeze mnie badań stało się opracowanie technologii otrzymywania materiałów biokompatybilnych [P4, P6, P8, P9, P11, P13, P17, P18, P23] oraz materiałów z przeznaczeniem dla przemysłu medycznego przede wszystkim poli(tlenku propylenu) [P2, P3, P13, P15, P16] o masie cząsteczkowej powyżej 10 000 i zbadanie możliwości zastosowania tak syntezowanych polieteroli do modyfikacji tworzyw termoplastycznych zwłaszcza w aplikacjach medycznych zarówno do otrzymywania drobnej aparatury medycznej [P9, P23, P24, P25, P26, P27] technikami przyrostowymi jak i implantów [P6, P8, P12] oraz materiałów porowatych do sorbowania fazy oddechowej pacjentów ze schorzeniami górnych dróg oddechowych [P10, P24, P25]. Rozwiązanie to cechowało się na tyle dużą innowacyjnością jak i potencjałem komercjalizacyjnym, że stało się podstawą do zastrzeżenia w urzędzie patentowym w postaci wynalazków, wzorów przemysłowych, chronionych również w procedurach międzynarodowych. Poznaczym efektem badań modyfikacji tworzyw termoplastycznych za pomocą modyfikatorów wielko i małowcząsteczkowych stało się zatem scharakteryzowanie struktury i właściwości fizycznych, w tym mechanicznych, mieszanin polimerowych w zależności od składu ilościowego i jakościowego oraz określenie ich przydatności pod kątem szybkiego prototypowania w aplikacjach medycznych.

Przed podjęciem badań nie był znany wpływ polieteroli o masie cząsteczkowej powyżej 10 000 na modyfikowane tak długimi łańcuchami polieterowymi tworzywa termoplastyczne, jak i na otrzymane na podstawie takich polieteroli poliuretany czy domieszkowane nimi termoplasty w celu stabilizacji domieszek niskocząsteczkowych zwłaszcza nieorganicznych takich jak nanocząstki metali czy ceramiki. Problem ten wynikał z braku możliwości syntezy takich polieteroli a zwłaszcza poli(tlenku propylenu).

W dalszej pracy badawczej, nacisk położyłem przede wszystkim na poprawę właściwości fizykochemicznych takich jak stabilność UV, odporność na wysokie i niskie temperatury, kruche pękanie, ścieranie, a także właściwości wytrzymałościowe znanych tworzyw. Polieterole, a zwłaszcza poli(tlenek propylenu) zostały wytypowane do modyfikacji struktury makrocząsteczek i zwiększenia ich masy ze względu na bardzo szerokie zastosowania oraz płynną możliwość sterowania właściwościami poprzez modyfikację budowy łańcuchów polimerowych. Na podstawie przeglądu literaturowego oraz przeprowadzonych badań wykazano, że masa cząsteczkowa oraz budowa polieteroli mają

znaczący i kluczowy wpływ na finalne właściwości otrzymanych na ich podstawie modyfikowanych poliuretanów jak i domieszkowanych poliestrów.

Modyfikowane poliuretany i termoplastyczne poliestry są grupą polimerów o bardzo szerokim wachlarzu zastosowań przemysłowych ze względu na możliwości ingerencji w strukturę otrzymywanych produktów. Ogólnie przyjęta nazwa poliuretany jest w rzeczywistości skrótem myślowym i może być myląca. Zależnie od składu surowcowego i warunków reakcji w skład polimeru mogą wchodzić grupy eterowe, estrowe, uretanowe, mocznikowe, allofanianowe i inne. Badania termoplastycznych elastomerów skupiają się głównie wokół handlowych kopolio(eteroestrów), opartych na poli(tereftalanie butylenu), (PBT), poli(2,6-naftalanie tetrametylenu) (PBN), poli(tlenku etylenu) (PEOX) i poli(tlenku tetrametylenu) (PTMO). Do poliuretanów zaliczają się także kopolimery blokowe różniące się budową segmentów - ugrupowanie estrowe. W wytwarzanych przemysłowo termoplastycznych kopolimerach eterowo-estrowych (TPE-E) stosuje się najczęściej poli(tlenek tetrametylenowy) (PTMO) jako segment giętki, a poli(tereftalan butylenu) (PBT) jako segment sztywny. Możliwa jest jednak modyfikacja segmentów zarówno giętkich, jak i sztywnych. Dzięki odpowiedniemu doborowi stabilizatorów, modyfikatorów zarówno właściwości jak i przetwórstwa, a także przeciwutleniaczy oraz wyjściowych substratów można uzyskać materiały charakteryzujące się doskonałymi właściwościami użytkowymi i znaczną odpornością na oddziaływanie różnych czynników środowiskowych. Oprócz PTMO i PEOX, jako segmenty giętkie najczęściej stosuje się inne poli(tlenki alkilenowe) (kopolimery C2, C3, C4), poli(bursztynian butylenu) i inne alifatyczne poliestry, polikaprolakton (PCL) i polipiwalolakton (PVL), alifatyczne poliwęglany (PC), poliestry zawierające mery dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, poliamid 66 i jego pochodne, poliolefiny i kauczuki dienowe oraz poli(dimetylosiloksany).

Podstawowymi surowcami w syntezie poliuretanów, obok izocyjanianów, są związki polihydroksylowe zwane polioliami. Stanowią one około 2/3 składu jakościowego poliuretanów. Są substancjami o długich elastycznych łańcuchach, o masie cząsteczkowej od 500 do 9000, zakończone co najmniej dwiema grupami hydroksylowymi. Substancje te nadają elastyczność i miękkość oraz odporność na niskie temperatury, są zwykle najtańszymi składnikami poliuretanów. Polieterole stosowane w technologii to przeważnie politlenki propylenu lub kopolimery tlenku propylenu i etylenu z glikolami lub polioliami. Otrzymywanie polieteroli polega na reakcji addycji tlenku propylenu, rzadziej tlenku etylenu lub najczęściej równocześnie obu tych związków do glikoli, gliceryny, sacharozy, sorbitu i amin. Bardzo reaktywne samokatalizujące oligoeterole otrzymuje się polimeryzując tlenek

propylenu z zastosowaniem amin. Jednym z takich polieteroli jest Rokopol T otrzymywany przez polimeryzację tlenku propylenu z zastosowaniem mieszaniny dwóch amin: o-toluilenodiaminy i trietanolaminy. Surowcami są oligomeryczne poliestry lub polietero o łańcuchach zakończonych grupami wodorotlenowymi oraz diizocyjaniany. Obecność pierścieni aromatycznych, a także zwiększenie liczby wiązań uretanowych w cząsteczce poliuretanu wpływa na usztywnienie jej łańcucha, w konsekwencji zwiększenie wytrzymałości przy równoczesnym zmniejszeniu elastyczności. Natomiast obecność wiązania eterowego oraz rozgałęzienie łańcucha zwiększają elastyczność poliuretanu, a tym samym zmniejszają jego wytrzymałość na zerwanie w statycznej próbie rozciągania i ogranicza możliwość wystąpienia kruchego pęknięcia. Stosując dodatki sieciujące można uzyskać sztywny układ makrocząsteczek, który można stosować jako dodatek do produkowanych na szeroką skalę polimerów handlowych takich jak: polistyren, poli(metakrylan metylu), poliwęglan, polipropylen, polietylen.

