

Załącznik Nr 2.

Rola oddziaływań wzajemnych w radiolizie polimerów

Autoreferat

Warszawa, wrzesień 2017

1. Wykształcenie, stopnie naukowe i zatrudnienie

Stopnie naukowe

magister inżynier chemik, 25. 06. 1982 r. ukończyłam studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, broniąc pracę magisterską pt. *Badania możliwości zagęszczania śladowych ilości jonów miedzi, kadmu i ołowiu na osadzie siarczku cynku.*

doktor nauk chemicznych, 15. 12. 2005 r. uchwałą Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej przyznano tytuł naukowy na podstawie rozprawy doktorskiej pt. *Badanie wpływu jonów niektórych metali przejściowych ora substancji ochronnych na proces radiolizy DNA.*

Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu:

- 01.10.1982 – 31.08.1987 Metrolog,
Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Wzorców Materiałów
„WZORMAT” w Warszawie
- 01.09.1987 - 31.05.1993 Inż. chemik, później Specjalista,
Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie.
- 15.04.1996 – 31.12.1998 Starszy specjalista
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Zakład Naukowy - Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych,
Pracownia Radiacyjnej Modyfikacji Polimerów
- 01.01.1999 – 28.02.2006 Asystent
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Zakład Naukowy - Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych,
Pracownia Radiacyjnej Modyfikacji Polimerów
- 01.03.2006 – 31.12.2017 Adiunkt
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Zakład Naukowy - Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych,
Pracownia Radiacyjnej Modyfikacji Polimerów

2. Krótka charakterystyka wcześniejszego dorobku naukowego

2.1. Praca magisterska

Pracę magisterską *Badania możliwości zagęszczania śladowych ilości jonów miedzi, kadmu i ołowiu na osadzie siarczku cynku* wykonałam w 1982 roku w Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem doc. dr hab. Zofii Trybułowej i dr Elżbiety Grzegorzki.

Celem pracy było zbadanie możliwości zagęszczania śladowych ilości jonów miedzi, kadmu i ołowiu na osadzie siarczku cynku. Przeprowadzono badania ustalające optymalne warunki strącania ZnS za pomocą mieszaniny $ZnSO_4 + Na_2S$ w buforze octanowym po czym zatrzymywano wybrane jony pierwiastków w osadzie ZnS przy zastosowaniu różnych filtrów o zróżnicowanej porowatości od 0,60 do 2 μm . Opracowano warunki zatrzymywania jonów miedzi, kadmu i ołowiu w ilości od 3 do 30 μg . Próbkę w postaci roztworu wodnego o objętości od 0,1 do 1,0 l o pH od 3 do 6 były sączone przez warstwę świeżo przygotowanego siarczku cynku. Metoda ta znajduje zastosowanie jedynie dla niewielu jonów pierwiastków, których siarczki mają mniejszy iloczyn rozpuszczalności niż ZnS. Stopień zatrzymywania jonów pierwiastków w osadzie siarczku cynku można mierzyć bezpośrednio na sączku metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej lub po rozpuszczeniu osadu w małej objętości kwasu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Dobre wyniki wydzielenia jonów badanych metali w cienkich warstwach ZnS naniesionych na filtry membranowe 'synpor5' o porowatości 0,60 μm pozwoliły na zastosowanie tej metody w połączeniu z metodą oznaczania w analizie wód pochodzenia naturalnego w dużych objętościach bez uprzedniego odparowania.

2.2. Rozprawa doktorska

Rozprawa doktorska *Badanie wpływu jonów niektórych metali przejściowych oraz substancji ochronnych na proces radiolizy DNA* została przygotowana pod kierunkiem dr hab. prof. IChTJ Hanny B. Ambroż. Obrona pracy odbyła się w 2005 roku w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej. Prezentowane w pracy badania miały na celu zakres i identyfikację uszkodzeń powstałych w wyniku działania promieniowania jonizującego na DNA poprzez określenie m.in. charakteru i ilości produktów paramagnetycznych generowanych promieniowaniem γ w różnych warunkach eksperymentalnych i analiza roli: (a) jonów metali przejściowych miedzi Cu(II) oraz żelaza Fe(III), (b) organicznych związków siarki (cysteaminy) na procesy przeniesienia elektronów lub centrów rodnikowych w indukowanych radiacyjnie przemianach zachodzących w DNA. W warunkach niskotemperaturowej radiolizy DNA zidentyfikowano metodą EPR następujące pierwotne produkty paramagnetyczne będące produktami przejściowymi w uszkodzeniach DNA: produkt utlenienia – kationorodnik $G^{+\bullet}$, produkty redukcji – anionorodniki $C^{-\bullet}$ i $T^{-\bullet}$ oraz powstawanie, po stopniowym ogrzaniu układu powodującego relaksację matrycy, wtórnego produktu paramagnetycznego – nieodwracalnie

sprotonowanego anionorodnika tyminy – rodnika tymilowego *TH . W obecności tlenu wykryto powstawanie rodnika nadtlenkowego DNAOO * pojawiającego się po ogrzaniu próbki powyżej 170 K. Potwierdzono ponadto brak przeniesienia elektronu z anionorodnika cytozyny na tyminę w reakcji $C^{\cdot-} + T \rightarrow C + T^{\cdot-}$, zgodnie z postulatem Symonsa, a wbrew sugestiom Sevilli.

Do zbadania wpływu tioalkoholu na radiolizę DNA wybrano cysteaminę posiadającą jedną grupę sulfanylową i jedną grupę aminową obdarzoną ładunkiem +1. Promieniowanie jonizujące inicjuje w cysteaminie powstanie rodnika sulfanylowego i anionorodnika disulfidowego. W warunkach kriogenicznych obserwuje się znacznie mniejszą efektywność tiolu spowodowaną brakiem dyfuzji. Eksperymenty w pokojowej temperaturze wskazują na większe powinowactwo cysteaminy do tlenu czy reaktywnych form tlenu (RFT) niż do DNA. Tiole mogą wiązać tlen przed możliwym atakiem na DNA lub rozpadem nadtlenków bez uszkodzeń łańcucha. W warunkach kriogenicznych przy dużych dawkach napromieniowania CyaSH powoduje nieznaczne obniżenie uszkodzeń DNA, szczególnie podwójnoniciowych. Stały poziom uszkodzeń podwójnoniciowych (dsb) w 77 K może sugerować, że wtórne produkty mogą przenosić uszkodzenia na plazmid w pobliżu pierwszego pęknięcia DNA, co prowadzi do podwójnoniciowych uszkodzeń przyczyniających się do letalnych zmian w komórkach. Z badań EPR wynika, że w warunkach kriogenicznych CyaSH eliminuje produkty utlenienia w DNA. W konsekwencji zmniejsza się liczba pojedynczych pęknięć łańcucha co stwierdzono metodą elektroforezy agarozowej. Powyższy efekt wskazuje, że to uszkodzenia oksydacyjne w znacznym stopniu przyczyniają się do powstawania pęknięć podwójnej helisy DNA

3. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego a art. 16 ust.2 ustawy z dnia 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

3.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Rola oddziaływań wzajemnych w radiolizie polimerów

3.2 Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z możliwością ich ewentualnego wykorzystania

Na przestrzeni ostatnich lat znacznie wzrosło zainteresowanie metodami radiacyjnego modyfikowania materiałów polimerowych. Nieustannie rozwijająca się technika konstrukcji i budowy akceleratorów o zróżnicowanych energiach wiązki elektronów rozszerza możliwości wdrożenia coraz większej ilości zastosowań m.in. w przemyśle tworzyw sztucznych. Akceleratory, w wyniku poprawy ekonomicznej opłacalności instalacji, a także ich bezpieczeństwa, są w coraz większym stopniu wykorzystywane bezpośrednio w liniach technologicznych w miejscu produkcji bądź dodatkowej obróbki materiałów jak choćby w modyfikacji polimerów, półprzewodników, dezynsekcji ziarna, obróbki produktów

żywnościowych, usuwaniu zanieczyszczeń z fazy gazowej i wodnej, higienizacji osadów ściekowych, produkcji hydrożeli i rusztowań tkankowych.

Ważnym obszarem zainteresowań technik radiacyjnych obok modyfikacji polimerów, w wyniku której efektem końcowym są nowoczesne materiały do zastosowań medycznych, jest sterylizacja radiacyjna wyrobów bądź preparatów stosowanych w medycynie. Niekiedy stosuje się promieniowanie, X tzw. promieniowanie hamowania w akceleratorach.

Oprócz strumienia wysokoenergetycznych elektronów do modyfikacji polimerów stosuje się również źródła promieniowania gamma pochodzącego z izotopów kobaltu ^{60}Co lub cezu ^{137}Cs . Zmiany jakościowe zachodzące w napromieniowanym materiale polimerowym są w obu przypadkach podobne, natomiast czas napromieniowania, szybkość dawkowania i zmiany ilościowe są różne.

Podstawowym celem modyfikowania radiacyjnego jest sieciowanie materiału polimerowego powodujące korzystne zmiany właściwości mechanicznych, cieplnych i chemicznych. Polega ono na połączeniu łańcuchów polimeru za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych, które nie ulegają zerwaniu bez zniszczenia całej makrocząsteczki. Polimery (makrocząsteczki) to związki chemiczne o długich łańcuchach zbudowane z dużej ilości powtarzających się grup atomów (merów lub segmentów) połączonych ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi. Z uwagi na ich pochodzenie rozróżnia się polimery syntetyczne (np. polietylen), naturalne (np. kolagen) lub kompozyty polimerowe. Polimery syntetyczne można dalej podzielić na biodegradowalne i trwałe. W przypadku degradowalnych łańcuch polimeru ulega przerwaniu *in vivo* poprzez hydrolizę bądź enzymatyczną degradację. W rezultacie otrzymuje się związki zawierające odpowiednio kwas mlekowy lub glikolowy. Modyfikowaniu radiacyjnemu poddawane są na ogół materiały polimerowe charakteryzujące się wydajnością sieciowania znacznie większą od wydajności degradacji. Zauważono, że zmiany natury chemicznej zachodzące w napromieniowanych polimerach zależą od ich budowy. Grupa związków posiadających przy atomach węgla łańcucha głównego przynajmniej 1 atom wodoru ulega sieciowaniu, podczas gdy polimery zawierające duże podstawniki w tym miejscu, ulegają w tych samych warunkach procesowi degradacji. Rozbudowana struktura stanowi przeszkodę przestrzenną utrudniającą sieciowanie i wywołuje naprężenia w łańcuchu głównym, w wyniku czego następuje osłabienie wiązania C-C w łańcuchu głównym. Kluczowym warunkiem przydatności polimeru do zastosowań medycznych jest jego biokompatybilność z żywą tkanką oraz jego degradacja w określonym czasie. Tworzywa stosowane w medycynie muszą odznaczać się nietrombogenicznością i apyrogennością. Zakres stosowania biopolimerów jest szeroki, od przenoszenia leków bezpośrednio do chorego narządu implantów, protez, do specjalnych rusztowań dla wzrostu komórek po chirurgiczne nici i kleje.

Obecnie największe zastosowanie w technice medycznej mają standardowe tworzywa sztuczne, takie jak poliolefiny (LDPE, HDPE, UHMWPE, PP), polimery chlorowinylowe (PVC) oraz polimery styrenowe (PS), a także akrylowe. Stanowią one około 80% wszystkich stosowanych polimerów biomedycznych; pozostała ilość (19%) należy do polimerów technicznych, zwanych też inżynierskimi lub konstrukcyjnymi. Należą do nich m.in. poliamidy (PA 6, PA 66, PA 12), liniowe poliestry nasycone (PET, PBT), poliwęglany (PC), poli(metakrylan metylu) (PMMA) i poliacetale (POM). Resztę (ok. 1%) stanowią polimery specjalne - są to m.in.: polieteroketony (PEEK), polisulfony (PSU), polimery fluorowinylowe (PTFE), polimery ciekłokrystaliczne (LCP) oraz termoplastyczne (elastomery), elastomery (kauczuki) silikonowe, tworzywa utwardzalne (duroplasty), kompozyty polimerowe itp. Około połowa (45%) stosowanych w technice medycznej i farmacji tworzyw sztucznych zużywana jest do wyrobu różnych opakowań, pozostałe 55% na pomocniczy sprzęt medyczny, instrumenty i aparaturę oraz protezy.

Polimery syntetyczne, które znalazły zastosowanie w medycynie, można podzielić ze względu na ich właściwości oddziaływania ze środowiskiem, w jakim się znajdują. Grupa polimerów niedegradowalnych, wykazujących dużą odporność na działanie środowiska biologicznie czynnego, to szeroka grupa związków od politetrafluoroetyleny (PTFE), kauczuku silikonowego, polimetylu metakrylanu (PMMA), polietyleny do poliuretanów. Polimery bioresorbowalne i biodegradowalne łatwo ulegają rozpadowi na nieszkodliwe produkty. Należą do nich poliglikolidy, polilaktydy czy polikwasy mlekowe (np. kopolimer kwasu mlekowego i glikolowego (PLGA)). Szczegółowe wymagania odnośnie biofunkcyjności i biokompatybilności są różne w zależności od rodzaju i charakteru polimeru, ale w jednakowym stopniu powinny one wypełniać założone przy ich projektowaniu funkcje w kontakcie z żywym organizmem oraz nie powodować niepożądanych jego reakcji.

Materiały polimerowe stosowane w medycynie obecne są w różnych formach jako: włókna, rurki, proszki, pręty, porowate ciała stałe, zawiesiny w cieczach, żele, etc. Różnorodność ich postaci ułatwia projektowanie produktu końcowego i stosowanie w kardiologii, chirurgii naczyniowej, hemodializie, ortopedii poprzez zastosowanie sztucznych naczyń krwionośnych, zastawek serca, substytutów osierdzia, przewodów i elementów pomp do przetaczania krwi, substytutów krwi, membran półprzepuszczalnych, elementów konstrukcyjnych sztucznego serca, cewników naczyniowych, endoprotez etc. Znaczący udział w wykorzystaniu techniki radiacyjnej ma produkcja żelowych opatrunków i plastrów do trudno gojących się ran.

Zastosowanie promieniowania jonizującego do tworzenia biomateriałów ma szereg zalet wynikających z natury techniki radiacyjnej. Jest to przede wszystkim możliwość inicjowania reakcji bez konieczności wprowadzania do układu inhibitorów chemicznych – często wysoce toksycznych związków nadtlenkowych, a także prowadzenie reakcji w gotowych, handlowych opakowaniach łącząc tym samym proces tworzenia produktu z jego sterylizacją. Modyfikacja właściwości polimerów w różnych stanach skupienia należy również do zalet metody

radiacyjnej, a także możliwość odpowiedniego doboru rodzaju stosowanego promieniowania, kontroli czasu napromieniowania, zmiany składu komponentów wyjściowych układu, aż wreszcie inicjowanie i zakończenie reakcji chemicznych zachodzących w układzie przez wprowadzenie lub usunięcie materiału z pola promieniowania.

