



**WYDZIAŁ
CHEMICZNY**
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ



Samorząd Studencki
Politechniki Rzeszowskiej



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

POSTER **MASTER**

KSIĘGA PLAKATÓW
ROK AKADEMICKI 2022/2023

Księga Plakatów **POSTERMASTER 2023** zawiera postery przygotowane na
III Dyplomową Sesję Plakatową
dedykowaną studentom II roku studiów II stopnia,
którzy w roku akademickim 2022/2023
realizowali prace magisterskie na
Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej



POSTER MASTER

Gremia oceniające:

- ✓ Komisja Konkursowa
- ✓ Studenci II roku studiów II stopnia Wydziału Chemicznego

Ocenie poddane zostają następujące aspekty prac:

- ✓ wartość naukową oraz oryginalności rozwiązań
- ✓ praktyczny aspekt zaproponowanych rozwiązań
- ✓ sposób prezentacji wyników badań

Komisja Konkursowa:

1. dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRz
2. dr inż. Dorota Głowacz-Czerwonka, prof. PRz
3. dr inż. Andrzej Łyskowski
4. prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy
5. dr inż. Dorota Naróg
6. dr hab. inż. Wojciech Piątkowski, prof. PRz
7. dr hab. inż. Marek Potoczek, prof. PRz
8. dr hab. Łukasz Uram, prof. PRz
9. Regina Gnatek FHU Ainer, Ruda łańcucka
10. Paweł Kuryło OLIMP Laboratories Sp. z o.o., Nagawczyna
11. Dorota Maślanka SANOFI-AVENTIS Sp. z o.o., Rzeszów
12. Bożena Uryasz Fabryka Farb i Lakierów ŚNIEŻKA SA, Lubzina
13. Aneta Raś Zakłady Farmaceutyczne POLPHARMA SA, Nowa Dęba
14. Janusz Rogulski CIECH Sarzyna SA, Nowa Sarzyna
15. Henryk Majcherczyk SPLAST Sp. z o.o., Jedlicze

Komitet Organizacyjny:

1. dr inż. Joanna Wojturska, prof. PRz – przewodniczący
2. mgr inż. Małgorzata Gabryel-Raus – sekretarz
3. dr inż. Maciej Kisiel
4. mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
5. Justyna Niemiec – przedstawicielka Samorządu Studentów WCh



**POSTER
MASTER**

Spis posterów

1. inż. Natalia Chłędowska – Przeciwprądowe strącanie IgG1 z materiału pochodowlanego; opiekun: dr hab. inż. Wojciech Piątkowski, prof. PRz
2. inż. Gabriela Dmitrowska – Potencjał przeciwnowotworowy paklitakselu, fulvestrantu i lapatynibu oraz ich koniugatów z dendrymerami PAMAM G4 wobec ludzkiego niedrobnokomórkowego raka płuca; opiekun: dr hab. Łukasz Uram, prof. PRz
3. inż. Karolina Kosińska – Wytwarzanie nanocząstek tlenku tytanu oraz badanie ich wpływu na zdrowe komórki człowieka; opiekun: dr hab. inż. Agnieszka Bukowska, prof. PRz
4. inż. Aleksandra Łyko – Fotoutwardzalne powłoki poliuretanowe modyfikowane eugenolem; opiekun: dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRz
5. inż. Lidia Maryniak – Poliuretanowe fotoutwardzalne powłoki kationomerowe o zmniejszonej palności; opiekun: dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRz
6. inż. Anna Nieczaj – Identyfikacja i lokalizacja związków małocząsteczkowych w aloesie z wykorzystaniem spektrometrii mas; opiekun: dr hab. inż. Joanna Nizioł, prof. PRz
7. inż. Katarzyna Piekło – Inteligentne polimery epoksydowe oparte na strukturze ciekłokrystalicznej; opiekun: dr inż. Maciej Kisiel
8. inż. Klaudia Stachnik – Uniepalnione pianki poliuretanowe na bazie Rokopolu RF 151V; opiekun: dr inż. Dorota Czerwonka, prof. PRz
9. inż. Aleksandra Weber – Samoleczące polimery zawierające fazę ciekłokrystaliczną; opiekun: dr inż. Maciej Kisiel
10. inż. Monika Wilk – Kompozycje poliuretanowe o ograniczonej palności na bazie Rokopolu RF 551; opiekun: dr inż. Dorota Czerwonka, prof. PRz