Poli(tlenek propylenu) produkowany jest na skalę przemysłową od połowy ubiegłego wieku. Jest jednym z najważniejszych substratów stosowanych w przemyśle poliuretanowym i przemyśle środków powierzchniowo czynnych oraz materiałów porowatych. Zainteresowanie tym polimerem wynika z jego różnorodnych zastosowań, począwszy od wykorzystania jako modyfikatory, emulsje, dodatki do paliw, domieszki do termoplastów. Dobre właściwości mechaniczne oraz biogodność doprowadziły do wprowadzenia tego typu materiałów w środowisko aplikacji biomedycznych i klei biokompatybilnych. Polimer ten z dwiema bądź z trzema grupami hydroksylowymi służy głównie jako substrat w syntezie poliuretanów, które w postaci wyrobów zastępujących naturalną skórę wytwarzane są między innymi przez przemysł meblarski, kaletniczy, samochodowy, obuwniczy oraz z których otrzymuje się różnego rodzaju pianki stosowane na przykład w przemyśle odzieżowym, meblowym, samochodowym, górniczym i kosmetycznym. Istnieją również próby wprowadzania tak otrzymanych pian zwłaszcza otwarto komórkowych na rynki, gdzie liczy się absorbowanie wilgoci lub innych zanieczyszczeń ciekłych. Wykorzystywane są również do produkcji narzędzi medycznych oraz opakowań na żywność. W ciągu ostatnich sześćdziesięciu lat nastąpił dynamiczny rozwój technologii wytwarzania tego rodzaju polimerów. W ostatnim dwudziestoleciu ukazało się na ten temat wiele monografii i artykułów przeglądowych.

Zachodząca podczas polimeryzacji tlenku propylenu reakcja przeniesienia łańcucha na monomer ogranicza masę cząsteczkową polimeru do M_n równe około 2000 a funkcyjność części łańcuchów do równej 1 (frakcja monoli). Aktualnie produkcja przemysłowa

prowadzona jest w oparciu głównie o jedną technologię i oferuje się poli(tlenek propylenu) o masie cząsteczkowej do 10 000, o zmniejszonej zawartości monoli. Otrzymane z takiego polieteru elastomery poliuretanowe charakteryzują się istotnie poprawionymi parametrami wytrzymałości mechanicznej, stabilności parametrów fizykochemicznych, wielkości porów. W swojej pracy zaproponowałem dwie nowe metody syntezy poli(tlenku propylenu) o powiększonej masie cząsteczkowej.

Nowo opracowane metody powiększania masy cząsteczkowej poli(tlenku propylenu) nie wymagają budowy nowych linii technologicznych i mogą być stosowana przez każdego z producentów tego polimeru przy wykorzystaniu dotychczasowego zaplecza aparaturowego. Polimeryzację prowadzi się wobec inicjatora anionowego.

Jeden z zastosowanych sposobów polega na tym, że po wyczerpaniu monomeru zamiast neutralizacji, to znaczy zamiany alkoholowych centrów aktywnych na grupy hydroksylowe lub metoksyłowe, do reaktora wprowadza się związek z dwoma lub więcej atomami halogenu (chloru, bromu lub jodu). W wyniku zachodzącej wówczas reakcji następuje odpowiednio podwojenie (lub zwielokrotnienie) masy cząsteczkowej polimeru. Dzięki wyeliminowaniu etapu neutralizacji można obniżyć koszty technologiczne. Zamiast produktu ubocznego pochodnego z neutralizacji mieszaniny reakcyjnej wytrąca się odpowiedni halogenek potasu.

Otrzymane polieteru, w zależności od rodzaju łącznika występującego pomiędzy makrocząsteczkami, są diolami, lub triolami lub też zawierają większą liczbę grup końcowych.

Nowa metoda syntezy opisana w pracy [P2] została zaproponowana w oparciu o wyniki badań w skali laboratoryjnej i informacje zawarte w piśmiennictwie. Wiadomo bowiem było, że nietlone alkoholanu metali alkalicznych można przekształcać w lotne etery na przykład na drodze reakcji z jodkiem metylu lub bromkiem benzylu. Reakcje te zachodzą szczególnie szybko w obecności eteru 18-korona-6, co autor wykorzystywał już wcześniej między innymi przy formułowaniu mechanizmów reakcji otwarcia pierścienia w monopodstawionych oksiranach i laktonach. Przyjęto, że w przypadku użycia dihalogenopochodnych powinno nastąpić połączenie zarówno cząsteczek prostych alkoholów, jak i makrocząsteczek zawierających grupy alkoholowe.

Przeprowadzone próby potwierdziły założenia przyjęte w tezie. W reakcji 1,4-dibromo-2-butenu z metanolanem potasu otrzymano 1,4-dimetoksy-2-buten. Polimer tlenku propylenu uzyskany w obecności wodoru potasu, po połączeniu makrocząsteczek tym samym bromkiem, stał się liniowym polieterodiolem o podwojonej masie cząsteczkowej.

Okazało się jednak, że w przypadku niektórych halogenków, na przykład 1,6-dijodoheksanu, mogą zachodzić reakcje uboczne, prowadzące do powstawania produktów z wiązaniem podwójnym i wówczas tylko część cząsteczek alkoholanu bądź makrocząsteczek ulega sprzęganiu. Można zatem przewidywać, że na przykład polimer otrzymany wobec monoglicerynianu potasu w reakcji z dihalogenkiem utworzy liniowy produkt z czterema grupami hydroksylowymi i o podwojonej masie cząsteczkowej, natomiast po reakcji z trihalogenkiem będzie to polimer o budowie gwiazdzistej o potrojonej masie cząsteczkowej i z sześcioma grupami OH.

Liczbę ramion polimeru gwiazdzistego i jego funkcyjność można wtedy regulować liczbą atomów halogenu w związku łączącym makrocząsteczki. Zakłada się powstanie polieteroli o strukturze odmiennej od znanej dotychczas i o zróżnicowanej liczbie grup hydroksylowych, co ma wpływ na właściwości syntezowanych z nich poliuretanów, w tym na polepszenie wytrzymałości mechanicznej i elastyczności.

Druga metoda polega na przeprowadzeniu najpierw reakcji wodoru potasu z glicydołem w obecności eteru 18-korona-6 i otrzymaniu na tej drodze cyklicznego oligo(glicydolanu potasu), głównie z trzema bądź głównie sześcioma grupami alkoholowymi aktywowanymi eterem koronowym w postaci kompleksu.

W drugim etapie po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej monomeru oksiranowego, na przykład tlenku propylenu lub tlenku etylenu uzyskuje się, w opisanych warunkach, gwiazdzisty polimer z cyklicznym rdzeniem i z odpowiednio trzema lub sześcioma ramionami.

Taki poli(tlenek propylenu) można także wprowadzać jako elastyczny segment w termoplastycznych elastomerach, wykorzystując obecnie stosowane linie produkcyjne. Proponowane rozwiązanie nie wymaga wprowadzania istotnych zmian w obecnie stosowanych instalacjach do produkcji polieterów i poliuretanów. Rozwiązanie pozwoli uzyskać nowe polimery o całkowicie innych parametrach do syntezy poliuretanów do zastosowań specjalnych przede wszystkim związanych z prototypowaniem, drukiem elementów uszczelniających oraz wytwarzaniu elastycznych elementów konstrukcyjnych o podwyższonej odporności zmęczeniowej.

W przeprowadzonych syntezach gwiazdzistych polieterów i politioeterów z grupą optycznie aktywną wykorzystalem tę właśnie metodę. Należy przy tym wspomnieć, że prace nad polimerami gwiazdzistymi rozpoczęły się już ponad 50 lat temu. Metoda z zastosowaniem liniowego prekursora polimeryzacji zawierającego w cząsteczce jedną grupę aktywną, którego dalsze użycie prowadziło do otrzymania makrocząsteczek o określonej

liczbie odgałęzień (ramion), została opisana w pracy. Polimery gwiaździste, zawierające w makrocząsteczkach wiele ramion kowalencyjnie połączonych z centralnym rdzeniem są reprezentantem jednej z prostych form rozgałęzionych polimerów. Gwiaździste polimery mogą być syntezowane na drodze różnych technik polimeryzacji.