Procesy radiacyjne stosowane do otrzymywania nowych materiałów polimerowych i ich modyfikacji m.in. w medycynie można podzielić na następujące grupy:

- ❖ Sieciowanie radiacyjne
- ❖ Radiacyjna polimeryzacja
- ❖ Radiacyjne szczepienie
- ❖ Sterylizacja radiacyjna

Sieciowanie polimerów za pomocą wysokoenergetycznych elektronów zaczęto wykorzystywać już na początku lat 60-tych ubiegłego wieku, co zapoczątkowało rozwój chemii polimerów do zastosowań w medycynie. Technika radiacyjna zastosowana w produkcji kabli stała się silną konkurencją dla klasycznej metody sieciowania chemicznego za pomocą nadtlenu. Niewielkie pogorszenie właściwości dielektrycznych LDPE czy PVC używanych jako materiał izolacji kabli i przewodów elektrycznych jest w pełni kompensowane znaczną poprawą właściwości mechanicznych i cieplnych. Najważniejsze z nich to zwiększenie stabilności wymiarów i kształtu sieciowanych produktów podczas zmiany temperatury, podwyższenie temperatury topnienia, wzrost odporności na zmiany struktury materiału zachodzące pod wpływem ciepła oraz zwiększenie odporności na starzenie w warunkach podwyższonej temperatury. Ponadto sieciowanie zmniejsza rozpuszczalność materiału polimerowego w różnych rozpuszczalnikach oraz zwiększa odporność na pęcznienie i na degradację zachodzącą pod wpływem czynników środowiskowych.

Tworzywa sieciowane, zwłaszcza polietylen, charakteryzują się tzw. zjawiskiem pamięci kształtu. Zjawisko to występuje wskutek wzajemnego przenikania fazy krystalicznej i amorficznej w polimerze; wiąże się ono także z usieciowaną przestrzennie strukturą materiału polimerowego. Ta właściwość jest wykorzystywana w produkcji rur i folii termokurczliwych. Usieciowane uprzednio tworzywo należy ogrzać do temperatury przekraczającej temperaturę mięknięcia fazy krystalicznej, następnie poddać rozciąganiu w wyniku czego następują naprężenia mechaniczne. Raptowne ochłodzenie prowadzi do powstania krystalitów uniemożliwiających zmiany uzyskanego w ten sposób kształtu. Ponowne ogrzanie spowoduje zanik krystalitów i tym samym powrót materiału do pierwotnej postaci.

Na rozprawę habilitacyjną składa się 12 oryginalnych prac naukowych, w tym 1 praca przeglądowa opublikowana w książce *Advanced Structured Materials 11*, Visakh P.M. et al., wydawnictwa Springer-Verlag Berlin Heidelberg i 1 praca przeglądowa opublikowana w książce *Application of ionizing radiation in materials processing*, które reprezentują badania nad wykorzystaniem promieniowania jonizującego do modyfikacji polimerów. Cykl prac wchodzących w zakres rozprawy habilitacyjnej obejmuje:

- badanie sposobu wpływów chemicznych i fizycznych na polimery
- badanie oddziaływania na procesy zachodzące w polimerach

W studiach sposobów modyfikacji polimerów promieniowaniem jonizującym zastosowano badania z zakresu spektroskopii, analizę zmian w widmach UV-Vis, IR, EPR i chromatografii gazowej. Wspomagano się także analizami: elementarną, termogravimetryczną. Zastosowanie różnych technik badawczych pozwoliło na przeprowadzenie precyzyjnej i pełnej charakterystyki badanych układów.

Celem rozprawy habilitacyjnej jest zebranie w całość wykonanych przeze mnie badań oddziaływania promieniowania jonizującego poprzez wykazanie roli oddziaływań wzajemnych w makrocząsteczkach pomiędzy produktami radiolizy a napromieniowanym polimerem.

3.2. Spis publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Nr	Publikacje	Impact Factor	Punkty MNiSW
H1	Grażyna Przybytniak, Ewa Kornacka , Joanna Ryszkowska, Monika Bil, Andrzej Rafalski, Piotr Woźniak, Małgorzata Lewandowska-Szumieł, (2006), "Influence of radiation sterilization on poly(ester urethanes) designed for medical applications". <i>Nukleonika</i> , 51(Suppl.1), 121-128.	0,507	15
H2	Ewa Kornacka , Janusz Kozakiewicz, Izabela Legocka, Jarosław Przybylski, Grażyna Przybytniak, Jarosław Sadło, (2006), „Radical processes induced in poly(siloxaneurethaneureas) by ionising radiation”, <i>Polym. Degrad. Stabil.</i> 91, 2182-2188.	2,770	35
H3	Andrzej Nowicki, Grażyna Przybytniak, Ewa Kornacka , Krzysztof Mirkowski, Zbigniew Zimek, (2007), „Radiation-induced modification of montmorillonite used as a filler in PP composite”, <i>Radiat. Phys. Chem.</i> 76, 893-900.	1,189	25
H4	Grażyna Przybytniak, Krzysztof Mirkowski, Andrzej Rafalski, Andrzej Nowicki, Ewa Kornacka , (2007), "Radiation degradation of blends polypropylene/poly (ethylene-co-vinyl acetate)", <i>Radiat.Phys.Chem.</i> 76, 1312-1317.	1,189	25

H5	Grażyna Przybytniak, Ewa Kornacka , Janusz Kozakiewicz, Jarosław Przybylski, (2007), "Radiation induced effects in segmented poly(siloxane urethaneureas) based on aliphatic and aromatic diisocyanates", <i>Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B</i> , 26558-26561.	1,266	25
H6	Grażyna Przybytniak, Ewa M. Kornacka , Krzysztof Mirkowski, Marta Walo, Zbigniew Zimek, (2008), "Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting". <i>Nukleonika</i> 53(3), 89-95.	0,507	15
H7	M. El Fray, G. Przybytniak, M. Piątek-Hnat, E.M. Kornacka , (2010), "Physical effects of radiation process in poly(aliphatic/aromatic-ester)s modified with e-beam radiation", <i>Polymer</i> 51, 1133-1139.	3,968	40
H8	Grażyna Przybytniak, Ewa M. Kornacka , Leon Fuks, (2011), "Functionalization of polyamide surface by radiation-induced grafting of N-vinyl-pyrrolidone and acrylamide", <i>J. Polym. Res.</i> 18, 541-547	2,142	25
H9	Z. P. Zagórski, E. M. Kornacka , 2013, Chapter 13 "Radiation Processing of Elastomers", in <i>Advanced Structured Materials 11</i> , Visakh P.M. et al., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 375-452.		
H10	Ewa Maria Kornacka , Grażyna Przybytniak, Wojciech Świążkowski, (2013), "The influence of crystallinity on radiation stability of UHMWPE", <i>Radiat. Phys. Chem.</i> , 84, 151-156.	1,189	25
H11	E.M. Kornacka , G. Przybytniak, L. Fuks, M. Walo, K. Łyczko (2014), "Functionalization of polymer surfaces by radiation induced grafting for separation of heavy metal ions". <i>Radiat. Phys. Chem.</i> , 94, 115-118.	1,189	25
H12	Ewa Maria Kornacka , 2017, chapter 8 „Radiation-induced oxidation of polymers” in <i>Application of ionizing radiation in materials processing</i> , Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 183-192.		

Kopie prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, charakter mojego udziału w tych pracach i oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego autora w powstanie publikacji, zamieszczono w **Załączniku Nr 5**.

3.3. Omówienie wyników

W cyklu artykułów **H1-H12** stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego zaprezentowałam różne formy wykorzystania promieniowania jonizującego oddziaływującego na polimery, jak również wskazałam możliwości wykorzystania bądź zastosowania różnych materiałów powstałych w tym procesie.

3.3.1. Wstęp

Od początku badaniom wpływu promieniowania jonizującego na polimery towarzyszyło przekonanie, że takie procesy można wykorzystać w praktyce. Istotnie, po ponad 60 latach obserwuje się równoległy rozwój badań podstawowych, jak i stały wzrost zastosowań przemysłowych. Należy podkreślić, że w dziedzinie przetwórstwa polimerów i ich modyfikacji techniki radiacyjne znalazły szerokie zastosowanie.

Zmiany zachodzące w makrocząsteczkach odbiegają w sposób zasadniczy od procesów wywołanych przez podobne dawki promieniowania w prostych związkach organicznych. Szczególne zainteresowanie napromieniowaniem polimerów wynika z faktu, że niewielkie zmiany indukowane promieniowaniem mogą powodować bardzo istotne zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych materiału poddanego promieniowaniu jonizującemu.

Innymi przesłankami do podjęcia badań roli oddziaływań wzajemnych w radiolizie polimerów jest konieczność poznania charakterystyki zmian indukowanych promieniowaniem jonizującym w czasie sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych. Istotna jest również ocena wytrzymałości polimerów w warunkach narażenia na promieniowanie jonizujące m.in. w polimerowych strukturach stosowanych w endoprotezach, ukierunkowane szczepienie na matrycach polimerowych związków zdolnych do wychwytu pierwiastków powodujących skażenie środowiska.

Chemia radiacyjna, ze względu na zainteresowanie oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, przyczynia się do rozwiązywania problemów biologicznych poprzez wytwarzanie i zastosowanie syntetycznych analogów związków naturalnych.

Eksperymenty w dziedzinie badań podstawowych mogą dać odpowiedź na pytanie, jak starzeją się polimery, w jaki sposób przebiega degradacja termiczna, fotochemiczna, czy oksydacyjna. Wszystkie te procesy zachodzą według mechanizmu rodnikowego [H9].

3.3.2. Inżynieria tkankowa – rusztowania dla wzrostu komórek

Materiały polimerowe używane w medycynie jako biomateriały do wytwarzania wyrobów medycznych i nośników komórek w inżynierii tkankowej muszą spełniać wiele wymagań. Po pierwsze, powinny posiadać dobre właściwości mechaniczne i fizyczne, być powtarzalne i nie powinny zmieniać swoich właściwości podczas przetwarzania i sterylizacji. Po drugie, nie powinny wywoływać stanów zapalnych, ani nie wykazywać toksyczności

i kancerogenności. Wymaga to odpowiedniej kontroli właściwości implantów, takich jak szybkość degradacji i wytrzymałość mechaniczna. Polimery wykorzystywane do celów biomedycznych są stosowane w najrozmaitszych rozwiązaniach konstrukcyjnych. Dzięki doskonałym właściwościom mechanicznym i biokompatybilności używane są jako materiały kontaktujące się z krwią, np. sztuczne serce, protezy naczyniowe, cewniki, implanty piersi, materiały opatrunkowe czy podłoża dla sterowanej regeneracji tkanek (skafoldy).

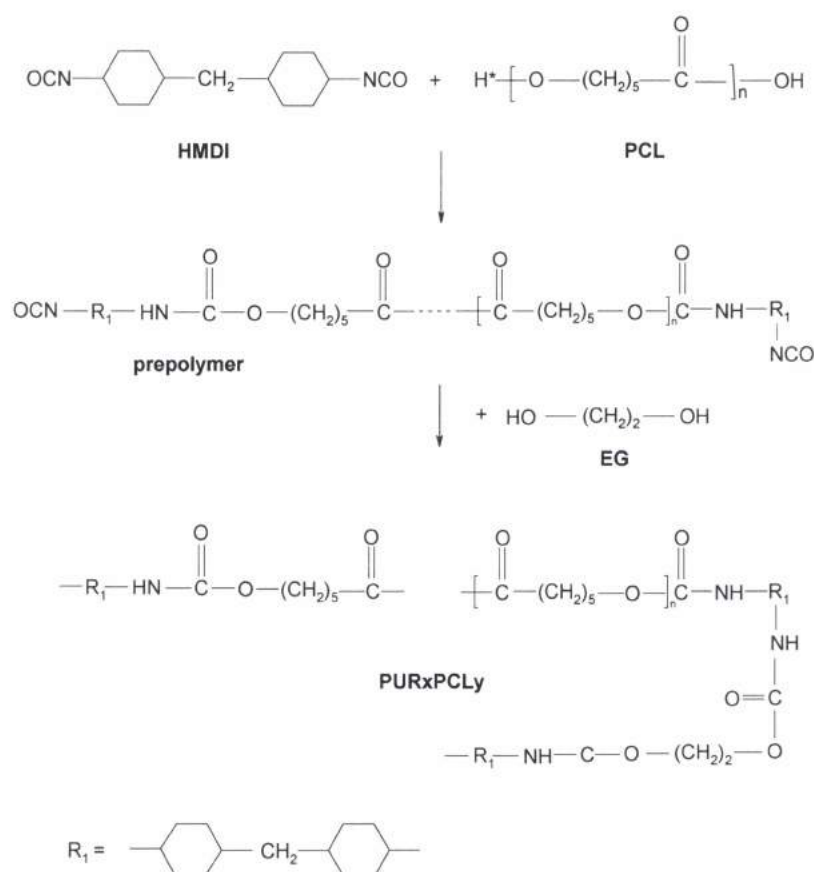
W inżynierii tkankowej znalazła zastosowanie szeroka gama poliuretanów. Właściwości tych związków zależą od budowy chemicznej i tworzonych segmentów sztywnych i giętkich łańcucha polimerowego. Do czynników, które wpływają na własności polimeru zaliczany jest ciężar cząsteczkowy, obecność grup funkcyjnych, kształt merów, możliwość tworzenia wiązań międzycząsteczkowych, sztywność łańcuchów, zdolność do rotacji poszczególnych segmentów oraz usieciowanie łańcuchów. W zależności od budowy poliuretany różnią się mechanizmem i wydajnością radiacyjną indukowanych procesów radiacyjnych, co doprowadza do makroskopowych zmian obserwowanych po napromieniowaniu. Tak więc, badania nad tymi złożonymi polimerami należy rozpatrywać z punktu widzenia (a) wpływu udziału segmentów sztywnych i giętkich oraz ich struktury chemicznej na właściwości fizykochemiczne poliuretanów, (b) chemii radiacyjnej poliuretanów oraz (c) modyfikacji powierzchni poliuretanów za pomocą szczepienia radiacyjnego.

Poli(estrourretany) [H1] i poli(siloksanourretany) [H2,5] należą do ważnej klasy materiałów dwufazowych, o odmiennych właściwościach mechanicznych i fizyko-chemicznych w każdej z faz, które mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii tkankowej. Niemal nieograniczone możliwości doboru składu poliuretanów pozwalają na zastosowanie takich struktur fazowych, by osiągnąć zakładane wcześniej właściwości fizykochemiczne poliuretanów. W temperaturze otoczenia rodniki generowane w poliuretanach pod wpływem promieniowania jonizującego są nietrwałe i przekształcają się w produkty diamagnetyczne.

Poli(estrourretany) łatwiej ulegają degradacji enzymatycznej ze względu na podatność wiązań estrowych na hydrolizę, lecz są bardziej odporne na utlenianie. Od rodzaju diizocyjanianu (segment sztywny), oligodiolu (segment giętki) i jego masy cząsteczkowej, charakteru przedłużacza łańcucha oraz metody syntezy zależy rodzaj i siła wiązań międzycząsteczkowych. W segmentach sztywnych sąsiednie łańcuchy silnie oddziałują ze sobą poprzez tworzenie wiązań

wodorowych między grupami -NH- i >C=O i nie mieszają się z segmentami giętkimi, przez co morfologia poliuretanów (PUR) jest niejednorodna.

Poliuretan modyfikowany oligosiloksanami posłużył do otrzymania kopolimeru, którego cząsteczka zawiera segmenty uretanowe i siloksanowe. Fragmenty siloksanowe okazały się bardziej wrażliwe na działanie promieniowania jonizującego i to one decydują o odporności radiacyjnej tego materiału [H7].