**POSTER
MASTER**



Wprowadzenie

Biofarmaceutyki oraz unowocześnianie ich technologii są cały czas rozwijane ze względu na coraz szerzej rosnące zapotrzebowanie na nie jako aktywnych substancji farmaceutycznych w leczeniu wielu chorób, a także w analizie medycznej. Jedną z najważniejszych grup biofarmaceutyków są przeciwciała monoklonalne (mAbs, ang. monoclonal antibodies). W związku z powyższym istnieje potrzeba intensyfikacji procesów produkcji mAbs, a w szczególności części końcowej technologii nazywanej przetwarzaniem końcowym (DSP, ang. Downstream Processing) w celu zmniejszenia kosztów i zwiększenia wydajności procesu. Procesy DSP są tak kosztochłonne, że odpowiadają za około 80-85% kosztów produkcji białek o znaczeniu farmaceutycznym. Dzieje się tak głównie z powodu używania kosztochłonnych procesów chromatograficznych takich jak: AC, AEX, CEX, HIC oraz SEC. Zasadniczo proces DSP białek terapeutycznych odbywa się od wstępnego oczyszczenia Harvestu (produktu produkcji mAbs) poprzez filtrację i/lub wirowanie, po którym następują etapy wychwytywania oraz doczyszczania białka, głównie za pomocą chromatografii i/lub procesów membranowych. Coraz częściej badane są nowe i alternatywne technologie. W Zespole naukowym Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej prowadzone są badania nad zastąpieniem technik chromatograficznych procesem strącania z wykorzystaniem PEG.

Metodyka badań

II-stopniowy proces strącania współprądowy i przeciwnostrącania

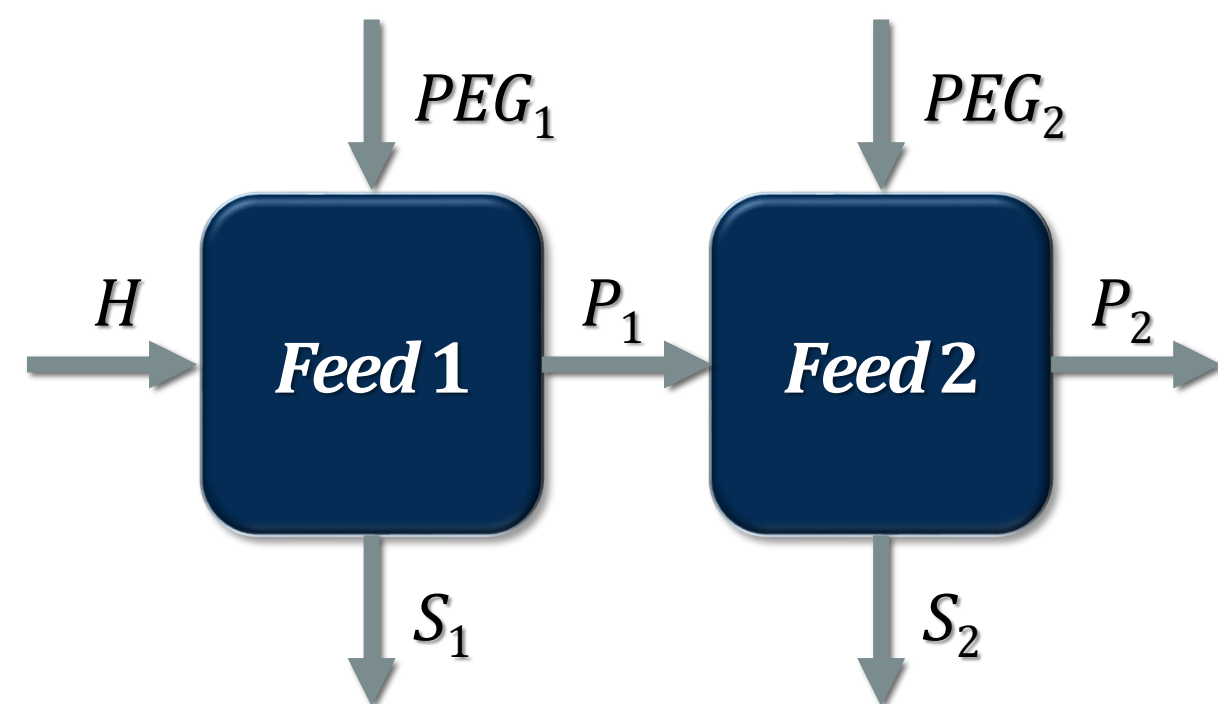
H – roztwór pochodowlany mAb2 (ang. Harvest)