W wybranej metodzie polimeryzacja zachodziła według mechanizmu anionowego. Mechanizm potwierdzony został z wykorzystaniem MALDI ToF MS (ang. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight) oraz GPC (ang. Gel Permeation Chromatography), ESI. Badano różne aspekty tego procesu, z uwzględnieniem wpływu rodzaju i budowy makro inicjatora jak i rodzaju monomeru. W ten sposób badania podstawowe, zmierzające do określenia zależności właściwości otrzymywanych poliuretanów od budowy makrocząsteczek polieteroli, stały się podstawą do wdrożenia nowej metody syntezy polieteroli o specjalnych właściwościach. Pierwszy etap polegał na wykonaniu syntezy w powiększonej skali, w których użyty został polimer tlenku propylenu z końcowymi grupami alkoholowymi oraz różne halogenki. Oznaczyłem wydajności reakcji, a otrzymane polieterole poddałem analizie metodami chromatografii żelowej i desorpcji laserowej wspomaganą matrycą oraz spektrometrii w podczerwieni (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) i chromatografii gazowej z analizatorem fazy nadpowierzchniowej (ang. Gas Chromatography-Mass Spectroscopy Head Space).

Uzyskane wyniki:

Kluczowym elementem badań było potwierdzenie budowy cząsteczek, oraz sposób tworzenia się struktur supramolekularnych syntezowanych polieteroli, opanowanie procesu modyfikowania polimeru poprzez sieciowanie wybranymi reagentami na etapie syntezy oraz opracowanie sposobu oczyszczania gotowego produktu.

Wstępne badania dowiodły, że już sama budowa molekuly poli(tlenku propylenu) wprowadzonego podczas syntezy poliuretanów jako segmentu elastycznego powoduje zwiększenie wydłużenia łańcucha poliuretanu bez negatywnego wpływu na jego wytrzymałość. Przewiduje się, że elastomer poliuretanowy znajdzie zastosowanie do modyfikacji konwencjonalnych tworzyw termoplastycznych w celu podwyższenia parametrów wytrzymałościowych i udarnościoowych, szczególnie w szeroko rozumianych aplikacjach medycznych zwłaszcza przy tworzeniu implantów czy narzędzi i aparatury medycznej.

W celu określenia możliwości wykorzystania cyklicznego makroinicjatora prowadziłem badania otrzymywania poli(tlenku propylenu) o podwyższonej masie cząsteczkowej, począwszy od skali laboratoryjnej, przez syntezy wielkolaboratoryjne, aż do skali półprzemysłowej [P2, P15]. Właściwości fizykochemiczne nowo otrzymanych materiałów polimerowych badałem metodami spektroskopowymi oraz chromatograficznymi. Wyniki wskazują, że otrzymane polimery zawierają mniej monoli oraz charakteryzują się znacząco wyższą masą cząsteczkową od stosowanych w przemyśle analogów. Zaproponowana metoda inicjowania polimeryzacji pozwala również uzyskać w skali laboratoryjnej poliоле o dyspersyjnościach nieprzekraczających 1.05, co wskazuje na jednorodność prowadzonych reakcji oraz zapewnia jednorodność właściwości fizykochemicznych.

Otrzymane w ten sposób polimery tlenu propylenu wykorzystałem jako dozymetry promieniowania jonizującego [P12]. Otrzymane wyniki badań wskazują na istotne zmiany w strukturze otrzymanych materiałów po ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Zjawisko to może z powodzeniem zostać wykorzystane do trójwymiarowego obrazowania dawki i rozkładu promieniowania X w zakresie bezpiecznym dla organizmów żywych.

Podjąłem również próbę syntezy polimerów tlenu propylenu, β -butyrolaktonu i ϵ -kapolaktonu przy użyciu soli dipotasowych [P3] wybranych hydroksykwasów dikarboksylowych, kwasów disulfonowych oraz 1,5-pentanodiolanu, aktywowanych eterem 18-korona-6 [P16, P17, P18, P19].

Celem dalszych prac było wyjaśnienie przebiegu polimeryzacji tlenu propylenu oraz β -butyrolaktonuprowadzonej w obecności wybranych soli dipotasowych różnych dianionów aktywowanych makrocyclicznym ligandem.

Wszystkie wytypowane sole okazały się aktywnymi inicjatorami polimeryzacji β -butyrolaktonu. Otrzymane polimery po zakończeniu reakcji przy użyciu jodku metylu były obustronnie zakończone grupami estrowymi $-\text{COOR}'$. Wyjątek stanowiły polimery otrzymane w obecności soli (1) i (2), które miały na początku łańcuchów grupy hydroksylowe $-\text{OH}$. Informacje o budowie polimerów uzyskano z analiz metodą ^{13}C NMR oraz MALDI ToF MS. Średnie masy cząsteczkowe polimerów zawierały się w zakresie 1700-3500 a dyspersyjność 1.01-1.30, co zostało potwierdzone przy użyciu techniki chromatografii żelowej GPC. Obecność wspomnianych grup końcowych i początkowych potwierdziłem techniką analizy w podczerwieni FT-IR z zastosowaniem przystawki odbiciowej ATR. W celu zabezpieczenia syntezowanych polieterów przed degradacją pod wpływem promieniowania ultrafioletowego został zaproponowany mechanizm z zastosowaniem odpowiednich stabilizatorów UV.

Stabilizatory te zostały dobrane w oparciu o odpowiednie monomery z podstawnikami absorbującymi promieniowanie w zakresie 200 – 380 nm, oraz emitującymi promieniowanie w zakresie światła widzialnego. Kolejnym etapem badań stała się zatem synteza monomerów z grupy heterocykli podstawionych pierścieniem oksiranowym lub tiiranowym zawierających podstawniki o właściwościach luminescencyjnych.

W trakcie prac nad stabilizatorem UV uzyskano również materiał luminescencyjny, który posłużył do modyfikacji włókien jako znaczniki do dzianin i włókien używanych w procedurach medycznych. Zastosowanie takich markerów (znaczników) ułatwia jednoznaczne przypisanie narzędzi stosowanych w procedurach medycznych do konkretnego zestawu, co ułatwia prace instrumentariusza medycznego poprzez minimalizację możliwości wystąpienia pomyłki, oraz umożliwia weryfikację kompletności zestawu po zakończeniu odpowiedniej procedury medycznej.

W trakcie prowadzonych badań nad znacznikowymi materiałami fotostabilnymi i fotoluminescencyjnymi zsyntezowałem liczne monomery z grupy heterocykli o właściwościach luminescencyjnych z podstawnikami oksiranowymi i tiiranowymi. Wspomniane materiały zostały następnie użyte do polimeryzacji w przeprowadzonych syntezach. Niektóre z syntezowanych materiałów charakteryzowały się bardzo słabą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych nawet w podwyższonej temperaturze, co stanowiło podstawę do zaproponowania i opatentowania całkowicie nowego typu prowadzenia katalizy PTC dla substancji nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych. Większość prowadzonych syntez była wieloetapowa, co powodowało znaczną stratę produktu i spadek wydajności reakcji. W związku z powyższym opracowałem nową metodę prowadzenia katalizy PTC z zastosowaniem kulowego młynka planetarnego, pozwalającą na funkcjonalizację trudno rozpuszczalnych monomerów, których dotychczasowe próby modyfikacji nie dawały pozytywnych rezultatów ze względu na całkowity lub częściowy brak rozpuszczalności jednego lub kilku składników. Opracowana metoda pozwoliła na prowadzenie reakcji katalizy przeniesienia fazowego w odniesieniu do związków uznawanych za nie reaktywne w klasycznych warunkach reakcyjnych [P20].

Za pomocą nowej metody otrzymano aktywny optycznie, dobrze rozpuszczalny monomer z podstawnikami alkilowymi cechujący się przestrajalną luminescencją. Otrzymane wyniki stały się podstawą do złożenia wniosku na dofinansowanie w programie PBS NCBiR oraz zawiązania trzech konsorcjów naukowo-przemysłowych. Nowo uzyskane materiały o właściwościach fotoluminescencyjnych mają szerokie możliwości zastosowania.