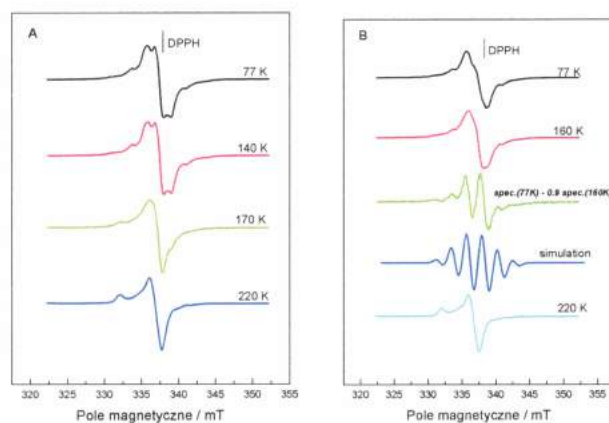
Schemat 1. Schemat syntezy poliuretanu.

Porównano właściwości dwóch polimerów zbudowanych z takiego samego segmentu sztywnego, pochodzącego od diizocyjanianu izoforonu i 1,4-butanodiolu oraz różnej budowie chemicznej i ciężarze cząsteczkowym segmentu giętkiego. Dla PEU1 segment giętki stanowił oligo(adypianian butylenu) o $\text{MW}=1000$ g/mol, a stosunek molowy składników wynosił: $\text{HMDI:PCL:EG} = 4:1:3$. Natomiast dla PEU2 oligo(adypianian etyleno-butylenu) o $\text{MW}=2000$ g/mol, a stosunek molowy składników wynosił: $\text{HMDI:PCL:EG} = 2:1:1$.

Próbki polimerów scharakteryzowano technikami: spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR), elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), pomiaru dynamicznego kąta zwilżania, chromatografii gazowej (GC) oraz zbadano właściwości termiczne i mechaniczne.

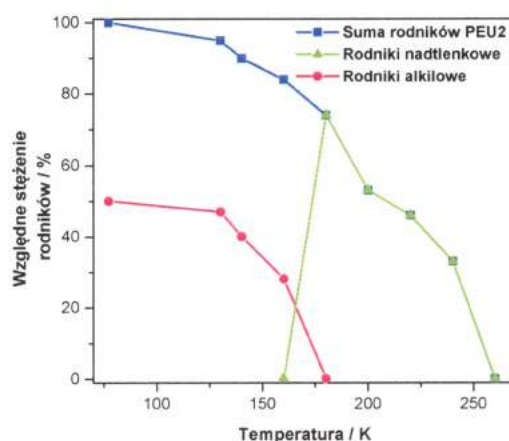
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że domeny giętkie determinują makroskopowe efekty napromieniowania, natomiast wpływ segmentów sztywnych na procesy rodnikowe indukowane promieniowaniem jonizującym jest znacznie mniejszy (badania EPR). Niektóre efekty radiacyjne w poliuretanach zależą od długości segmentu giętkiego: krótsze łańcuchy giętkie pomiędzy grupami uretanowymi sprzyjają poprawie właściwości mechanicznych i częściowemu sieciowaniu, dłuższe – degradacji. W obu badanych poliuretanach po napromieniowaniu stwierdzono niewielki wzrost właściwości hydrofobowych.

Oczekiwano, że kąt zwilżania zmniejszy się po napromieniowaniu, ponieważ promieniowanie jonizujące inicjuje tworzenie grup polarnych takich jak grupy hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe. Jednakże wzrost kąta zwilżania wskazuje, że napromieniowany PUR jest nieco bardziej hydrofobowy niż nienapromieniowany. Efekt może być spowodowany reorganizacją domen w wyniku migracji hydrofobowych segmentów giętkich ku powierzchni. W badaniach chromatografii gazowej oznaczono wydajność radiacyjną atomów wodoru wynoszącą ok. 0,11 $\mu\text{mol}/\text{J}$, natomiast konsumpcja cząsteczek tlenu wynosiła ok. 0,14-0,15 $\mu\text{mol}/\text{J}$. Zatem można przyjąć, że wszystkie rodniki PUR z centrum rodnikowym zlokalizowanym na atomie węgla ulegają utlenieniu, a niektóre z nich inicjują reakcje łańcuchowe. Zasięg procesów jest nieco mniejszy w PEU1 niż PEU2. Jak wynika z badań EPR rodniki nadtlenkowe są nietrwałe w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Widma EPR PEU1 (A) i PEU2 (B) napromieniowanych w temperaturze 77K dawką 6 kGy po ogrzaniu do wskazanych temperatur.

Wolnorodnikowe procesy indukowane przez promieniowanie jonizujące w poliuretanach syntetyzowanych z HMDI, PCL i EG mogą przebiegać w zupełnie inny sposób, niż w przypadku ich substratów z powodu zupełnie innych warunków rozpraszania energii pochłoniętej w łańcuchach polimerowych, przeniesienia stanów wzbudzonych i ładunków wzdłuż makrocząsteczki i lokalizacji niesparowanego spinu. Procesy te mogą przebiegać przy udziale nowo utworzonych grup funkcyjnych, jakim jest wiązanie uretanowe. Jednoznaczna interpretacja widm EPR dla badanych próbek PEU przedstawionych na Rys. 1. jest trudna, gdyż pierwotne rodniki przekształcają się do rodników nadtlenkowych już w temperaturze 170-180 K w typowo duży sygnał z osiową g-anizotropią. W niższych temperaturach można wyodrębnić dwa składniki. Oprócz szerokiego singletu widma otrzymanego bezpośrednio po napromieniowaniu i wygrzewaniu do temperatury 160 K otrzymano widmo składające się z 6 linii. Spektralne odległości między liniami są zgodne z czynnikiem określającym strukturę nadsubtelną (hfs) rodnika alkilowego, gdzie niesparowany elektron współdziała z 5 równoważnymi atomami wodoru ($A(H_\alpha) = A(4H_\beta) = 2,23 \text{ mT}$). Wysokość dwóch środkowych linii jest zbyt duża (1:5:10:10:5:1) dla typowego rodnika alkilowego, co można tłumaczyć przesłonięciem tego widma przez dublet z podobnym czynnikiem hfs. W przeciwieństwie do zidentyfikowanych rodników poszczególnych składników użytych do syntezy PUR centra rodnikowe zlokalizowane są również na wewnętrznych sekwencjach łańcucha węglowodorowego, nie tylko w pozycji α do heteroatomu. Ich zawartość jest mniejsza w PEU1 niż w PEU2.



Rys. 2. Zależność pomiędzy temperaturą próbki PEU2 a względnym stężeniem rodników otrzymanych na podstawie widm EPR.

Rekombinacja rodników wywołana sieciowaniem lub utlenianiem wskazuje na obecność prekursorów polarnych grup w materiale polimerowym. Okazało się, że ponad 70% rodników w PEU2 wykryte bezpośrednio po napromieniowaniu może przekształcić do nadtlenu w podwyższonych temperaturach, Rys. 2. Utlenianie otwiera inną drogę zakończenia procesu rekombinacji, $2ROO^{\bullet} \rightarrow ROOR + O_2$. Wysokie stężenie rodników nadtlennokowych wskazuje, że sieciowanie pomiędzy dwoma atomami węgla jest mniej prawdopodobne niż możliwość powstawania względnie nietrwałych nadtlenuków [H12].

Poli(estrouretany) i poli(esiloksanouretany) mogą pełnić funkcję biomateriału dla zastosowań zewnętrznych lub do krótkotrwałego kontaktu z wewnętrznymi organami i płynami ustrojowymi organizmu oraz, gdy stopniowa degradacja jest zjawiskiem pożądanym, np. w przypadku niektórych implantów bądź podłoży dla hodowli komórkowych.

Polimery aromatyczne przeznaczone do zastosowań biomedycznych modyfikowane radiacyjnie - aromatyczne poli(siloksanouretany) [H5].

Poli(siloksanouretany) alifatyczne są stosunkowo wrażliwe na promieniowanie jonizujące. Kontynuując prace nad modyfikacją poliuretanów napromieniowanych dawką sterylizacyjną, poddano badaniom materiał otrzymany w wyniku prepolimeryzacji metyleno-di(p-fenylizocyjanianu) tworzącego segment sztywny i oligosiloksanodiolu stanowiącego prekursor siloksanowych segmentów giętkich. Powszechnie sądzi się, że pierścienie aromatyczne posiadające wiele nisko leżących stanów wzbudzonych mogą rozpraszać energię dostarczaną w czasie obróbki radiacyjnej przekształcając ją w ciepło. Z tego powodu zawierające grupy fenylowe poliuretany wykazują wyjątkowo dużą odporność na promieniowanie jonizujące. Jednak obecność segmentów siloksanowych również determinuje właściwości mikro- i makroskopowe polimeru, zatem zachodzi potrzeba zbadania stabilności radiacyjnej tak zbudowanego materiału.

W aromatycznych poli(siloksanouretanach) stężenie rodników usytuowanych w segmentach sztywnych jest niższe niż w alifatycznych z powodu większej efektywności rozpraszania energii promieniowania jonizującego. Z tego powodu względne stężenie rodników metylenowych jest wyższe, a wydajność radiacyjna dehydratacji mniejsza niż w poliuretanach otrzymanych z izocyjanianu izoforonu. Efekt ochronny obejmuje do pewnego stopnia również

segmenty giętkie. Stosunek grup uretanowych do mocznikowych nie wpływa na procesy oderwania wodoru. Na podstawie stopnia przereagowania tlenu atmosferycznego z nad próbki stwierdzono, że alifatyczne poliuretany wykazują większą tendencję do sieciowania niż ich aromatyczne analogi.

Napromieniowanie w warunkach kriogenicznych aromatycznych poliuretanów zawierających segmenty siloksanowe, a następnie ich ogrzewanie w atmosferze tlenowej, prowadzi do utworzenia nowych podstawników – nadtlenuków i wodoronadtlenków, jak również produktów ich rozkładu, np. grup hydroksylowych i karboksylowych. Intensywne utlenianie uniemożliwia tworzenie wiązań sieciujących pomiędzy atomami węgla, które to wiązania są odpowiedzialne za zmniejszenie szybkości biodegradacji.

3.3.3. Chirurgia rekonstrukcyjna - protetyka medyczna – endoprotezy

Jednym z najważniejszych kierunków badań w dziedzinie plastyki stawów jest opracowanie materiałów na węzeł tarcicowy – panewka/głowa endoprotezy. Panewka wykonywana jest z wysokocząsteczkowego polietylenu (UHMWPE) zapewniającego niskie wartości współczynników tarcia. Jednak z upływem czasu obserwuje się zużycie materiału – mikropęknięcia i wykruszenia cząstek panewek, co powoduje osteolizę i obluzowanie endoprotezy. Nieprzerwanie trwają badania nad usunięciem tych wad. Okazało się, że sieciowanie radiacyjne znacznie poprawia właściwości trybologiczne i mechaniczne UHMWPE, toteż proces ten stosuje się obecnie jako jeden z etapów wytwarzania panewek. Po napromieniowaniu wyrób jest wygrzewany w temperaturach 110-145°C w celu przyspieszenia procesów rodnikowych. Od lat prowadzone są intensywne prace nad optymalizacją procesu, np. poprzez eliminowanie rodników za pomocą tokoferolu, a nie ogrzewania prowadzącego do pogorszenia właściwości mechanicznych.

Wszelkiego rodzaju endoprotezy stawów m.in. kolanowych, biodrowych wykonywane są od dawna z wysokocząsteczkowego polietylenu (UHMWPE). Wpływ promieniowania jonizującego na takie protezy można rozpatrywać z co najmniej dwóch powodów: jako konsekwencja radiacyjnej sterylizacji i jako efekt modyfikacji polimeru w celu podniesienia jego mechanicznych właściwości [H10]. W obu przypadkach jakość wyjściowego, handlowego produktu ma decydujący wpływ na procesy zachodzące podczas napromieniowania

w akceleratorach bądź w źródłach gamma. Wykorzystywany do medycznych implantów wysokocząsteczkowy polietylen o nazwie handlowej GUR (1050) charakteryzuje się masą cząsteczkową w przedziale od 2 do 6 milionów; morfologicznie jest polimerem dwufazowym o wyraźnym podziale na sztywną fazę krystaliczną i fazę amorficzną, w której łańcuchy polimeru mają możliwość wyginania się, a co za tym idzie większą możliwość przyłączenia cząsteczek np. tlenu, pochodzącego z atmosfery bądź z otoczenia torebki maziowej stawu w organizmie lub innych dodatków wprowadzonych do polimeru w czasie produkcji m.in. antyoksydantów np. alfa-tokoferolu w celu przechwycenia centrów rodnikowych z łańcucha PE. Obecność tlenu inicjuje reakcję łańcuchową przede wszystkim w obszarze fazy amorficznej. Cząsteczki tlenu nie są w stanie penetrować uporządkowane obszary krystaliczne, dlatego w jego obecności dominuje proces przerwania łańcucha, a nie jego sieciowania.

Podczas procesu produkcyjnego protez niezbędne jest zapewnienie, częściom wykonanym z PE, atmosfery gazu obojętnego w końcowym etapie, jakim jest sterylizacja. Jeśli obecny jest tlen w środowisku reakcji, makrorodniki alkilowe natychmiast reagują zapoczątkowując procesy oksydacyjne [H12]. Pierwszymi produktami tej przemiany są grupy wodoronadtlenkowe, termicznie niestabilne prowadzące do powstania produktów stałych takich jak: ketony, alkohole, kwasy karboksylowe i estry. Obecność dużej ilości stałych produktów radiolizy polietylenu znacznie przyspiesza proces degradacji tworzywa, co prowadzi do zużycia sztucznej panewki stawu skutkując rychłą potrzebą wymiany endoprotezy.

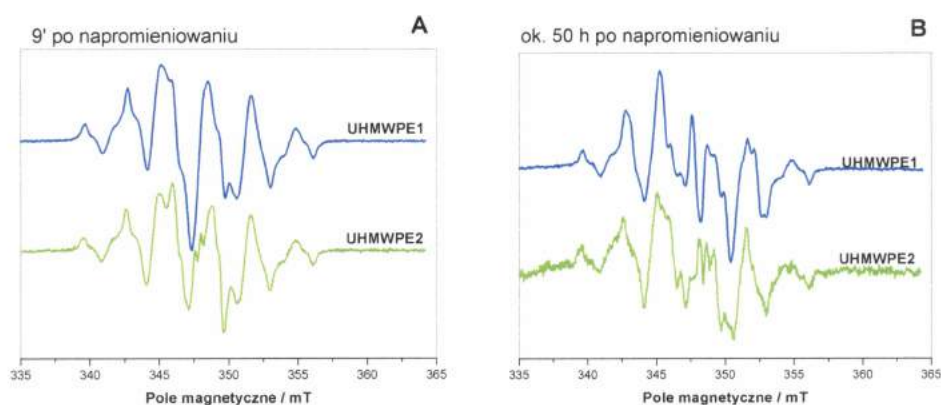
Wpływ promieniowania jonizującego na polietylen oceniano za pomocą spektroskopii EPR. Stwierdzono, że duża zawartość fazy krystalicznej w UHMWPE powoduje wzrost trwałości rodników alkilowych, zmniejszenie wydajności procesów utleniania, hamuje powstawanie rodników typu allilowego oraz sprzyja pękaniu łańcucha głównego w wyniku β -fragmentacji.

Oprócz warunków napromieniowania, jednym z najważniejszych czynników determinujących końcowy efekt jest morfologia UHMWPE. Zmiany stopnia krystaliczności, wielkości krystalitów i ich dystrybucja pociągają za sobą różny wpływ dawki promieniowania i jej mocy. Ogólnie wiadomo, że UHMWPE występuje w formie semikrystalicznej a uporządkowane krystality lamelli otacza amorficzna faza polimeru. Właściwości mechaniczne i zmęczeniowe zależą od zawartości fazy krystalicznej. Zmiany właściwości makroskopowych inicjowane promieniowaniem jonizującym są wynikiem różnorodnych procesów wolnorodnikowych. Pomimo, że we wszystkich rodzajach PE drugorzędowy rodnik alkilowy jest

głównym pierwotnym produktem generowanym podczas radiolizy, jego reakcje następne zależą ściśle od bezpośredniego otoczenia. Powszechnie sądzi się, że radiacyjne sieciowanie zachodzi głównie w fazie amorficznej, a wydajność tworzenia wiązań węgiel-węgiel w krystalitach jest znacznie mniejsza.

Zbadano dwie próbki wysokocząsteczkowego polietylenu. UHMWPE1 (Hifax 1900) otrzymane z Basell Polyolefines i użyte jako polimer wyjściowy. Stopień krystaliczności tej próbki wynosił ok. 85%. Druga próbka, UHMWPE2, została przygotowana z oryginalnego UHMWPE1 poprzez ogrzewanie pod ciśnieniem w temperaturze 170 °C przez kilka godzin aż do całkowitego stopienia polimeru. Następnie próbkę natychmiast schłodzono ciekłym azotem. Stopień krystaliczności tak przygotowanej próbki wynosił 53%. Przed badaniami próbki umieszczono w próżni pod ciśnieniem (10^{-5} mbar) przez 9 godz., a następnie napromieniowano w temperaturze pokojowej strumieniem elektronów akceleratora Elektronika 10/10 dawką 25 kGy. Badania EPR wykonano w paśmie X w spektrometrze Bruker ESP 300. Pomiary przeprowadzono bezpośrednio po napromieniowaniu oraz w ciągu następnych trzech dni. Zastosowano następujące parametry pomiarów: szerokość pola magnetycznego 30,0 mT, moc mikrofalowa 1 mW, modulacja amplitudy 0,019 mT, stała czasowa 10 ms. Liczba skanów była dostosowana do intensywności eksperymentalnego widma, które analizowano za pomocą programu APOLLO.

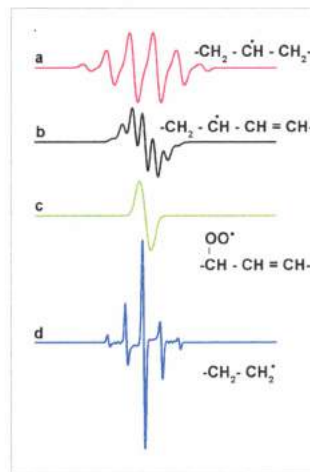
Widma wolnych rodników rejestrowano przez trzy dni przy tych samych parametrach. Przykłady wybranych widm zarejestrowanych po napromieniowaniu przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. A: Widma EPR napromieniowanego UHMWPE1 i UHMWPE2 zmierzone bezpośrednio po napromieniowaniu. **B:** EPR napromieniowanego UHMWPE1 i UHMWPE2 zmierzone po ok. 50 h od napromieniowania.

Kształt otrzymanych widm zmieniał się w czasie; początkowo sygnał rodnika alkilowego był dominujący. Jednak już pierwsze widma wskazują na obecność niewielkich ilości produktów utlenienia widocznych jako zmiana proporcji pomiędzy dwiema centralnymi liniami w porównaniu z typowym sygnałem rodnika alkilowego $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, Rys. 3. Po odjęciu widma otrzymanego bezpośrednio po napromieniowaniu i zmierzonego po ok. 1 godz. uzyskano sygnał, którego symulację przedstawiono na Rys. 4. Szerokość widma i wartość jego czynnika $g = 2,013$ wskazuje na obecność rodnika, którego centrum zlokalizowane jest na atomie tlenu. Sygnał ten maleje, a po kilku godzinach znika całkowicie. Szybki zanik i charakterystyczny szeroki asymetryczny singlet wskazują, że sygnał ten nie należy do nadtlenkowego rodnika alkilowego, lecz allilowego. Taką interpretację zaproponowali Durant i Janah, którzy próbki UHMWPE poddawali cyklicznie działaniu atmosfery powietrza i obojętnego gazu, co pomogło zidentyfikować rodniki z centrum paramagnetycznym zlokalizowanym na atomie tlenu.

W napromieniowanym UHMWPE występują rodniki o widmach, których symulację przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Symulowane widma rodników zidentyfikowanych w napromieniowanym UHMWPE.
a) sekstet rodnika alkilowego, b) septet rodnika allilowego, c) singlet utlenionego rodnika allilowego, d) kwintet rodnika alkilowego.

Drugiego i trzeciego dnia po napromieniowaniu w próbce UHMWPE1 pojawił się nowy sygnał złożony z pięciu wąskich linii oddalonych od siebie o 2,28 mT, tj. o rozszczepieniu charakterystycznym dla rodników alkilowych. Wydaje się, że wyizolowany sygnał należy do jednego produktu przejściowego, gdyż podobne widmo uzyskano przy mocy mikrofalowej 50 mW (biorąc pod uwagę wzrost szerokości wszystkich linii oraz to, że widmo $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$

jest częściowo nasycone). Wydaje się, że kwintet należy przypisać rodnikowi $-\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$ utworzonego w wyniku pęknięcia łańcucha głównego. Taka interpretacja widma d na rys. 4 jest zgodna z następującymi obserwacjami: (i) proporcje pomiędzy liniami wskazują na obecność 4 równocennych atomów wodoru, (ii) to samo, niezmiennione widmo o rosnącej intensywności zostało zidentyfikowane we wszystkich otrzymanych widmach, (iii) sygnał otrzymany przy wyższej mocy mikrofalowej jest porównywalny z wyizolowanym kwintetem. We wszystkich otrzymanych widmach nie znaleziono sygnału zawierającego 7 linii o rozszczepieniu nadsubtelnym ok. 1,3 mT, charakterystycznym dla rodników typu allilowego. Pośrednio wyniki wskazują, że zawartość wiązań nienasyconych w UHMWPE1 jest ograniczona i że wszystkie rodniki allilowe konwertują do rodników nadtlenkowych, a następnie do produktów trwałych.

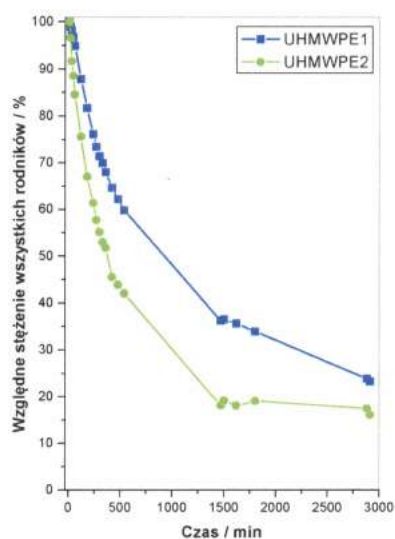
Na podstawie zmniejszającej się ilości rodnika alkilowego $-\text{CH}_2\text{CH}^\bullet\text{CH}_2-$ i równoczesnego narastania $-\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$ można przyjąć, że pierwszy rodnik jest bezpośrednim prekursorem drugiego, a oba procesy wydają się być komplementarne. Mechanizm reakcji jest jednak ciągle nieznan. Przeniesienie atomu wodoru z końcowej grupy łańcucha do rodnika drugorzędowego jest energetycznie nieprawdopodobne. Innym argumentem świadczącym przeciwko takiej interpretacji jest mała zawartość grup $-\text{CH}_3$ w UHMWPE. To oznacza, że dostępność końcowych grup łańcucha musi być znikoma. Wydaje się więc, że reakcja zachodzi raczej w wewnętrznych segmentach łańcucha poprzez mechanizm β -eliminacji, czego wynikiem jest pęknięcie wiązań C-C. Podkreślić zatem należy, że nawet nieutlenione rodniki alkilowe mogą być odpowiedzialne za pęknięcie łańcucha polimeru, co pociąga za sobą poważne konsekwencje dla zastosowań praktycznych. Wzrastająca ilość nienasyconych wiązań powstających w wyniku β -eliminacji nie inicjuje przejścia centrum paramagnetycznego w kierunku C=C, gdyż w otrzymanych widmach nie pojawiają się sygnały pochodzące od rodników allilowych bądź enylowych.

W widmie UHMWPE2 zawierającym prawie 50% fazy amorficznej rodnik $-\text{CH}_2\text{CH}^\bullet\text{CH}_2-$ jest również dominującym składnikiem. Dodatkowo zidentyfikowano małą ilość rodników nadtlenkowych oraz widmo w formie septetu o odległościach pomiędzy liniami 1,3 mT, typowych dla rodników allilowych.

Nieoczekiwanie w widmie drugiej próbki nie znaleziono sygnału w postaci kwintetu, który stwierdzono w widmach polietylenu wysokokrystalicznego. Ilość fazy krystalicznej w UHMWPE2 jest prawie dwukrotnie mniejsza niż w UHMWPE1 więc można było oczekiwać proporcjonalnego zmniejszenia stężenia rodnika $-\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$. Brak tego indywidualum ujawnia,

że względny stosunek fazy krystalicznej do amorficznej wpływa nie tylko na wydajności reakcji konkurencyjnych, lecz także na charakter produktów.

Sumaryczny zanik rodników w funkcji czasu wskazuje, że po trzech dniach całkowite stężenie produktów paramagnetycznych zmniejsza się prawie do 25% ich początkowej ilości, rys. 5. Stężenie rodników oznaczono w wyniku podwójnego całkowania pierwszej pochodnej absorpcji. Zmniejszenie ilości produktów przejściowych w polietylenie o mniejszym stopniu krystaliczności następuje szybciej niż w wysokokrystalicznym UHMWPE.



Rys. 5. Względne stężenie wszystkich rodników UHMWPE1 i UHMWPE2 w funkcji czasu.

Potwierdzono, że utlenianie rodnika jest w fazie amorficznej dominującym procesem z powodu łatwiejszego dostępu tlenu [H12]. Powstawanie w obszarach nieuporządkowanych rodników typu allilowego wynika ze zmniejszenia sterycznych przeszkód dla swobodnego poruszania się centrów rodnikowych. Wydaje się, że wiązania nienasycone tworzą się również w fazie krystalicznej, ale według innego mechanizmu. Względnie duża ilość rodników kończących łańcuch, powstających w wyniku β -fragmentacji, świadczy o powstawaniu podwójnych wiązań. Z drugiej strony ograniczona ilość rodników typu allilowego w UHMWPE1 wskazuje na małe prawdopodobieństwo lokalizacji spinu na tym fragmencie głównego łańcucha. Brak rodnika $-\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$ w próbce UHMWPE2 jest spowodowany szybką rekombinacją centrów rodnikowych, czego wynikiem jest gwałtowne zmniejszanie się całkowitej ilości rodników w UHMWPE2 w porównaniu z UHMWPE1.

3.3.4. Zapobieganie procesom oksydacyjnym w polimerach spowodowanych promieniowaniem jonizującym.

Znaczna część wyrobów medycznych jednorazowego użytku wykonana jest z polipropylenu, który w procesie sterylizacji radiacyjnej ulega niekorzystnym zmianom – wyroby stają się bardziej kruche, zmniejsza się ich przezroczystość, żółkną, ulegają utlenieniu, szybciej się starzeją [H12]. Wcześniejsze wyniki jednoznacznie wskazują na małą odporność radiacyjną tego materiału, co jest konsekwencją pęknięcia łańcuchów makrocząsteczek, a tym samym zwiększenia płynności w stanie stopionym. Z powodu istotnego zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru następuje m.in. pogorszenie właściwości mechanicznych już dla dawek sterylizacyjnych, tj. ok. 25 kGy.

Dotychczas w Polsce zdecydowana większość sprzętu medycznego wykonanego z polipropylenu, w tym strzykawki jednorazowego użytku, jest sterylizowana metodą chemiczną za pomocą tlenu etylenu, substancji silnie trującej i mutagennej. W listopadzie 2010 roku Parlament Europejski przegłosował rozporządzenie REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) dotyczące systemu rejestracji i autoryzacji produkcji chemikaliów. W przypadku substancji, które zostaną uznane za niebezpieczne, Europejska Agencja ds. Chemikaliów nie będzie udzielać autoryzacji na ich wykorzystanie, o ile na rynku dostępne będą mniej groźne substytuty takiej substancji. W przypadku sterylizacji z udziałem tlenu etylenu alternatywną metodą jest proces wykorzystujący bakteriobójcze działanie promieniowania jonizującego.

Celem prac było opracowanie surowca charakteryzującego się odpornością radiacyjną w zakresie dawek sterylizacyjnych. Będzie on przeznaczony do produkcji wyrobów medycznych wykonywanych obecnie z homopolipropylenu ulegającego degradacji pod wpływem promieniowania jonizującego. Do wytwarzania modyfikowanego polipropylenu (PP) zastosowano izotaktyczny Malen P J601 oraz stabilizatory HALS (hundred amine light stabilizer) będące pochodnymi piperydiny wraz z bezwodnikiem maleinowym (BM) [H3]. W mieszalniku typu Brabender w temperaturze 185°C sporządzono dwuskładnikowe kompozycje. Z otrzymanych materiałów wykonano metodą prasowania próbki, które następnie poddano napromieniowaniu dawką $D = 25$ kGy.

Do polipropylenu dodawano substancje o działaniu antyoksydacyjnym i stabilizującym wpływające na mechanizmy procesów rodnikowych inicjowanych radiacyjnie. Metodą EPR oznaczano proporcje pomiędzy rodnikami nadtlenkowymi występującymi w fazie amorficznej i krystalicznej, charakteryzującymi się odmiennymi parametrami w widmach. Wykonanie takiego oszacowania jest możliwe, gdyż bariera międzyfazowa nie pozwala na przenoszenie centrów rodnikowych pomiędzy fazami, a procesy rodnikowe w obu fazach polipropylenu zachodzą równolegle i niezależnie. Wśród nich wyróżnia się produkty rodnikowe o krótszym czasie życia przypisywane fазie amorficznej i długożyciowe występujące w fazie krystalicznej, których obecność można wykryć nawet rok po napromieniowaniu polipropylenu. W fazie amorficznej szybciej zanikają również rodniki alkilowe, a ich rekombinacja jest reakcją konkurencyjną w stosunku do procesu utlenienia.