Moje dalsze badania były ukierunkowane na zastosowanie modyfikowanej celulozy w przemyśle włókienniczym do znakowania dzianin i włókien przeznaczonych do aplikacji medycznych w tym odzieży operacyjnej jak i drobnego osprzętu i narzędzi medycznych zwłaszcza jednorazowych. Prace te polegały na wytworzeniu włókien celulozowych z dodatkiem polimerów o właściwościach fotoluminescencyjnych. Otrzymane materiały charakteryzowały się dobrymi właściwościami włóknotwórczymi bez pogorszenia ich charakterystyki luminescencyjnej. Technologię wytwarzania włókien celulozowych z dodatkiem polimeru fotoluminescencyjnego zgłoszono w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej [P21]. Prace te były prowadzone wspólnie z Katedrą Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej, a koordynowane przez prof. Piotra Kulpińskiego. W konsekwencji prowadzonych badań udało się we współpracy z Muzeum Papiernictwa w Dusznikach Zdroju oraz Katedrą Włókien Sztucznych w Łodzi uzyskać papier zabezpieczony otrzymanymi organicznymi włóknami luminescencyjnymi na bazie celulozy oraz włókniny [P21]. Włókna zostały wykonane metodą NMMO (N-tlenku N-metylo morfoliny). Stało się to podstawą do złożenia wniosku w projekcie PBS NCBiR.

Kolejne badania prowadziłem na wcześniej zsyntezowanych luminescencyjnych materiałach polimerowych charakteryzujących się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi z przeznaczeniem do zastosowań w polimerach konstrukcyjnych zwłaszcza do aplikacji medycznych na obudowy sprzętu medycznego czy też pełne profile syntetyczne [P1, P22].

W zakresie nowych materiałów fotoluminescencyjnych badano folie otrzymane z mieszaniny gwiazdzistych polieterów i politioeterów o właściwościach fotoluminescencyjnych oraz wybranych polimerów handlowych. Wykazałem, że wymieszanie się składników nastąpiło na poziomie molekularnym. Oznaczenia wytrzymałości folii na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu uwidocznily znaczny wpływ udziału wagowego polimeru handlowego na te parametry. Zastosowane modyfikatory o właściwościach fotoluminescencyjnych spowodowały również poprawę odporności poliestrów, a zwłaszcza poliwęglanów na promieniowanie ultrafioletowe. W tym celu stosowano także domieszki nieorganiczne takie jak jony metali czy nanocząstki krzemu [P23]. Takie modyfikacje nie tylko poprawiły odporność wspomnianych materiałów na promieniowanie UV czy krótkoterminowe oddziaływanie wysokich temperatur, ale także znacznie podniosły odporność na zarysowanie czy ścieranie, co stało się znaczące w przypadku wykonywania implantów personalizowanych technikami przyrostowymi.

Otrzymane materiały charakteryzują się znacząco poprawioną wytrzymałością na zerwanie oraz zwiększonym granicznym wydłużeniem przy zerwaniu. Ze względu na unikalne właściwości uzyskanych materiałów, technologię ich otrzymywania zgłoszono w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej.

Prowadzone przeze mnie badania obejmowały scharakteryzowanie właściwości luminescencyjnych monomerów i uzyskanych na ich bazie polimerów emitujących promieniowanie z zakresu światła czerwonego, zielonego oraz niebieskiego.

Struktura chemiczna otrzymanych nowych monomerów oparta była na pierścieniu oksiranowym lub tiiranowym zawierającym, jako podstawniki, układy optycznie aktywne takie jak: karbazol, indol, fenylenotriaminę, tiofen jak i rodaminę. Z wybranych układów zsyntezowano rozgałęzione poliole do zastosowań optoelektronicznych i biomedycznych. Potwierdzona budowa gwiazdzista polimeru z cyklicznym rdzeniem i głównie z sześcioma ramionami bocznymi pozwoliła na uzyskanie nie osiągalnych jak dotąd średnich liczbowo mas cząsteczkowych (M_n) w zakresie 5000 - 50 000. Uzyskane polimery poddane zostały analizie intensywności luminescencji, jak również wierności odwzorowania zakładanych barw. Określono wpływ rozpuszczalnika i dodatku transparentnego polimeru handlowego na luminescencję. Intensywność fotoluminescencji wzrasta wraz z rozcieńczeniem roztworów przygotowanych na bazie otrzymanych polimerów do stężenia $2 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ w środowisku tetrahydrofuranu lub w wyniku ich rozproszenia w wybranych transparentnych polimerach handlowych np. poli(metakrylanie metylu), poliwęglanie lub polistyrenie jest to bardzo istotne z punktu obniżania kosztów materiału stosowanego na znakowane jednorazowe materiały medyczne. Wykazano, że maksimum intensywności emisji uzyskuje się przy stosunku masowym materiału badanego do materiału handlowego równym 1/100, co minimalizuje konieczność stosowania dużej ilości domieszek, ogranicza migrację do powierzchni, oraz eliminuje konieczność stosowania drogich i toksycznych pierwiastków metali ziem rzadkich. Intensywność emisji maleje wraz z rozcieńczeniem, lecz utrzymuje się do stężenia rzędu 10^{-8} mol/dm³. Wpłynąć to może na znaczącą redukcję kosztów wytwarzania produktów zawierających ten luminofor jeśli nie jest wymagana duża intensywność emisji.

Mając na uwadze pozytywne wyniki uzyskane dzięki mieszanii syntezowanych monomerów z polimerami handlowymi, postanowiłem wykorzystać zdobyte doświadczenie do modyfikacji poliestrów, a zwłaszcza poliwęglanu. Poliwęglan charakteryzował się najlepszymi właściwościami mechanicznymi i optycznymi spośród wszystkich badanych polimerów oraz został dopuszczony do stosowania w organizmie człowieka na okres do 30 dni. Celem przeprowadzonych badań było polepszenie wytrzymałości mechanicznej

poliwęglanu, który to parametr jest istotny z medycznego punktu widzenia oraz poprawa odporności na promieniowanie UV i czynniki biologiczne. Odporność na promieniowanie UV i wysokie temperatury umożliwia sterylizację przygotowanych materiałów, co jest niezbędnym etapem przygotowania materiału biozgodnego. Modyfikacje zostały wprowadzone w opatentowanym trój etapowym procesie [P23].

Wybór taki podyktowany został możliwością wydruku dowolnych kształtek spełniających określone normy ISO dla badań wytrzymałości mechanicznej takich jak udarność czy odporność na rozciąganie i ściskanie. Co więcej takie przygotowanie próbek, przez dwukrotną obróbkę cieplną, pozwala na częściowe określenie trwałości termicznej domieszek polimeru, która jest istotna dla planowanego wdrożenia do produkcji przemysłowej w firmie PAMAR oraz innych firmach (umowa o poufności).

Uzyskane modyfikacje znacząco obniżyły temperaturę przetwórstwa materiału, a także wpłynęły dodatnio na właściwości mechaniczne zwłaszcza wytrzymałość na rozciąganie. Znaczna część nowo otrzymanych materiałów posiada unikalne właściwości optyczne związane z absorpcją i emisją promieniowania świetlnego z zakresu UV-VIS.