Pomiary wykonane metodą EPR po napromieniowaniu badanych materiałów wskazują, że kształt wszystkich zarejestrowanych widm jest zbliżony, a zatem zarówno charakter generowanych rodników, jak i proporcje między nimi, w wyjściowym polipropylenie i modyfikowanym stabilizatorami, pozostają we wszystkich przypadkach takie same. Środkowa część sygnału była przypisana absorpcji przez rodniki nadtlenkowe zlokalizowane w fazie umożliwiającej ich większą ruchliwość, czyli w fazie amorficznej. Dzięki temu są one mniej trwałe i zanikają w ciągu kilku dni. Natomiast anizotropowe widmo obserwowane jeszcze po 6 dniach po napromieniowaniu wskazuje na obecność rodników nadtlenkowych w fazie krystalicznej. Sztywna matryca hamuje możliwość rekombinacji rodników, co sprawia, że przez długi czas inicjują one reakcje łańcuchowe prowadząc do wielomiesięcznej, stopniowej degradacji polipropylenu. Stwierdzono, że dodatek stabilizatorów zmniejsza początkowo stężenie produktów paramagnetycznych w wyniku konwersji amin w związki nitroksylowe w reakcji z rodnikami nadtlenkowymi. Powstający produkt przyłącza kolejne rodniki, co prowadzi do terminacji reakcji łańcuchowej (w tzw. cyklu Denisowa). Zatem badane stabilizatory w wyniku procesów rodnikowych przekształcają się w rodniki N-tlenkowe. Zakładając homogeniczną dystrybucję dodanych do PP stabilizatorów stwierdzono, że powyższe procesy bez wątpienia zachodzą w fazie amorficznej, w której w obecności amin obserwuje się wyraźny spadek stężenia rodników nadtlenkowych. Natomiast wpływ badanych dodatków na reakcje rodnikowe fazy krystalicznej nie został potwierdzony. Największą skuteczność w zahamowaniu rodnikowych reakcji łańcuchowych w fazie amorficznej wykazał stabilizator Chimassorb 944.

W dłuższej perspektywie czasowej nie można wykluczyć analogicznego efektu w fazie krystalicznej, jednak mała intensywność widm EPR uniemożliwia ilościową ocenę tego zjawiska.

Przeprowadzono również badania porównawcze wpływu bezwodnika maleinowego (BM) na ilość generowanych rodników w PP. Dodatek ten stosowany jest w przypadku konieczności związania innego składnika z matrycą polimerową. Okazało się, że BM również ogranicza ilość rodników w układzie, lecz w mniejszym stopniu. Wydaje się, że wpływa on głównie na zmniejszenie sztywności polimeru, co ułatwia ruchliwość centrów rodnikowych.

Obecność modyfikatorów i stabilizatorów, w tym Tinuwinów i Chimasorbu 944, spowodowała zmianę stopnia krystaliczności, co stanowi ważne kryterium decydujące zarówno o procesach zachodzących podczas napromieniowania, jak i o starzeniu się materiału w wymaganej perspektywie czasowej. Metodą DSC oznaczana była entalpia topnienia i temperatura topnienia badanych materiałów, a także ich temperatura krystalizacji. Endotermie otrzymane podczas procesu ogrzewania jednoznacznie wskazują, że stopień krystaliczności nie ulega istotnym wahaniom, jednak w obecności stabilizatorów zmienia się polimorfizm próbek i rozmiar krystalitów. Średnia temperatura topnienia wynosząca 163°C ulega obniżeniu, gdyż zamiast przebiegu jednomodalnego zmiany mają charakter bimodalny, świadczący o różnym uporządkowaniu fazy krystalicznej. Poza dominującą formą kryształów α , w drugim cyklu ogrzewania pojawiają się również krystality β o temperaturze topnienia 147°C. W obecności czynników modyfikujących krystalizacja polipropylenu rozpoczyna się w temperaturach nawet 10°C wyższych w stosunku do materiału wyjściowego, co pozwala na skrócenie czasu cykli przetwórczych takich jak wtrysk, czy wytłaczanie. Natomiast niekorzystnym skutkiem wzrostu stopnia krystaliczności może być pogorszenie odporności radiacyjnej.

Pomiar masowego wskaźnika szybkości płynięcia (ang. MFR) pozwala ocenić w dużym przybliżeniu tendencje zmian lepkości badanych kompozycji. Jednak pełniejszy obraz różnic w stopionych materiałach otrzymano za pomocą pomiaru lepkości. W obecności badanych modyfikatorów lepkość pozorna napromieniowanych materiałów przy stałej szybkości ścinania jest większa niż polipropylenu wyjściowego (tylko w przypadku T622 tendencja była odwrotna). Świadczy to o częściowym zahamowaniu procesu pęknięcia łańcucha głównego PP w obecności antyutleniaczy typu HALS.

Wytrzymałość na zerwanie napromieniowanych materiałów jest nieco niższa dla modyfikowanego polipropylenu, w stosunku do oryginalnego surowca. Tendencja jest silniejsza

w obecności bezwodnika maleinowego. Natomiast wydłużenie przy zerwaniu dla próbek zawierających Chimassorb wzrasta, a dla zawierających Tinuvin maleje w porównaniu z materiałem wyjściowym.

Należy stwierdzić, że obecność stabilizatorów typu HALS (bez i z dodatkiem czynnika kompatybilizującego) wpływa na zmniejszenie ilości rodników w fazie amorficznej PP. Jednak właściwości mechaniczne nie ulegają istotnej poprawie, a w niektórych przypadkach ulegają pogorszeniu. Jest to konsekwencją zmian w morfologii materiału – wzrostu ilości sferolitów, a co za tym idzie zawartości małych kryształów prowadzących do zmniejszenia wytrzymałości materiałów.

3.3.5. Ochrona środowiska – wychwyty zanieczyszczeń.

Szczepienie radiacyjne jest stosowane w celu zmiany charakterystyki powierzchni tworzyw sztucznych. Teoretycznie podłożem, do którego szczepione są monomery, może być każdy polimer, w którym za pomocą promieniowania jonizującego wygenerowano centra aktywne tworzące wiązania z cząsteczkami/monomerami, co w konsekwencji może prowadzić do zmiany właściwości jego powierzchni, w tym: hydrofobowości/hydrofilowości, polarności/apolarności, wzrostu/zmniejszenia adhezji itp.

Dzięki radiacyjnie zainicjowanemu procesowi matrycę polimerową można pokryć warstwą substancji o charakterystyce odmiennej niż materiał wyjściowy. Szczepienie odpowiednio dobranych grup funkcyjnych może prowadzić do wzrostu powinowactwa w stosunku do niektórych substancji i do ich selektywnej sorpcji. Dlatego proces szczepienia może być wykorzystywany w wielu różnorodnych zastosowaniach, w tym do produkcji wysokoselektywnych adsorbentów.

Przebieg procesu szczepienia radiacyjnego determinują czynniki zewnętrzne, na które składają się: rodzaj matrycy polimerowej, źródło promieniowania - gamma albo strumień wysokoenergetycznych elektronów, dawka pochłonięta i szybkość dawkowania, środowisko reakcji, czas ekspozycji na promieniowanie oraz warunki szczepienia, układ monomer/rozpuszczalnik, temperatura szczepienia, czas i metoda szczepienia.

Zbadano procesy modyfikacji bezwodnikiem maleinowym i promieniowaniem jonizującym warstwowych minerałów – bentonitów, zawierających montmorylonit - o strukturze nanocząsteczkowej [H4]. Wytworzone napełniacze stosowano do otrzymywania kompozytów

z polipropylenem i polietylenem. Przeprowadzone prace wykazały, że ten sposób modyfikacji napelniaczy bentonitowych pozwala otrzymać materiały konkurencyjne w stosunku do napelniaczy modyfikowanych standardową metodą przy zastosowaniu czwartorzędowych soli amoniowych. Przeprowadzono badania EPR, IR i DSC napelniaczy oraz badania mikroskopowe, a także wyznaczono własności mechaniczne dla ich kompozytów z polimerami. Zaproponowano model przebiegu procesów w trakcie wytwarzania napelniaczy i ich mieszania z poliolefinami. Opracowana metoda może być również stosowana do zmian właściwości powierzchniowych innych potencjalnych napelniaczy kompozytów polimerów i została wykorzystana do wstępnych badań prowadzonych w celu modyfikacji sferycznych proszków tlenkowych wytwarzanych w IChTJ metodą zol-żel.

Innym układem do funkcjonalizacji powierzchni polimeru był poliamid 6,10 (PA) jako podłoże na którym szczepiono dwa wyselekcjonowane monomery: *N*-winylopirolidon (NVP) i akryloamid (AAm) [H8]. Zastosowano dwie odmienne procedury prowadzące do szczepienia inicjowanego radiacyjnie: 1. metodę bezpośrednią, kiedy to matryca pozostaje podczas napromieniania w bezpośrednim kontakcie ze szczepionym monomerem, oraz 2. szczepienie w tzw. post-efekcie, gdy generowane radiacyjnie trwałe rodniki dopiero po ustaniu promieniowania inicjują tworzenie wiązań kowalencyjnych z monomerami, a także dalsze etapy propagacji łańcucha. Implementacja wybranych monomerów winylowych na rozwiniętej powierzchni matrycy prowadzi do kumulacji wielu grup funkcyjnych zdolnych do wychwytu wybranych jonów. Aktywność otrzymanych sorbentów badano w układzie modelowym stosując trójwartościowe jony jednego z lantanowców, europu-152. Mechanizm procesów wolnorodnikowych badano za pomocą spektroskopii EPR, przemiany termiczne metodą DSC, a właściwości powierzchni metodą dynamicznego kąta zwilżania metodą Wilhelmięgo. Analiza indywiduów paramagnetycznych przeprowadzona metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego pozwala na oszacowanie podatności wybranych polimerów do tworzenia rodników, a więc pośrednio do tworzenia wiązań z cząsteczką monomeru. Jest to informacja istotna, gdyż w wyniku wcześniej prowadzonych prac stwierdzono, że wydajność szczepienia może być funkcją stężenia zawartych w matrycy polimerowej rodników inicjowanych promieniowaniem jonizującym.

Badaniu poddano dwie próbki PA charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią (włókna nylonowe w postaci taśmy) o różnej zawartości fazy krystalicznej. Na podstawie wstępnych

badan DSC stwierdzono, że temperatury przejść fazowych obu odmian PA są identyczne (temperatura przejścia szklistego: -75°C , temperatura topnienia: $+221^{\circ}\text{C}$), natomiast entalpia topnienia PA1 jest mniejsza niż PA2 i wynosi odpowiednio 75 J/g i 77 J/g. Zatem należy przyjąć, że stopień krystaliczności próbki PA2 był większy niż PA1.

Na podstawie uzyskanych wyników EPR stwierdzono, że a) w obu badanych poliamidach, PA1 i PA2, tworzą się rodniki alkilowe z centrum zlokalizowanym w położeniu α w stosunku do grupy amidowej, b) w próbce o większej krystaliczności z niesparowanym spinem oddziałują nie tylko protony związane z atomami węgla (tak jak w przypadku PA1), lecz także wodór grupy amidowej, c) wtórny produkt rodnikowy typu enolowego wykazujący widmo w postaci singletu świadczy o powstawaniu sprzężonych wiązań podwójnych, d) badany poliamid może stanowić matrycę zarówno w procesie szczepienia metodą bezpośrednią, jak i pośrednią, e) zastosowanie drugiej z metod jest możliwe w czasie kilku godzin po napromieniowaniu, f) wykorzystanie pośredniej metody z użyciem powstających w tzw. post-efekcie nadtlenków wymaga potwierdzenia ich obecności innymi metodami, gdyż nie zidentyfikowano rodników nadtlenkowych stanowiących ich prekursory.

Stwierdzono jednoznacznie, że zachodzi ścisła korelacja pomiędzy liczebnością populacji rodników, a wydajnością szczepienia monomerów zawierających heteroatomy, jak również między efektywnością sorpcji a metodą szczepienia radiacyjnego. Szczepienie akryloamidu na matrycy PA2 wykazało dwukrotnie większą wydajność adsorpcji trójwartościowego europu-152 w przypadku zastosowania pośredniej metody szczepienia radiacyjnego w stosunku do metody bezpośredniej. Powyższy efekt może być wynikiem a) efektu sterycznego, który jest uwarunkowany budową i gęstością zaszczepionego łańcucha i b) specyficznych właściwości zastosowanego polimeru jako liganda. Należy podkreślić, że pojemność sorpcyjna warstw szczepionych metodą bezpośrednią może ulegać redukcji z uwagi na:

- degradację radiacyjną grup funkcyjnych,
- proces sieciowania, któremu ulegają łańcuchy utworzone z monomerów,
- tworzenie niepożądanych bocznych odgałęzień wydłużającego się łańcucha monomeru.

W wyniku powyższych procesów dyfuzja jonów metali jest utrudniona, a dostępność ligandów ograniczona. Tego typu niekorzystne zjawiska nie zachodzą w trakcie prowadzenia szczepienia metodą pośrednią. Dlatego też pośrednia metoda szczepienia radiacyjnego wydaje

się być bardziej odpowiednia dla opracowania wydajnego sorbenta ciężkich/radioaktywnych jonów metali [H6].

Innym przykładem dobrej matrycy w procesie szczepienia jest polipropylen (PP) w postaci filtru (20 μm) o dobrze rozwiniętej, porowatej strukturze (pory otwarte) umożliwiającej migrację jonów metali. Szczepione monomery składały się z mieszaniny kwasu akrylowego (AAc) i akryloamidu (AAM) o różnym udziale procentowym każdego z nich. Proces szczepienia odbywał się metodą bezpośrednią, w którym matryca pozostaje podczas napromieniowania w bezpośrednim kontakcie ze szczepionym monomerem. Implementacja wybranych monomerów winylowych na rozwiniętej powierzchni matrycy prowadzi do kumulacji wielu grup funkcyjnych zdolnych do wychwytu wybranych jonów. Aktywność otrzymanych sorbentów badano w układzie modelowym stosując trójwartościowe jony jednego z lantanowców, europu-152. Mechanizm procesów wolnorodnikowych badano za pomocą spektroskopii EPR, przemiany termiczne metodą DSC, dostępność grup funkcyjnych na powierzchni adsorbenta metodą FTIR, zaś właściwości powierzchni metodą dynamicznego kąta zwilżania metodą Wilhelmięgo.

Szczepienie inicjowane promieniowaniem gamma wymagało optymalizacji warunków prowadzenia procesu (dawki promieniowania, temperatury, atmosfery, stężenia monomerów, czynnika hamującego reakcję homopolimeryzacji, itp.). Na podstawie wstępnych badań stwierdzono, że mieszanina metanolu z wodą jest optymalnym rozpuszczalnikiem do szczepienia monomerów; w charakterze inhibitora procesów homopolimeryzacji użyto CuCl_2 . Szczepienie monomerów AAc i AAM przeprowadzono metodą bezpośrednią na PP stosując różne stężenia monomerów [H11]. Całkowite stężenie monomerów w metanolu wynosiło 30%, zaś ich mieszanina AAc:AAM pozostawała w następującym stosunku: 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:0. Badania wykazały, że wydajność szczepienia akryloamidu jest większa niż kwasu akrylowego, a mieszanina o składzie AAc:AAM = 40:60 wykazała najwyższy stopień zaszczepienia. Dodatek inhibitora (roztwór CuCl_2) o stężeniu powyżej 5×10^{-4} M zapobiegał homopolimeryzacji. Napromieniowanie przeprowadzono w źródle gamma o mocy dawki ok. 0,9 kGy/h do dawki 30 kGy. Próbkę przed i po napromieniowaniu były płukane w łaźni ultradźwiękowej i stabilizowane do stałej masy w temperaturze 50°C.

Z uzyskanych badań jednoznacznie wynika, że wydajność szczepienia w układzie składającym się z dwóch monomerów wykazuje efekt synergiczny tj. wydajność reakcji

przekracza wydajność uzyskaną dla poszczególnych składników. We wstępnym etapie badań wytypowano warunki szczepienia, którego wydajność dochodziła do 100%.

Na podstawie badań spektroskopii EPR zidentyfikowano powstające produkty rodnikowe, zbadano ich stabilność i zanik, jak również względne stężenia. Z powodu nietrwałości produktów rodnikowych w temp. pok., próbki napromieniowano dawką 15 kGy w źródle gamma w temp. ciekłego azotu. Widma EPR zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru Bruker EPR w podwyższonych stopniowo temperaturach w układach: AAc/metanol, AAm/metanol, AAc/AAm/metanol, AAc/AAm/metanol/PP. Otrzymano sekwencję widm, których charakter wskazuje na rosnący udział rodnika alkilowego generowanego na głównym łańcuchu zaszczipionego polimeru $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{R}-\text{CH}_2-$, gdzie $\text{R} = \text{COOH}, \text{CONH}_2$. Np. w polikwasie akrylowym niesparowany elektron oddziałuje z czterema równoważnymi protonami usytuowanymi w pozycji β w stosunku do centrum rodnikowego wykazując rozszczepienie nadsubtelne (hfs) ok. 2,4 mT. W temperaturze -196°C zaobserwowano również słabe oddziaływania protonów γ . Natomiast, po ogrzaniu do temp. -113°C powstaje widmo w postaci kwintetu, które w podwyższonej temperaturze ok. -53°C przekształca się w anizotropowy sygnał produktów utlenienia. Tak więc, spektroskopia EPR pozwoliła na identyfikację rodników odpowiedzialnych za procesy inicjowane radiacyjnie. Natomiast nie udało się zidentyfikować rodnika $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{R})$ odpowiedzialnego za propagację szczepionego łańcucha. Zatem jego wysoka reaktywność sprawia, że zanika on inicjując zarówno polimeryzację, jak i terminację nawet w warunkach kriogenicznych.

Na podstawie badań DSC stwierdzono, że temperatury przejść fazowych PP przed i po szczepieniu podczas pierwszego cyklu grzania/chłodzenia nie ulegają zmianie, a temperatura topnienia i krystalizacji wynosi odpowiednio ok. 160°C i 130°C . Zarejestrowano szerokie przejście egzotermiczne związane z obecnością wilgoci poniżej 100°C . Intensywność pików wykazujących minimum przy 160°C zmienia się wraz ze zmianą proporcji pomiędzy monomerami. Najwyższą wartość entalpii topnienia i krystalizacji wykazuje układ PP-g-AAm, zaś najniższą PP-g-AAc-AAm przy stosunku AAc:AAm = 40:60. Natomiast dla wyższych stężeń AAc entalpia przemian fazowych ponownie wzrasta. Wraz ze wzrostem stężenia AAm, monomodalne egzotermiczne przejście krystalizacji przekształca się w bimodalne. W drugim cyklu ogrzewania/chłodzenia potwierdzono zmniejszanie się udziału fazy uporządkowanej

wraz ze wzrostem zawartości AAm do 40%, a następnie dla wyższych stężeń ponowny wzrost krystaliczności. Analiza przebiegu termogramów jednoznacznie wskazuje, że w przypadku szczepienia dwóch monomerów zmiany przejść fazowych matrycy są znacznie większe niż układów dla PP-g-AAc i PP-g-AAm. Wyniki wskazują pośrednio, że z roztworu mieszaniny monomerów szczepieniu ulegają oba składniki.

Przeprowadzono badania termograwimetryczne w atmosferze azotu w przedziale temperatur 20-400°C. Stabilność termiczna szczepionego PP zależy od rodzaju merów. Początkowa utrata masy była spowodowana obecnością niewielkiej ilości wilgoci w próbkach. Termogramy PP-g-AAc i PP-g-AAm wykazały, że maksymalna szybkość rozkładu występuje w temperaturze (T_{m3}) około 460°C. W termogramie PP-g-AAc małej intensywności pik poniżej 400°C związany jest z procesem dekarboksylacji połączonym z emisją dwutlenku węgla. Układ PP-g-AAc-AAm, wykazuje znacznie większą wrażliwość termiczną i osiąga lokalną maksymalną szybkość zaniku masy już w temp. $T_{m1} = 217^\circ\text{C}$ i $T_{m2} = 390^\circ\text{C}$. Wraz z rosnącym stężeniem AAm utrata masy w obu etapach rozkładu termicznego pogłębia się osiągając maksimum dla AAC:AAm = 20:80. Zmiany termogramu pozostają w korelacji z T_{m3} , które zwiększa się, gdy rozkład termiczny w T_{m1} i T_{m2} staje się bardziej intensywny. Pierwszy etap rozkładu w temp. ok. T_{m1} był spowodowany utratą wody, a także emisją amoniaku przez AAm po utworzeniu grupy imidowej w wyniku procesu cyklizacji. Drugi etap (T_{m2}) degradacji odpowiada pękaniu wiązań sieci i przerywaniu głównego łańcucha makrocząsteczek. Degradacja termiczna szczepionego PP w atmosferze powietrza zaczyna się już w temp. około 200°C, i osiąga maksymalną szybkość zaniku masy w 342°C. Zaś dla mieszaniny monomerów AAC i AAm temp. pierwszego etapu rozpadu rośnie do 206°C, co odpowiada rozkładowi przy temp. 217°C w środowisku pozbawionym tlenu. Wyniki potwierdzają, że podczas szczepienia tworzy się jednorodna warstwa kopolimeru wykazująca ściśle określone parametry degradacji termicznej.

Wzrost właściwości hydrofilowych powierzchni został oznaczony metodą dynamicznego kąta zwilżania (met. Wilhelmięgo). Hydrofobowa powierzchnia PP zmienia się po szczepieniu na bardziej hydrofilową. Najsilniejszy wpływ zaobserwowano w przypadku układu PP-g-AAm kiedy to kąt zwilżania powierzchni względem wody zmniejszył się o 15 deg.

Właściwości sorpcyjne przygotowanych materiałów zostały oznaczone przy użyciu skonstruowanego w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej radiometru gamma LG-1 przeprowadzając pomiary radioaktywności roztworów przed i po sorpcji.

Do oceny właściwości sorpcyjnych zaszczipionego materiału polimerowego użyto radioaktywnego izotopu ^{152}Eu , pH wyjściowego roztworu o stężeniu 10^{-7} M Eu^{3+} w NaCl wynosiło 4,55. Po 2 godzinach kontaktu roztworu kationu europu z sorbentem zmniejszyła się znacznie kwasowość próbki. Wydajność sorpcji uzyskanych materiałów jest wyższa niż sorbentów PA/AAm, PA/N-winylopirolidon. Duże znaczenie dla wiązania jonów europu ma obecność grup karboksylowych. Reszty amidowe mogłyby uczestniczyć w tworzeniu związków kompleksowych pełniąc rolę ligandów. Wydaje się jednak, że w badanych układach przeważają oddziaływania elektrostatyczne, które preferują udział kwasowych grup funkcyjnych. Dlatego sorbenty otrzymane z roztworów monomerów o większej zawartości AAc wykazują większe powinowactwo do Eu^{3+} .

Polietylen wysokiej gęstości (HDPE) pełniący rolę matrycy pod wpływem promieniowania jonizującego tworzy wolne rodniki trwałe w temperaturze pokojowej, co potwierdzono za pomocą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Stanowią one miejsca aktywne inicjujące proces szczepienia monomerów winylowych (kwasu akrylowego). Rodzaj matrycy w głównej mierze decyduje o efektywności procesu szczepienia, a rola produktów aktywnych powstających w napromienionym roztworze ma znacznie drugorzędne. Ponadto HDPE charakteryzują następujące cechy: a) PE wykazuje odporność radiacyjną (w przypadku sorpcji radionuklidów emitujących różne rodzaje promieniowania jonizującego ta właściwość polietylenu ma istotne znaczenie), b) charakteryzuje go duża odporność na różnorodne czynniki chemiczne, w tym kwasowość/zasadowość środowiska, c) w wyniku ekspozycji na promieniowanie jonizujące tworzy się duża ilość trwałych rodników, d) niektóre postacie komercyjnie dostępnego polietylenu posiadają silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą, co ułatwia kontakt pomiędzy podłożem i monomerem, jak również jonami metali adsorbującymi się na powierzchni.

Szczepienie radiacyjne prowadzono metodą bezpośrednią, czyli w trakcie napromieniania podłoże polimerowe pozostawało w kontakcie z monomerem. Dlatego procesem konkurencyjnym w stosunku do szczepienia była homopolimeryzacja monomeru.

W celu zahamowania tej niepożądanego reakcji stosowane są dodatki soli nieorganicznych prowadzące do inhibicji wzrostu łańcuchów polimerowych. Na podstawie wcześniejszych badań wybrano dwa monomery: *N*-winylopirolidon (NVP) i akryloamid (AAm). Implementacja wybranych monomerów winylowych na rozwiniętej powierzchni matrycy prowadzi do kumulacji wielu grup funkcyjnych zdolnych do wychwytu wybranych jonów. Aktywność otrzymanych sorbentów badano w układzie modelowym stosując trójwartościowe jony jednego z lantanowców, europu-152. Mechanizm procesów wolnorodnikowych badano za pomocą spektroskopii EPR. Obecność tlenu inicjuje reakcję łańcuchową przede wszystkim w obszarze fazy amorficznej, gdyż nie jest on w stanie penetrować do uporządkowanych obszarów krystalicznych. Jeśli tlen jest obecny w środowisku reakcji, makrorodniki alkilowe szybko ulegają utlenieniu zapoczątkowując procesy oksydacyjne. Pierwszymi, obserwowanymi produktami tej przemiany są grupy wodoronadtlenkowe, termicznie niestabilne prowadzące do powstania produktów stałych takich jak: ketony (47%), alkohole (42%), kwasy karboksylowe (11%). Formowaniu się tych produktów towarzyszy pękanie łańcucha i pogorszenie właściwości mechanicznych. Za pomocą spektroskopii FTIR oznaczono jakościowo i ilościowo obecność wiązań nienasyconych. Najważniejszymi, z punktu widzenia radiolizy PE, są nienasycone grupy winylowe i trans-winylenowe obecne nawet przed napromieniowaniem, a ich populacja po ekspozycji maleje, co świadczy o sieciowaniu materiału z udziałem węzłów trójfunkcyjnych. Badania EPR wskazują na tworzenie się drugorzędowego rodnika alkilowego, zarejestrowano sygnał składający się z sześciu linii odległych od siebie o typową dla rodnika alkilowego odległość 2,28 mT. Widmo należy do rodnika o strukturze pierwszorzędowej. Ponadto, zarejestrowano sygnał o rozszczepieniu nadsubtelnym ok. 1,3 mT składający się 7 linii, który przypisano rodnikowi typu allilowego. Zanik rodników w funkcji czasu, jaki upłynął po napromieniowaniu, wskazuje, że po trzech dniach zmniejszanie się ilości produktów przejściowych w polietylenie następuje stosunkowo szybko i zbliża się do 10% początkowej populacji rodników. Rodniki generowane w polimerach powstają przede wszystkim na drodze oderwania wodoru. Dlatego wydajność radiacyjna $G(H_2)$ odzwierciedla pośrednio przyrost stężenia produktów paramagnetycznych. Analiza wartości $G(H_2)$ dla wysokocząsteczkowego polietylenu (HDPE) oznaczanych metodą chromatografii gazowej wskazała, że wydajność powstawania wodoru przyjmuje wartość 0,46 $\mu\text{mol/J}$. Powyższe rezultaty są zgodne z wynikami otrzymanymi metodą EPR.

Ważną rolę pełnią inhibitory homopolimeryzacji, które zwiększają intensywność szczypania polegającego na tworzeniu wiązań kowalencyjnych pomiędzy monomerem i polimerem. np. sól Mohr'a. Badano zależność pomiędzy stopniem szczypania kwasu akrylowego (AAc) i stężeniem inhibitora homopolimeryzacji, $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$. Wraz ze wzrostem stężenia inhibitora obserwowano zwiększanie stopnia szczypania prawie do 100%.

Zastosowano roztwory monomeru NVP o stężeniu 5-15%; znaczący efekt zaobserwowano jedynie dla roztworów wodnych i mieszaniny butanol/woda, dla których stopień szczypania radiacyjnego wzrósł odpowiednio od 16 do 40% i z 24 do 45%. W roztworach butanolu i DMF nawet przy wysokich stężeniach monomeru nie uzyskano zadowalających wyników, a wydajność szczypania osiągnęła wartość maksymalnie 12%. Jeśli stężenie monomeru wynosiło 40%, a rozpuszczalnikiem był metanol, średni stopień szczypania był wyższy i wynosił 32% przy dawce 18 kGy. Adsorpcja jonów żelaza wynosiła $53,4 \mu\text{mol Fe}^{3+}/1 \text{ g}$ zaszczypanej warstwy matrycy.

Ewa M. Kornacka

Spis publikacji i komunikatów naukowych

W szerokim kręgu moich zainteresowań badawczych znajdują się zagadnienia związane z oddziaływaniem promieniowania jonizującego na różne grupy polimerów, które to układy charakteryzują przy wykorzystaniu różnych technik badawczych w różnych warunkach stanu skupienia i temperatury. Wiodącą techniką badawczą jest elektronowy rezonans paramagnetyczny EPR. Prowadzone badania bardzo często są wspomagane spektroskopią FTIR, analizą termogravimetryczną TG, DSC, pomiarami kąta zwilżania badanej powierzchni polimeru, pomiarami masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). Z uwagi na fakt prowadzenia badań wysoce specjalistycznych współpracuję w tym zakresie z różnymi grupami badawczymi.

Poniżej przedstawiam spis wszystkich publikacji naukowych.

opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

- A1.** H.B. Ambroź, T.J. Kemp, **E.M. Kornacka**, G.K. Przybytniak, "The role of copper and iron ions in the γ -radiolysis of DNA. Part 1. EPR studies at cryogenic temperatures" *Radiat. Phys. Chem.*, 53 (1998) 491-499.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury. Mój udział procentowy szacuję na 10 %.

- A2.** H.B. Ambroź, **E.M. Kornacka**, B. Marciniak, M. Ogrodowczyk, G.K. Przybytniak, „EPR study of free radicals in some drugs γ -irradiated in the solid state”

Radiat. Phys. Chem. 58 (2000) 357-366.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współpracowaniu wyników badań. Mój udział procentowy szacuję na 10 %.

- A3.** Hanna B. Ambroź, Tony K. Bradshaw, Terence J. Kemp, **Ewa M. Kornacka**, Grażyna K. Przybytniak, „Role of iron ions in damage to DNA: influence of ionising radiation, UV light and H₂O₂” *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 142 (2001) 9-18.

IF = 2,625

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, wykonaniu wszystkich pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań. Mój udział procentowy szacuję na 55 %.