Zastosowałem trzy główne klasy modyfikatorów: syntetyczne związki małocząsteczkowe (SZM), syntetyczne związki wielocząsteczkowe (SZW) oraz związki naturalne (ZN). Wykorzystane syntetyczne związki małocząsteczkowe należą do szerokiej grupy skoniugowanych organicznych związków heterocyklicznych. Istotnym elementem budowy ich molekuł są atomy azotu z wolnymi orbitalami oraz wiązania wielokrotne zwiększające mobilność elektronów w jej obrębie, co ma swoje przełożenie na możliwość pochłonięcia i emisji promieniowania świetlnego. Badano również wpływ masy cząsteczkowej na ograniczenie migracji domieszki. W tym celu część użytych domieszek stanowiły liniowe polimery, uzyskane z pochodnych 9H-karbazolu zawierających w swej strukturze grupy oksiranowe lub tiiranowe. Modyfikatory te zsyntezowałem na drodze polimeryzacji anionowej z otwarciem pierścienia, przy użyciu różnego typu inicjatorów alkalicznych. Pozostałe domieszki polimerowe bazowały na sześcioramiennym centrum aktywnym powstałym w wyniku oligomeryzacji i cyklizacji glicydolu. Inicjatorem dla tego etapu przygotowania modyfikatora był kompleks eteru koronowego 18-C-6 oraz wodoru potasu. Otrzymałem serię polioli o prostych ramionach oraz o ramionach modyfikowanych pochodnymi 9H-karbazolu. Ponadto otrzymane poliole poddałem reakcji sieciowania – tj. przeprowadzenia ich do postaci poliuretanów. Zarówno poliole jak i poliuretany zostały użyte do modyfikacji matrycy poliwęglanowej w procesie elektrostatycznego komandowania PC. W celu zweryfikowania możliwości zastąpienia substancji syntetycznych związkami

pochodzenia naturalnego przeprowadziłem serię badań ekstraktów naturalnych barwników roślinnych oraz betuliny z kory brzozonej jako czynnika przeciwzapalnego i przeciwbakteryjnego przy użyciu chromatografii żelowej GPC. Jako źródła substancji organicznych wykorzystano powszechnie dostępne gatunki roślin zielonych, gruntowych i przygruntowych tj. klonu, kory brzozonej, czerwonej kapusty, buraka czerwonego, marchwi. Ekstrakcję wykonano z wykorzystaniem aparatu Soxhleta. Ze względu na właściwości przeciwzapalne w pierwszej kolejności do badań wytypowałem betulinę jako substancję o działaniu przeciwnowotworowym i przeciwzapalnym oraz o znikomej cytotoksyczności, co zostało potwierdzone badaniami na linii mysich fibroblastów skórnych. Wyekstrahowaną betulina domieszkowano granulatu poliwęglanu w ilościach wagowych od 0,001 do 1%. Otrzymane modyfikatory oraz gotowe filamenty scharakteryzowałem przy użyciu technik MALDI ToF MS, GPC, GC-MS, oraz FT-IR/ATR, a ich aktywność przeciwzapalna i antybakteryjna została określona w Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Katowicach w Interdyscyplinarnej Pracowni Diagnostyki Molekularnej.

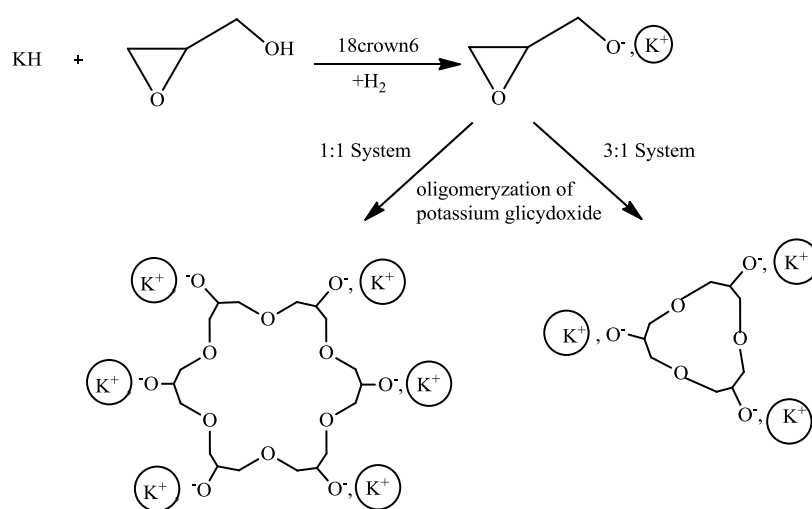
Dodatkowo ze względu na bardzo dobrze rokujące wyniki badań wstępnych w oparciu o otrzymane materiały zaprojektowałem oraz wykonałem porowate materiały sorpcyjne do mikroekstrakcji (SPME) fazy oddechowej pacjentów ze schorzeniami górnych i dolnych dróg oddechowych [P10, P13]. W celu maksymalizacji zateżenia zbieranego materiału biologicznego całość opracowanych sorbentów (wydychane powietrze) umieszcza się w specjalnie zaprojektowanym uchwycie z zaworami jednodrożnymi [P24, P25]. Zaprojektowany i wykonany z materiału bakteriostatycznego uchwyt umożliwia jednoczesne pobieranie powietrza wydychanego przez pacjenta jak i powietrza z pomieszczenia jako tła, co pozwala na natychmiastowe odjęcie sygnałów zarejestrowanych dla tła z próbki badanej. W oparciu o opracowany materiał zaprojektowano i wykonano z wykorzystaniem techniki druku 3D FDM urządzenie do kalibracji tonometrów do pomiaru ciśnienia śródgałkowego okulistyce i zastrzeżono zgłoszeniem patentowym oraz europejskim wzorem przemysłowym. [P26, P27]

Ze względu na możliwość osiągnięcia odpowiedniej biokompatybilności zarówno przestrzennej jak i immunologicznej otrzymanego materiału podjąłem próbę zeskanowania z wykorzystaniem mikrotomografu komputerowego, a następnie wydrukowania implantów chrzęstnych elementów krtani [P6].

Podsumowanie:

W celu otrzymania drukowalnych z wykorzystaniem technologii przyrostowej materiałów [P13] do celów medycznych przeprowadziłem polimeryzację tlenku propylenu przy użyciu cyklicznego heksameru glicydolanu potasu lub/ oraz mono- i dipotasowych soli glikolu dipropylenowego w roztworze tetrahydrofuranu w warunkach normalnych, to jest w temperaturze pokojowej [P2, P3, P14, P15]. Strukturę polimeru badałem przy użyciu takich technik jak ^{13}C NMR i MALDI ToF MS.

Wykazałem, że zgodnie z założeniami teoretycznymi, budowa w dużym stopniu zależy od rodzaju inicjatora i dodatków używanych podczas polimeryzacji, np. od eteru koronowego 18-korona-6 (rys. 1.) i glikolu dipropylenowego.



Rys. 1. Schemat syntezy cyklicznego heksameru glicydolanu potasu aktywowanego eterem 18-C-6 gdzie: \bigcirc – 18C6, \bigoplus – kompleks potasu z 18C6 przy różnym stosunku eteru koronowego do inicjatora.

Wykazałem, że polimer, uzyskany przy wysokim początkowym stężeniu monomeru i niskim początkowym stężeniu inicjatora, składa się z dwóch frakcji, to jest z frakcji o niskiej masie molowej ($M_n = 9400$ g/mol), zawierającej głównie makrocząsteczki z alkoholowymi grupami początkowymi i końcowymi oraz frakcji o znacznie wyższej masie molowej ($M_n = 29500$ g/mol) zawierającej makrocząsteczki z alliloksyłowymi grupami początkowymi i alkoholowymi lub hydroksyłowymi grupami końcowymi. Podobne wyniki uzyskano przy użyciu soli dipotasowej innych glikoli. W [P2, P3, P14, P15] omówione zostały mechanizmy badanych procesów. Otrzymanie polieteru o tak wysokiej liczbowo średniej masie cząsteczkowej wskazuje na znaczące limitowanie powstania reakcji ubocznych oraz na możliwość otrzymania elastycznych struktur o podwyższonej odporności mechanicznej

i chemicznej jak i stabilności temperaturowej, co jest niezbędne przy materiale stosowanym do wytwarzania aparatury medycznej ze względu na proces sterylizacji termicznej.