- A4.** H. B. Ambroź, T.J.Kemp, **E. Kornacka**, G. Przybytniak, „The influence of dithiothreitol on DNA radiolysis in frozen aqueous solution: an EPR study”, *Radiat. Phys. Chem.* 64 (2002) 107-113.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, wykonaniu części pomiarów, współinterpretacji wyników badań. Mój udział procentowy szacuję na 30 %.

- A5.** H. B. Ambroź, **E. M. Kornacka**, B. Marciniak, G. Przybytniak, „Radical decay in irradiated drugs: Flutamine, ifosfamide and aminoglutethimide” J. Radioanal. Nucl. Chem. 254(2), (2002), 293-298.

IF = 1,282

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, wykonaniu części pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań. Mój udział procentowy szacuję na 30 %.

- A6.** **E. M. Kornacka**, G. K. Przybytniak, „Reaction of thiols with DNA radicals in model system studied by EPR”, Molecular Physics Reports 37, (2003) 29-34.

IF = 0

MNiSW = 0

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem, redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A7.** Hanna B. Ambroź, **Ewa M. Kornacka**, Grażyna K. Przybytniak, „Influence of cysteamine on the protection and repair of radiation-induced damage to DNA”, Radiat. Phys. Chem. 70, (2004) 677-686.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu wszystkich pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A7.a. Erratum to „Influence of cysteamine on the protection and repair of radiation-induced damage to DNA” [Radiation Physics and Chemistry 70 (2004) 677-686]

Hanna B. Ambroź, **Ewa M. Kornacka**, Grażyna K. Przybytniak,

Radiat. Phys. Chem. 72, (2005) 509-510.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wysłaniu korekty widm źle wydrukowanych w czasopiśmie. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

- A8.** Grażyna Przybytniak, **Ewa Kornacka**, Joanna Ryszkowska, Monika Bil, Andrzej Rafalski, Piotr Woźniak, Małgorzata Lewandowska-Szumieł, „Influence of radiation sterilization on poly(ester urethanes) designed for medical applications”, Nukleonika 51(Suppl.1) (2006) 121-128.

IF = 0,760

MNiSW = 15

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 60 %.

- A9. Ewa Kornacka**, Janusz Kozakiewicz, Izabela Legocka, Jarosław Przybylski, Grażyna Przybytniak, Jarosław Sadło, „Radical processes induced in poly(siloxaneurethaneureas) by ionising radiation”, Polym. Degrad. Stabil. 91 (2006) 2182-2188.

IF = 3,386

MNiSW = 35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A10. Grażyna Przybytniak**, Krzysztof Mirkowski, Andrzej Rafalski, Andrzej Nowicki, **Ewa Kornacka**, „Radiation degradation of blends polypropylene/poly(ethylene-co-vinyl acetate)”, Radiat.Phys.Chem. 76 (2007)1312-1317.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu części pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań. Mój udział procentowy szacuję na 50 %.

- A11. Andrzej Nowicki**, Grażyna Przybytniak, **Ewa Kornacka**, Krzysztof Mirkowski, Zbigniew Zimek, “Radiation-induced modification of montmorillonite used as a filler in PP composite” Radiat. Phys. Chem. 76 (2007) 893-900.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 30 %.

- A12. Grażyna Przybytniak**, **Ewa Kornacka**, Janusz Kozakiewicz, Jarosław Przybylski, „Radiation induced effects in segmented poly(siloxaneurethaneureas) based on aliphatic and aromatic diisocyanates”, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 265 (2007) 58-61.

IF = 1,109

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu wszystkich pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A13. Grażyna Przybytniak**, **Ewa Kornacka**, Krzysztof Mirkowski, Marta Walo, Zbigniew Zimek, “Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting for separation of heavy metal”, Report of the 1nd RCM on “Development of Novel Adsorbents and Membranes by Radiation-induced Grafting for Environmental and Industrial Applications selective separation purposes”, 19-23.11.2007, IAEA, Vienna, Austria, (2008), pp. 117-125.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60 %.

- A14. Grażyna Przybytniak**, **Ewa M. Kornacka**, Krzysztof Mirkowski, Marta Walo, Zbigniew Zimek, „Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting”, Nukleonika 53(3) (2008) 89-95.

IF = 0,760

MNiSW = 15

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współpracowaniu oraz

interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A15.** G.K. Przybytniak, E.M. Kornacka, L. Fuks, "Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting for separation of heavy metal ions (including radioactive lanthanides). Report of the 2nd RCM on "Development of Novel Adsorbents and Membranes by Radiation-induced Grafting for Selective Separation Purposes", Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, 15-19.06.2009, IAEA, Vienna, Austria, (2009), pp. 175-182.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu wszystkich pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80 %.

- A16.** Z. Zimek, G. Przybytniak, A. Rafalski, **E. Kornacka**, "Radiation resistance of polypropylene modified by amine stabilizers versus PP copolymers. Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers", IAEA-TECDOC-1617, IAEA, Vienna, (2009), pp. 129-137.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu części pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 55 %.

- A17.** M. El Fray, G. Przybytniak, M. Piątek-Hnat, **E.M. Kornacka**, "Physical effects of radiation process in poly(aliphatic/aromatic-ester)s modified with e-beam radiation" Polymer 51 (2010) 1133-1139.

IF = 3,684

MNiSW = 40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu części pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań. Mój udział procentowy szacuję na 55 %.

- A18.** Przybytniak G., **Kornacka E.M.**, Fuks L., Walo M., Łyczko K., Mirkowski K. "Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting for separation of heavy metal ions", Report of the 3rd RCM on "Development of Novel Adsorbents and Membranes by Radiation-induced Grafting for Selective Separation Purposes", Budapest, Hungary, 6-10 December 2010. IAEA, Vienna, Austria, (2011), pp. 212-230.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 65 %.

- A19.** Grażyna Przybytniak, **Ewa M. Kornacka**, Leon Fuks, "Functionalization of polyamide surface by radiation-induced grafting of N-vinyl-pyrrolidone and acrylamide", J. Polym. Res. 18, (2011) 541-547,.

IF = 1,615

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współpracowaniu oraz interpretacji wyników badań, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A20.** Z. P. Zagórski and **E. M. Kornacka**, " Ionizing Radiation: Friend or Foe of the Origins of Life?" Orig Life Evol Biosph 42 (5), (2012) 503-505.

IF = 1,000

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

- A21. Ewa Maria Kornacka,** Grażyna Przybytniak, Wojciech Świąszkowski, "The influence of crystallinity on radiation stability of UHMWPE", *Radiat. Phys. Chem.*, **84**, (2013) 151-156.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, opracowaniu oraz interpretacji wyników badań, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 85 %.

- A22. Zagórski Z. P., Kornacka E. M.,** Radiation Processing of Elastomers in Advanced Structured Materials 11, Visakh P.M. et al., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013) 375-452.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 65 %.

- A23. E.M. Kornacka,** G. Przybytniak, L. Fuks, M. Walo, K. Łyczko, "Functionalization of polymer surfaces by radiation induced grafting for separation of heavy metal ions", *Radiat. Phys. Chem.*, **94**, (2014) 115-118.

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, opracowaniu oraz interpretacji wyników badań, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 75 %.

- A24. Kornacka, E.M.,** Przybytniak, G., Zimek, Z. "Radicals initiated by gamma-rays in collagen and its main components" .

Radiat. Phys. Chem., (2016). Available online 24 March 2017 In Press, Corrected Proof

IF = 1,315

MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentu, wykonaniu większości pomiarów, współopracowaniu oraz interpretacji wyników badań, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 80 %.

- A25. Ewa Maria Kornacka,** Chapter 8 „Radiation-induced oxidation of polymers” in *Application of ionizing radiation in materials processing*, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, (2017) 183-192.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu tematyki monografii, wykonaniu przeglądu literatury, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

- A26. Ewa Maria Kornacka,** „Wykorzystanie procesów radiacyjnych w polimerach stosowanych w medycynie” *Postępy Techniki Jądrowej* 52(3) (2009) 27-31.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu tematyki monografii, wykonaniu przeglądu literatury, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

- A27. Zbigniew Paweł Zagórski, Ewa M. Kornacka,** „Historia badań radiacyjnych po II wojnie

światowej”. Pod red. M. Doleckiego, A. Trojanowskiej, „Historia badań radiacyjnych w Polsce”. Instytut Historii Nauki PAN, Warszawa, (2011) 135-148.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

A28. Zbigniew Paweł Zagórski, **Ewa Maria Kornacka**, „Maria Skłodowska-Curie – jej chemia w setną rocznicę drugiej nagrody Nobla”, Instytut Historii Nauki PAN, Kwartalnik historii nauki i techniki, 57 (1), (2012) 39-70.

IF = 0

MNiSW = 10

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu przeglądu literatury, współredagowaniu manuskryptu, współredagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

A29. **Ewa Maria Kornacka**, „Zastosowanie promieniowania jonizującego w polimerach stosowanych w medycynie.” Tworzywa Sztuczne w Przemysle . Nr 4, (2014), 41-44.








Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu tematyki monografii, wykonaniu przeglądu literatury, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

A30. **Ewa Maria Kornacka**, „Opakowania stosowane w sterylizacji radiacyjnej” Postępy Techniki Jądrowej 59(3) (2016) 28-32.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu tematyki monografii, wykonaniu przeglądu literatury, redagowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i redagowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 100 %.

Komunikaty naukowe – konferencje zagraniczne i krajowe

komunikaty przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

-  Warsaw, Poland, 9-13 September 1996, 2 nd International EPR Conference
-  Poznań, Poland, 22-25 April 1997, XVII Conference on Radio- and Microwave Spectroscopy, Specialized Colloque AMPERE/RAMIS'97, poster: Radiation-induced damage to DNA. The influence of copper and iron ions.
-  Miskolc, Hungary, 11-17 August 1997, International Conference of PhD Students, oral presentation poster: Damages or protections of DNA following irradiation.
-  Lipsk, Germany, 24-29 August 1997, Third European ESR Meeting, Modern Aspects of Structure and Dynamic Investigations of Paramagnetic Systems by EPR, poster: Effects of transition metal ions on radiation-induced damage to DNA.
-  Poznań, Poland, 2-3 kwietnia 1998, Współczesne metody analizy leków, narkotyków, trucizn i używek.
-  Siedlce, Poland, 15-17 kwietnia 1998, XI Zjazd PTBR, poster: Rola jonów Cu(II) i Fe(III) w indukowanych radiacyjnie pęknięciach pasm DNA.
-  Łódź, Poland, 8-10 June 1998, 4th Symposium „Free radicals in Biology and Medicine”, poster: Ssb and dsb generated in plasmid DNA in presence of the transition metal ions upon gamma irradiation.

- ✚ Miskolc, Hungary, 9-15 August 1999, 2nd International Conference of PhD Students, oral presentation poster: Influence of Metal Ions and gamma irradiation on DNA.
- ✚ Szczyrk, Poland, 22-27 August 1999, International Workshop on Reactive Intermediates IWRI'99, poster: Single and Double Strand Breaks in Plasmid DNA at Room and Cryogenic Temperatures by Gel-Electrophoresis.
- ✚ Łądek Zdrój, Poland, 20-23 August 1999, II Sympozjum Chemii i Techniki Radiacyjnej, poster: Modyfikacja radiolizy DNA jonami Cu(II) i Fe(III).
- ✚ Łódź, Poland, 7-10 June 2000, 5th Symposium Free Radicals in Biology and Medicine, poster: Iron Ions in Damages to DNA Following gamma-irradiation
- ✚ Warsaw, Poland, 27-31 August, 2000, 30th Annual Meeting of the European Society for Radiation Biology, poster: Interaction between DNA and metal ions after gamma-irradiation in model system.
- ✚ Poznań-Będlewo, Poland, 6-10 May 2001, XIX International Seminar on Modern Magnetic Resonances RAMIS 2001, III International Meeting of the Polish EPR Group;
- ✚ Kraków, 10-12 września 2001, XII Zjazd Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych im. Marii Skłodowskiej-Curie, poster: Rola jonów żelaza w uszkodzeniach DNA. Wpływ promieniowania jonizującego, UV i H₂O₂.
- ✚ Kraków, 29 September-3 October 2001, 5th Workshop on EPR Applications in Biology and Medicine, oral: Influence of Cysteamine on the Protection and Repair of Radiation Damages to DNA.
- ✚ Poznań, Poland, 24-26 April 2003, XX International Seminar on Radio- and Microwave Spectroscopy RAMIS'03, poster: Reactions of Thiols with DNA Radicals in Model System.
- ✚ Łódź, Poland, 13-16 September 2004, XIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych im. Marii Skłodowskiej-Curie, referat zaproszony sekcyjny: Niskotemperaturowa radioliza DNA w obecności tioalkoholi.
- ✚ Kraków, Poland, 7-9 września 2005, Krajowe sympozjum „Technika jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska.”
Effect of radical processes on radiation resistance of polymers.
- ✚ Kudowa Zdrój, Poland 7-9 September 2005, poster: Procesy rodnikowe w modyfikowanych poliuretanach.

komunikaty po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

- ✚ Eger, Hungary, 26-31 August 2006, 11th Tihany Symposium on Radiation Chemistry
- P - Ewa Maria Kornacka, Grażyna Przybytniak, Andrzej Rafalski, Janusz Kozakiewicz. “Radiation induced effects in segmented poly(siloxaneurethaneureas) based on aliphatic and aromatic diisocyanates.”
- W - Grażyna Przybytniak, Ewa Kornacka, Krzysztof Mirkowski, Andrzej Nowicki i Andrzej Rafalski, “Radiation degradation of blends polypropylene/Poly(ethylene-co-vinyl acetate).”
- ✚ Workshop on Biotribology, COST 533, Warszawa, 6-7.10.2006 r.