Badania potwierdziły również, iż zaproponowane bezwodne wodorotlenki metali alkalicznych (KOH, NaOH i LiOH) oraz makrocykliczne ligandy kompleksujące kationy metali, tj. etery koronowe 12C4, 15C5, 18C6, DCH24C8 i kryptand C222, wybrane do inicjacji polimeryzacji polimerów do aplikacji medycznych takich jak beta-butyrolakton (β -BL) oraz ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) stanowią grupę wyjątkowo wysokosprawnych inicjatorów. Ponadto stwierdzono, że β -BL polimeryzuje w obecności układów KOH/18C6, KOH/C222 i NaOH/C222. W pracy [P4] na podstawie przeprowadzonych badań wykazałem, że rzeczywistymi inicjatorami w tym przypadku są dwie sole potasowe: 3-hydroksymaślan i trans-krotonian potasu, które są odpowiedzialne za powstawanie dwóch frakcji otrzymanego polimeru. ϵ -CL poddano polimeryzacji w obecności KOH lub NaOH aktywowanych przez wszystkie ligandy lub bez ligandu, ale z LiOH/12C4. W obecności KOH aktywowanego przez silne ligandy, tzn. 15C5, 18C6 lub C222 uzyskano dwie frakcje polimerowe zawierające liniowe i niespodziewanie także cykliczne makrocząsteczki. Zaproponowano autorski mechanizm procesów polimeryzacji odmienny od typowych.

Dodatkowo w oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że obecność makrocyklicznych ligandów, takich jak eter koronowy 18C6 i kryptand C222 wpływa na stopień nienasycenia polieterów uzyskanych podczas polimeryzacji tlenu propylenu inicjowanej wysoko zdyspergowanym bezwodnym KOH w tetrahydrofuranie w temperaturze pokojowej. Najwyższe masy molowe otrzymanych polimerów to $M_n = 9000$. Układ KOH·H₂O/18C6 okazał się także skutecznym inicjatorem dającym polimery, które zawierają dużą ilość końcowych grup -OH i charakteryzują się bardzo niskim nasyceniem.

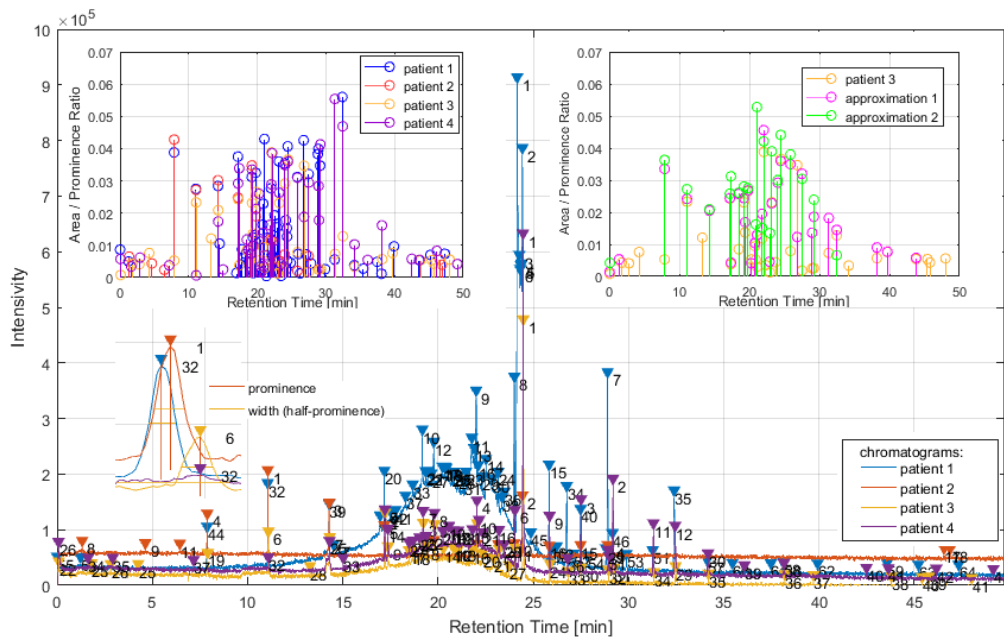
Polimeryzacja 2-(9-karbazylo)metylotiranu (CMT), w obecności cyklicznego oligo(glicydolanu potasu), opisana w pracy [P1], jako makroinicjatora aktywowanego 18-korona-6 prowadzi do uzyskania gwiazdzistego politioeteru z cyklicznym rdzeniem i głównie sześcioma ramionami oraz o masach molowych stosunkowo bliskich masom wynikającym z obliczeń teoretycznych, co potwierdza przebieg reakcji według założonego i opisanego mechanizmu.

Zgodnie z założeniami wykazałem, że szczególnie intensywna niebieska fotoluminescencja występuje w przypadku poli (CMT) w roztworze tetrahydrofuranu o stężeniu równym 2×10^{-6} mol/dm³. Polimer ten dobrze dysperguje się w dostępnych handlowo polimerach transparentnych: poli(metakrylanie metylu), poliwęglanie lub polistyrenie dając transparentne bezbarwne materiały o niebieskiej fotoluminescencji przy

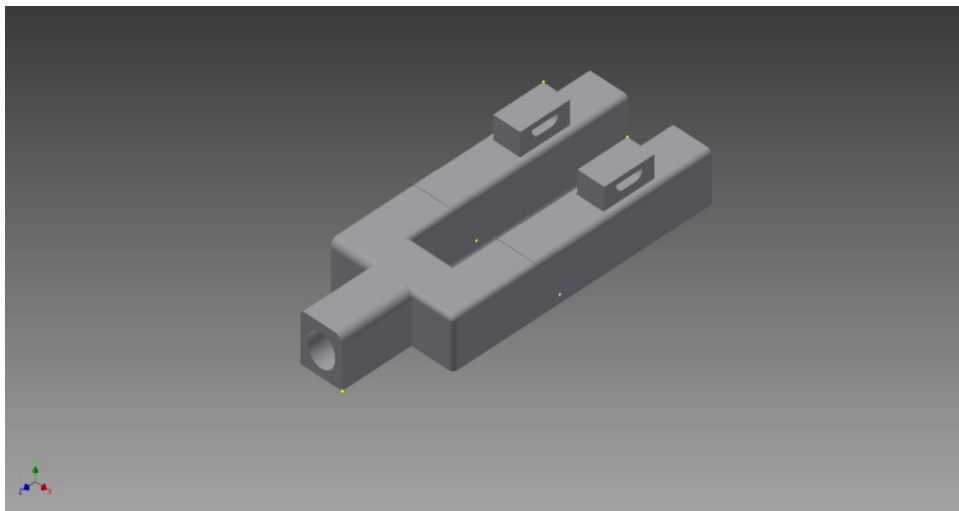
wzbudzeniu w zakresie światła ultrafioletowego, co umożliwia różnorodne zastosowania praktyczne, a przede wszystkim znakowanie aparatury i narzędzi stosowanych w procedurach medycznych.

W dalszej części swoich badań naukowych wykorzystałem swoje doświadczenie zdobyte podczas dokładnych badań syntezy i struktury polioli, aby zmodyfikować poliuretany i poliestry zwłaszcza poliwęglan oraz wykorzystać je w badaniach medycznych [P6, P7]. Z wykorzystaniem nowo opracowanych polieteroli o powiększonej masie cząsteczkowej oraz niewielkiej dyspersyjności jak i modyfikowanych poliestrów zwłaszcza poliwęglanu zaprojektowałem oraz wykonałem porowate materiały sorpcyjne do mikroekstrakcji (SPME) fazy oddechowej pacjentów ze schorzeniami górnych i dolnych dróg oddechowych, a łącząc opracowaną przeze mnie modyfikację polimerów z technologią przyrostową wykonałem urządzenie umożliwiające pobieranie fazy oddechowej pacjenta wraz z materiałem tła. Ta technologia pozwala na wyeliminowanie błędów analitycznych związanych z zanieczyszczeniem fazy oddechowej związkami chemicznymi i biologicznymi znajdującymi się w powietrzu sali zabiegowej. Urządzenie wykorzystuje dwa zawory zwrotne oraz dwa materiały porowate jeden do sorbowania fazy oddechowej pacjenta drugi do pobierania powietrza jako materiału tła [P13, P24, P25]. Dzięki takiemu układowi można z dużą precyzją odjąć materiał zarejestrowany jako tło od rzeczywistej fazy oddechowej pacjenta, umożliwia to pobieranie fazy oddechowej w różnych pomieszczeniach o różnym składzie i stopniu zanieczyszczenia powietrza zarówno cząstkami stałymi jak i mikroorganizmami.

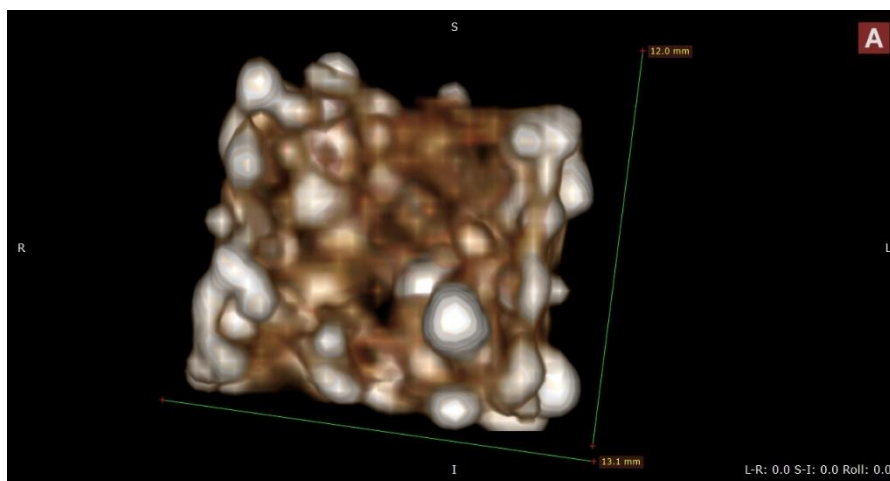
Wiele lat badań nad syntezą i modyfikacją polioli pozwoliło mi rozwinąć zainteresowanie wykorzystania tego typu materiałów w wielu kierunkach. Największy mój wkład ukierunkowałem na wykorzystanie polieteroli i poliestrów jako nowych materiałów z przeznaczeniem do aplikacji medycznych w tym jako baza porowatych materiałów sorbujących materiał organiczny z fazy oddechowej pacjentów ze schorzeniami górnych dróg oddechowych. Wykonane jak dotąd badania dowiodły skuteczności w identyfikacji i wczesnym diagnozowaniu tętniczego nadciśnienia płucnego (PAH) rys. 2. oraz nowotworów zwłaszcza raka płaskonabłonkowego górnych dróg oddechowych [P10].



Rys.2. Chromatogramy fazy oddechowej czterech pacjentów cierpiących na nadciśnienie płucne z wyróżnionymi znaczącymi pikami (numeracja w kierunku zejścia w zależności od ich znaczenia).



Rys. 3. Urządzenia do zbierania fazy oddechowej wraz z materiałem tła, który minimalizuje tworzenie się biofilmu wewnątrz urządzenia oraz na porowatym materiale sorpcyjnym (Rys. 4) [P24, P25]



Rys. 4. Porowaty materiał węglowy do sorbowania fazy oddechowej

Modyfikowane poliestry bakteriostatyczne [P7, P13, P23, P24, P25] posłużyły do wykonania z wykorzystaniem technologii przyrostowej prototypu urządzenia do zbierania fazy oddechowej pacjentów (rys. 3.) ze schorzeniami górnych dróg oddechowych, który minimalizuje tworzenie się biofilmu wewnątrz urządzenia oraz na porowatym materiale sorpcyjnym. Zastosowane modyfikowane bakteriostatyczne materiały umożliwiają zarówno pełny proces sterylizacji termicznej jak i radiacyjnej urządzenia oraz wykonanie go za pomocą wytrysku czy technologiami przyrostowymi.

Z wykorzystaniem opracowanych bakteriostatycznych materiałów do celów medycznych wykonano i opatentowano urządzenie umożliwiające kalibrację tonometrów do pomiaru ciśnienia śród gałkowego w okulistyce. Zastosowanie technologii przyrostowej umożliwia zaprojektowanie i wykonanie wspomnianego urządzenia do kalibracji dowolnego tonometru niezależnie od jego budowy.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych (artystycznych).

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora uzyskałem w drodze konkursu stanowisko adiunkta i kontynuowałem pracę w Zakładzie Polimerów i Technologii Materiałów (obecnie Zakład Biomateriałów) Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Na tym stanowisku pracuję do chwili obecnej. Moje pierwsze prace badawcze po uzyskaniu stopnia doktora stanowiły znaczne rozwinięcie niektórych wątków realizowanej tematyki, zwłaszcza w kierunku aplikacji medycznych, które szczególnie mnie zainteresowały w pracy badawczo naukowej. Następnie zająłem się opracowywaniem nowych układów

inicjujących oraz syntezą polioli o podwyższonej masie cząsteczkowej oraz monomerów o właściwościach luminescencyjnych [*Polymethacrylates with anthryl and carbazolyl groups prepared by atom transfer radical polymerization, Poly((9-carbazolyl)methylthiirane): A New Polymer for Optoelectronic*] w celu poprawienia odporności wybranych polimerów na promieniowanie UV oraz możliwość ich wprowadzenia w aplikacje medyczne zwłaszcza za pomocą technologii przyrostowych. W trakcie prowadzonych badań otrzymałem polieterole oraz polimerowe materiały do aplikacji medycznych. Przy użyciu wybranych domieszek modyfikowałem materiały polimerowe bazujące na poliwęglanie do zastosowań w druku przestrzennym oraz polimerowe materiały specjalnego zastosowania, zwłaszcza do celów biomedycznych oraz jako materiałów bakteriostatycznych. Wyniki tych badań zostały zastrzeżone w licznych patentach oraz publikowane i prezentowane na konferencjach naukowych. W toku prac okazało się, że promieniowanie jonizujące wpływa na zdolność syntezowanych układów do sieciowania, co stwarza obiecujące perspektywy dalszych badań ukierunkowanych na optymalizowanie właściwości polimerów przez odpowiedni dobór dawki promieniowania podczas polimeryzacji. W ostatnim okresie skupiłem się na porowatych materiałach węglowych do osadzania fazy oddechowej oraz na metodach detekcji i klasyfikacji markerów obecnych w oddechu z wykorzystaniem sprzężonych technik chromatograficznych i spektralnych [*Sprzężone techniki spektroskopowe w diagnostyce babeszjozy - wstępne wyniki*]. Badania ukierunkowałem zwłaszcza na diagnostykę nowotworów górnych i dolnych dróg oddechowych oraz nadciśnienia płucnego [*Fast breath analysis by the use of GC/MS and UHPLC supported with novel porous polymeric materials for diagnostics of pulmonary arterial hypertension, Fast screening breath analysis for diagnostics of pulmonary hypertension*]. Prowadzone od dwóch lat badania we współpracy z naukowcami ze Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach zaowocowały licznymi publikacjami oraz wystąpieniami na konferencjach krajowych i zagranicznych w tym wykładami na zaproszenie.

W ciągu kilkuletniej praktyki zawodowej podjąłem następujące działania:

- Opracowanie we współpracy z Katedrą Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej oraz z firmą „PAMAR” technologii otrzymywania włókien celulozowych.
- Prowadzenie badań nad nowymi metodami obrazowania materiału biologicznego z wykorzystaniem sprzężonych technik chromatograficznych i spektralnych ze szczególnym wyróżnieniem MALDI ToF MS [*Ocena występowania zakażenia krętkami *Borrelia* u pracowników Nadleśnictwa Kobiór w latach 2008-2013, Histological Changes in Rat*

Organs Due to Long-Lasting Borrelia afzelii Infection, Wykorzystanie sprzężonych technik chromatograficznych w identyfikacji wybranych markerów białkowych boreliozy].