- W - Ewa Maria Kornacka, Grażyna Przybytniak, Wojciech Świąszkowski „Influence of crystallinity on radiation stability of PE”
✚ Ryto, Poland, 12-15 October 2006, XVI Conference on “Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”,
- P – Ewa M. Kornacka, G. Przybytniak, W. Świąszkowski “The influence of crystallinity on radiation stability of UHMWPE.”
- W - Ewa Kornacka, Janusz Kozakiewicz, Grażyna Przybytniak, “Radiation resistance of aromatic polyurethanes for medical applications”
✚ University of Torino, Department of inorganic chemistry, physics and materials. 15.01.2007r. i 13.04.2007r.
- W – Ewa M. Kornacka, 1.” The influence of crystallinity on radiation stability of UHMWPE.”
2. „Radiation effects on polypropylene.”
✚ Kielce, 24-26.09.2007r., XIV Zjazd Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych im. Marii Skłodowskiej -Curie, referat sekcijny:
- W - Ewa M. Kornacka, G. Przybytniak, „Wpływ stopnia krystaliczności UHMWPE na procesy rodnikowe indukowane promieniowaniem jonizującym.”
- P - E.M. Kornacka, M. Walo, G. Przybytniak, „Modyfikacja radiacyjna multiblokowych poli(estro-b-estrow).”
- Award for poster**
✚ Ryto, Poland, 12-15 October 2007, XVII Conference on “Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine” poster:
- P – Ewa M. Kornacka, G. Przybytniak, M. Walo, J.E. Puskas, M. Piątek, M. El Fray, “The effect of high energy radiation on Polyisobutylene based biomaterials.”
- Award for poster presentation**
✚ University of Maryland, Department of Materials Science and Engineering, 19.05.2008 r.,
- W – Ewa M. Kornacka, “The effect of radiation sterilization on UHMWPE of various degree of crystallinity.”
✚ Waterville Valley, New Hampshire, USA, 06-11 July 2008, 2008 Gordon Conference on Radiation Chemistry
- P – Ewa M. Kornacka, G. Przybytniak, W. Świąszkowski “The influence of crystallinity on Radiation Stability of UHMWPE.”
✚ 26th Miller Conference on Radiation Chemistry, 28.08-02.09.2009, Keszthely, Węgry
- P - E. M. Kornacka, G. Przybytniak, K. Mirkowski, “Radiation-induced grafting monomers onto Polyamide 6,10.”
✚ 52 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Łódź, 12-16 września 2009 r.,
- W - Ewa M. Kornacka, „Radiacyjna funkcjonalizacja powierzchni polimerów jako metoda otrzymywania nowych materiałów.”
✚ Konferencja Roczna projektu COST CHEM BIOGENESIS 2009 w Balatonfüred (Węgry) 22-28.10.2009 r.
- P - Ewa Maria Kornacka “Radiation chemistry of DNA as origins of life connection”.
-

- ✚ Szkoła Technik Radiacyjnych „Wykorzystywanie Technik Radiacyjnych w Przetwórstwie Polimerów”, 21-22.05.2008, Warszawa
- W - Ewa M. Kornacka, „Wykorzystanie procesów radiacyjnych w polimerach stosowanych w medycynie”
- ✚ Szkoła sterylizacji i mikrobiologicznej dekontaminacji radiacyjnej, 16-17.11.2009 r., Warszawa
- W - Ewa M. Kornacka, 1. „Modyfikacja materiałów polimerowych pod wpływem promieniowania jonizującego”, 2. „Opakowania do celów sterylizacji radiacyjnej.”
- ✚ Gordons Research Conference “Radiation Chemistry Radiation Driven Processes in Physics, Chemistry and Biology”, Notre Dame
- P – Ewa M. Kornacka, Zbigniew P. Zagórski “Summary of relations of radiation chemistry to origin of life and early evolution of the biosphere”
- P – Ewa M. Kornacka “Radiation chemistry of DNA as origins of life connection.”
- ✚ “IRaP 2010 – The 9th Meeting of the ionizing radiation and polymers symposium” USA, University of Maryland, College Park, MD. w dniach 24.10.2010 r.- 30.10.2010 r.,
- P - E. Kornacka, G. Przybytniak, W. Świąszkowski „The Influence of Crystallinity on Radiation Stability of UHMWPE”.
- ✚ CRP MAEA „Development of Novel Adsorbents and Membranes by Radiation-induced Grafting for Enviromental and Industrial Applications” Budapeszt, 6-10.12.2010,
- W - G. Przybytniak, E. Kornacka, K. Mirkowski, L. Fuks, Funkcjonalizowanie powierzchni polimerów za pomocą radiacyjnie indukowanego szczepienia w celu separacji jonów ciężkich metali (w tym radioaktywnych lantanowców)”
- ✚ “ORIGINS 2011, ISSOL and Bioastronomy Joint International Conference”, France, Le Corum, Montpellier, 03-08.07.2011
- P - Zbigniew Paweł Zagórski, Ewa Maria Kornacka – “Ionizing Radiation Assisted, Abiotic Formation of Methane.”
- P - Ewa Maria Kornacka, Zbigniew Paweł Zagórski- „Radiation Chemistry of DNA as Origins of Life Connection..”
- ✚ ESF-COST High-level Research Conference on Systems Chemistry III Systems Chemistry, COST Action CM0703 Meeting “CHEMBIOGENESIS 2011”, Grecja, Kreta-Heraklion, 23-28.10.2011r. i 28-30.10.2011r.
- P- Zbigniew Paweł Zagórski, Ewa Maria Kornacka – „Critical analysis of attempts leading to the experimental confirmation of panspermia hypothesis”.
- P - Ewa Maria Kornacka, Zbigniew Paweł Zagórski – “Ionizing radiation assisted, abiotic formation of methane.”
- ✚ Historia Badań Radiacyjnych w Polsce, Warszawa, Pałac Staszica, 14.11.2011
- W - Zbigniew Paweł Zagórski, Ewa Maria Kornacka – „Historia badań radiacyjnych w Polsce po II wojnie światowej.”
- ✚ Gordon Research Seminar, Gordon Research Conference, USA, Galvestone (TX), 05.01.2012 – 16.01.2012

- P - Ewa Maria Kornacka, Zbigniew Paweł Zagórski - "Hypothetical effects induced by ionizing radiation on Mars"
- P - Ewa Maria Kornacka, Zbigniew Paweł Zagórski - "Radiation chemistry of DNA as early evolution connection"
✚ UK, Leicester, University of Leicester, International Workshop "Open Questions on the Origins of Life" 30.04.2012 – 04.05.2012
- W - Ewa Maria Kornacka, Zbigniew Paweł Zagórski, - "Ionizing radiation: Friend or foe of the origins of life?"
✚ Mysore, Indie, Committee On Space Research, 39th COSPAR Scientific Assembly 12.07.2012– 23.07.2012
- P - Ewa Maria Kornacka, Zbigniew Paweł Zagórski - "Abiotic formation of methane?"
✚ 10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers symposium, IRaP'2012, Polska, Kraków, 14 -19.10.2012r.
- P- Ewa M. Kornacka, Grażyna K. Przybytniak, Leon Fuks, "Radiation-induced copolymerization of AAM and AAC on PP filters for separation of europium ions"
✚ The 28th Miller Conference on Radiation Chemistry, Israel, 14-19.03.2013r.
- P - Ewa Maria Kornacka, Grażyna Przybytniak, Krzysztof Mirkowski, "Interaction between inorganic and polymeric components in a hybrid system"
✚ XVI Ogólnopolski Zjazd Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych – PTBR Organizowany przez Oddział Warszawski PTBR, Białowieża, Polska, 23-26.09.2013,
- P - Ewa M. Kornacka, Zbigniew P. Zagórski, „Wpływ promieniowania jonizującego na życie na Ziemi - korzyści i zagrożenia.”
✚ Sympozjum „Techniki radiacyjnej w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Warszawa, 16-17.06. 2014 r.
- W - Ewa Maria Kornacka, „Wykorzystanie procesów radiacyjnych w polimerach stosowanych w medycynie”
- P - Ewa Maria Kornacka, Grażyna Przybytniak, Krzysztof Mirkowski, „Radiacyjna funkcjonalizacja powierzchni poliamidu 6,10 monomerami NVP i AAm jako metoda otrzymywania nowych materiałów”
✚ COST CM1304 pt. „Emergence and Evolution of Complex Chemical Systems” Holandia, Kerkrade, 20 – 22.05.2015r. Management Committee, MC Member.
- W – Ewa M. Kornacka, „In memoriam Prof. dr hab. Zbigniew P. Zagórski”
✚ Low energy electron beams for industrial and environmental applications EuCARD-2 Workshop with Industry, Polska, Warszawa, 8-9 grudnia 2016 r.
- P - Ewa Maria Kornacka, Grażyna Przybytniak, Zbigniew Zimek, „Radicals initiated by ionizing radiation in collagen and its main components.”
✚ Sympozjum „Techniki radiacyjnej w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Warszawa, 8 – 9.06. 2017 r..
- W – Ewa M. Kornacka, 1. „Zastosowanie technik radiacyjnych w medycynie – hydrożele, implanty.” 2. „Szczepienie radiacyjne polimerów: nieograniczone możliwości zastosowań w przemyśle i medycynie”

Udział w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych

Lata	Numer projektu , kierownik projektu	Temat projektu, charakter udziału
2002-2005	Nr projektu badawczego 082/T08/2002/03 Nr umowy z Komitetem 05/PBZ-KBN-082/T Dr hab. Grażyna Przybytniak prof. IChTJ	Zastosowanie technik radiacyjnych w modyfikacji i sterylizacji nośników polimerowych. <u>wykonawca</u>
2003-2005	Nr projektu: PBZ-KBN- 095/T08/2003 Nr umowy z Politechniką Warszawską: 223(043)2003 Dr Z. Zimek	Zastosowanie techniki radiacyjnej do otrzymywania nanonapełniaczy o różnej budowie, w tym hybrydowych i funkcjonalizowanych. <u>wykonawca</u>
2007-2010	Research Contract Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej CRP 2007-2008, No 14431/RO, 2008 – 2009 No 14431/RO, 2009-2010 No 14431/RO Dr hab. Grażyna Przybytniak prof. IChTJ	Development of Novel Adsorbents and Membrans by Radiation-induced Grafting for Enviromental and Industrial Applications. Functionalization of polimer surface by radiation-induced grafting for separation of heavy metal ions <u>wykonawca</u>
2007-2010	Projekt międzynarodowy współfinansowany MNiSW 165/W-IAEA/2008/0, 2008-2009, 361/W-IAEA/2008/0, 662/W- IAEA/2010 Dr hab. Grażyna Przybytniak prof. IChTJ	Funkcjonalizowanie powierzchni polimerów za pomocą radiacyjnie indukowanego szczepienia w celu separacji jonów ciężkich metali (w tym radioaktywnych lantanowców). <u>wykonawca</u>
2008-2012	COST08 Prof. dr hab. Zbigniew P. Zagórski	COST CM0703 Systems Chemistry <u>wykonawca</u>
2009-2013	Projekt międzynarodowy niewspółfinansowany MNiSW 365/N-COST/2008 /0 Prof. dr hab. Zbigniew P. Zagórski	Udział chemii radiacyjnej w chemii systemowej, ze szczególnym uwzględnieniem chemii prebiotycznej. <u>wykonawca</u>
2009-2012	Project rozwojowy nr N R08 001406	Opracowanie kleju termotopliwego o zwiększonej

	Dr hab. Grażyna Przybytniak prof. IChTJ	adhezji do izolacji złączy preizolowanych rur sieci ciepłowniczej. <u>wykonawca</u>
2009-2012	Projekt PO IG Nr UDA-POIG.01.03.01-14- 052/09-00 Dr inż. Zbigniew Zimek	Przewody elektryczne nowej generacji sieciowane radiacyjnie <u>wykonawca</u>
2011-2013	Research Contract IAEA Nr. 16666 Dr hab. Grażyna Przybytniak prof. IChTJ	Radiation Curing of Composites for Enhancing the Features and Utility in Health Care and Industry. Radiation supporting synthesis and curing of nanocomposites suitable for practical applications. <u>wykonawca</u>
2012-2013	Projekt międzynarodowy współfinansowany Nr 2166/IAEA/2011-2012 Nr 2558/IAEA/2012/0 Dr hab. Grażyna Przybytniak prof. IChTJ	Synteza i utwardzanie nanokompozytów dla zastosowań praktycznych przy użyciu promieniowania jonizującego. <u>wykonawca</u>
2013-2017	Action COST CM1304 Prof. dr hab. Zbigniew P. Zagórski	Action COST CM1304 Emergence and Evolution of Complex Chemical Systems <u>wykonawca</u>

Staż naukowe

- Instituto dei Composti del Carbonio contenenti Eteroatomi e loro Applicazioni, Bologne, Italy (1998.) - dr Angelo Alberti
- De Montfort University, Leicester, England (1999/2000) - prof. Martyn Symons
- University of Saarland, Homburg, Germany (2001) – prof. Hutermann
- University of Turin, Turin, Italy (2007) - prof. Luigi Costa
- University of Maryland, College Park, MD, USA (2008) – prof. Mohamad Al-Sheikhly
- Los Alamos National Laboratory, NM, USA (2010) – dr Hans Ziock

Aktywność dydaktyczna

Ćwiczenia dla studentów Politechniki Warszawskiej Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej - ćwiczenie: „Ocena wskaźnika szybkości płynięcia polipropylenu poddanego obróbce radiacyjnej.” Prowadzenie: dr inż. Ewa M. Kornacka

Recenzje

1. 2014 - The Journal of Physical Chemistry – “ESR and Kinetic Studies of Overall Free Radical Decay in Gamma-Irradiated UHMWPE Used in Joint Arthroplasty”
2. 2014 - Journal of Hazardous Materials - “Macrocyclic Receptors Immobilized to Monodisperse Porous Polymer Particles by Chemical Grafting and Physical Impregnation for Strontium Capture: A Comparative Study”.
3. 2014 - Radiation Physical and Chemistry - “Study of the effect of gamma irradiation on a commercial polycyclooctene I. Thermal and mechanical properties”.
4. 2015 - Journal of Nanostructure in Chemistry - “Thiol-Functionalized Silica Nanoparticles for Separation and Removal of Heavy Metal Ions from Aquatic Environments”
5. 2016 - ACTA OF BIOENGINEERING AND BIOMECHANICS - “Mechanical properties variation and constitutive modelling of biomedical polymers after sterilization”.
6. 2016 - Radiation Physical and Chemistry - “Full factorial design for synthesis of polypropylene-g-poly(glycidylmethacrylate) functional material and its metal ion sorption properties”.
7. 2017 - ChemPhysChem - “Degradation mechanisms of the ethylene carbonate/diethyl carbonate mixture studied by radiolysis”.
8. 2017 - Gavin Publishers - Clinical and Experimental Dermatology and Therapies - “The Action Spectrum of Free Radicals in Light Irradiated Skin and Determination of the Radical Power RP of Skincare Products”
9. 2017 - Microscopy and Microanalysis - “Early effects of ionizing radiation on the collagen hierarchical structure of bladder and rectum visualized by atomic force microscopy”

Warsztaty i szkoły

Francja, Grenoble, synchrotron ESRF (Europejskie Centrum Promieniowania Synchrotronowego) 2010 r. Wykonanie pomiarów polimerów na synchrotronie ESRF

Popularyzacja nauki

E.M. Kornacka, Z.P. Zagórski Audycja radiowa w ramach Radiowej Akademii Nauki – radio TOK FM, 08.12.2010 r. godz. 20:00 – 21:00 pt. „Zaskakujące kolebki życia na Ziemi”.

Nagrody

1. Nagroda Dyrektora za 2015 rok, zespołowa II stopnia za cykl 12 publikacji poświęconych chemii radiacyjnej opublikowanych m. in. W czasopiśmie „Radiation Physics and Chemistry”.
2. Nagroda Dyrektora w 2014 r. za zaangażowanie w przygotowanie i przeprowadzenie sympozjum „Techniki Radiacyjne w Przetwórstwie Tworzyw Sztucznych”

3. Nagroda Dyrektora za 2012 rok, zespołowa III stopnia za cykl 4 publikacji poświęconych badaniom własności wybranej grupy polimerów poddawanych przemianom inicjowanym radiacyjnie.

Dorobek naukowy

- ✚ Liczba publikacji: 30, Web of Science 17, Scopus 20
- ✚ Liczba prac opublikowanych przed doktoratem: 7
- ✚ Liczba prac opublikowanych po doktoracie: 23
- ✚ Liczba publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie JCR: 18 (Lista Filadelfijska)
- ✚ Liczba komunikatów ustnych i posterowych: 48
- ✚ Sumaryczny Impact Factor (IF): 28,056
- ✚ Sumaryczne punkty MNiSW: 510
- ✚ Liczba cytowań (TC): 89, bez autocytowań: 82 (Web of Science), 109 (Scopus)
- ✚ Hirsch Index: 5 (Web of Science), 6 (Scopus)

Ewa M. Kornacka