- Opracowanie nowych, polimerowych materiałów luminescencyjnych o unikalnych właściwościach mechanicznych z przeznaczeniem do zastosowań konstrukcyjnych oraz w optoelektronice.
- Otrzymanie nowych monomerów o poprawionych właściwościach emisyjnych w zakresie UV-VIS.
- Poszukiwanie nowych metod wykrywania chorób odkleszczowych we współpracy z zespołem dr hab. Krzysztofa Jasika ze Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach między innymi w oparciu o analizy chromatograficzne i spektralne krwi [*Induction of apoptosis in normal human dermal fibroblasts infected with Borrelia burgdorferi sensu lato, Ocena występowania zakażenia krętkami Borrelia u pracowników Nadleśnictwa Kobiór w latach 2008-2013, Histological Changes in Rat Organs Due to Long-Lasting Borrelia afzelii Infection, Sprzężone techniki spektroskopowe w diagnostyce babeszjozy - wstępne wyniki, Obecność Borrelia burgdorferi sensu lato, Babesia microti, Anaplasma phagocytophilum, Ehrlichia chaffeensis/Ehrlichia muris oraz wirusa kleszczowego zapalenia mózgu i opon mózgowych (TBEV) w kleszczach z terenu woj. śląskiego, Wykorzystanie sprzężonych technik chromatograficznych w identyfikacji wybranych markerów białkowych boreliozy].*
- Wdrażanie technik chromatograficznych i spektrometrycznych do wykrywania markerów nowotworowych raka krtani we współpracy z dr. Jarosławem Paluchem oraz Prof. Dr hab. Janem Pilchem ze Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach [*Lung cancer? You must be joking! What about the earliest detecting? Overview presentation of novel lung cancer markers detection methods.*].
- Badanie nad nowymi dozymetrami do obrazowania rozkładu wiązki promieniowania jonizującego we współpracy z profesor Marią Sokół z Centrum Onkologii – Instytutu im. Marii Skłodowskiej-Curie w Gliwicach oraz dr Anną Kwaśniewską ze SPSK im. Andrzeja Mielęckiego SUM Katowice.

- Opracowanie szeregu nowoczesnych materiałów polimerowych bazujących na poliestrach, poliolefinach oraz metakrylanach do zastosowań w szybkim prototypowaniu z wykorzystaniem druku przestrzennego FDM oraz SLS i DLP.
- Wprowadzenie techniki druku przestrzennego do projektowania oraz wykonywania trójwymiarowych rusztowań komórkowych ze szczególnym uwzględnieniem implantów krtani, nosa, ucha oraz zewnętrznych ortez stabilizujących we współpracy ze Śląskim Uniwersytetem Medycznym w Katowicach oraz Wojewódzką Stacją Sanitarno-Epidemiologiczną w Katowicach.
- Wspólnie z prof. Dr hab. Wojciechem Pisarskim z Wydziału Chemii Uniwersytetu Śląskiego prowadziłem badania nad nieorganicznymi materiałami do zastosowań w optoelektronice [*Luminescence investigation of Fe(III) – rhodamine B complexes obtained by solvent extraction, Long-lived emission from Eu³⁺:PbF₂ nanocrystals distributed into sol-gel silica glass, Luminescence of Eu³⁺/Gd³⁺ co-doped silicate sol-gel powders, Structural and optical properties of Eu³⁺/Gd³⁺ ions in silica xerogels and powders obtained by sol-gel method*].
- W ciągu ostatnich lat złożyłem sześć wniosków o dofinansowanie badań tworząc konsorcja z firmą „PAMAR” i Instytutem Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddziałem w Gliwicach oraz Politechniką Łódzką, w ramach programów NCBiR.
- Ze względu na specyfikę badań nad biomateriałami uzyskałem uprawnienia Ratownika oraz Instruktora Ratownictwa PZM aby lepiej zrozumieć i móc prowadzić samodzielną analizę fazy wydechowej pacjentów.
- Posiadam uprawnienia Ratownika WOPR, co umożliwia mi również prowadzenie badań wydolnościowych pływaków w oparciu o diagnostykę fazy wydechowej.
- Odbyłem trzymiesięczny staż na Akademii Wychowania Fizycznego w Katedrze Sportów Indywidualnych w zespole dr hab. prof. AWF Arkadiusza Stanuli.
- Ze względu na duże zainteresowanie młodzieży prowadzoną przeze mnie działalnością dydaktyczną „Spotkania z Nauką” zostałem Pełnomocnikiem Dyrektora Instytutu do Spraw Współpracy ze szkołami.

- Zostałem powołany w skład rektorskiej komisji do spraw własności intelektualnej Uniwersytetu Śląskiego.
- Wyniki badań prowadzonych w 2012 r. nad opracowaniem metody otrzymywania materiałów polimerowych o zwiększonej masie cząsteczkowej oraz nad ich właściwościami stały się podstawą do nawiązania współpracy z PCC Rokita S.A. w Brzegu Dolnym, ORICA (Minova-Ekochem S.A.) w Siemianowicach Śląskich, a także Orion Polyurethanes sp. z o.o. S.K.A. w Dzierżonowie. Dzięki temu opracowywane metody i syntezy testowane są w warunkach przemysłowych oraz badane są możliwości wykorzystania ich do wytwarzania elastomerów, pianek poliuretanowych o specjalnych właściwościach. Prowadzone badania stały się podstawą do **wdrożenia nowego półproduktu do syntezy pian poliuretanowych w firmie „Orion”** oraz do sformułowania własnej receptury produkcji pian poliuretanowych i materiałów porowatych o poprawionych właściwościach fizykochemicznych do pobierania fazy oddechowej.
- **Wdrożenie w przedsiębiorstwie Wielobranżowym OMEGA Sp. j.** Ł. Sosnowski, B. Stępień na podstawie wcześniej opracowanej technologii pt: „Opracowanie technologii odtłuszczania blach oraz ich zabezpieczenia antykorozyjnego” zgłoszonej do ochrony w Urzędzie Patentowym RP.
- **Wdrożenie:** z dniem 4 października 2016 roku Uniwersytet Śląski dokonał przeniesienia prawa do uzyskania patentu na wynalazek „Sposób otrzymywania modyfikowanych poliestrów, zwłaszcza poliwęglanu, o właściwościach antybakteryjnych, stosowanych w druku przestrzennym” zgłoszony do UPRP 13.04.2015 r. pod numerem P.411969, którego twórcami są: **A. Swinarew**, Z. Grobelny, K. Jasik, B. Swinarew, J. Gabor, M. Łęźniak, H. Okła, B. Rozwadowska, G. Nowicki, T. Flak, na poczet pokrycia wkładu niepieniężnego w kapitale zakładowym spółki celowej Uniwersytetu —SPIN-US Sp. z o.o. (rozwiązanie uzyskało patent nr 225749).
- **Wdrożenie:** z dniem 22 listopada 2016 roku Uniwersytet Śląski dokonał przeniesienia prawa do uzyskania patentu na wynalazek „Sposób otrzymywania modyfikowanych poliestrów, zwłaszcza na bazie poliwęglanu, poliaktydu, lub modyfikowanych kopolimerów i modyfikowane poliestry lub modyfikowane kopolimery otrzymane tym sposobem” zgłoszony do UPRP w dniu 23.07.2015 r. pod numerem P.413232, którego twórcami są: **A. Swinarew**, Z. Grobelny, K. Jasik, B. Rozwadowska, G. Nowicki, T.

Flak, J. Gabor, M. Łężniak, H. Okła, na rzecz spółki celowej Uniwersytetu —SPIN-US Sp. z o.o. (rozwiązanie uzyskało patent nr 227529).

- **Wdrożenie:** z dniem 22 listopada 2016 roku Uniwersytet Śląski dokonał przeniesienia prawa do uzyskania patentu na wynalazek „Sposób wytwarzania poliuretanu modyfikowanego nanokrzemionką” zgłoszony do UPRP w dniu 23.07.2015 r. pod numerem P.419624, którego twórcami są: **A. Swinarew**, Z. Grobelny, K. Jasik, B. Rozwadowska, G. Nowicki, T. Flak, J. Gabor, M. Łężniak, H. Okła, na rzecz spółki celowej Uniwersytetu — SPIN-US Sp. z o.o. (rozwiązanie uzyskało patent nr 228980).