PEG – precypitant (glikol polietylenowy 3,35 kDa)

Feed – surówka w poszczególnych stopniach

P – osad (ang. Precipitate)

S – supernatant (ang. Supernatant)



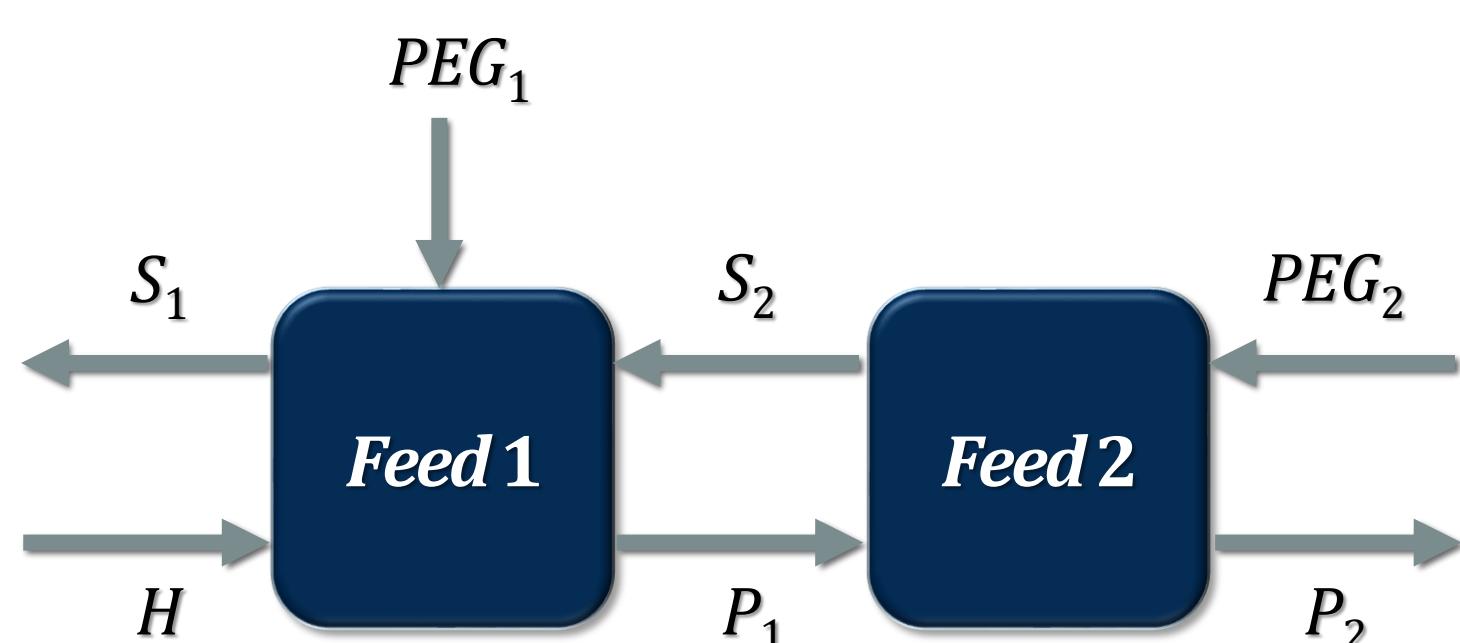
Rys. 1. Schemat II-stopniowego współprądowego procesu strącania

Bilans całkowity procesu współprądowego:

$$m_H + m_{PEG_1} + m_{PEG_2} = m_{S_1} + m_{S_2} + m_{P_2}$$

Bilans na składnik kluczowy:

$$m_{H,mAb} = m_{S_1,mAb} + m_{S_2,mAb} + m_{P_2,mAb}$$



Rys. 2. Schemat II-stopniowego przeciwnostrącania

Bilans całkowity procesu przeciwnostrącania:

$$m_H + m_{PEG_1} + m_{PEG_2} = m_{S_1} + m_{P_2}$$

Bilans na składnik kluczowy:

$$m_{H,mAb} = m_{S_1,mAb} + m_{P_2,mAb}$$

Cel

Przeprowadzenie procesu strącania w sposób współprądowy i przeciwnostrącania w II-stopniowej kaskadzie krystalizatorów.

Materiał badany

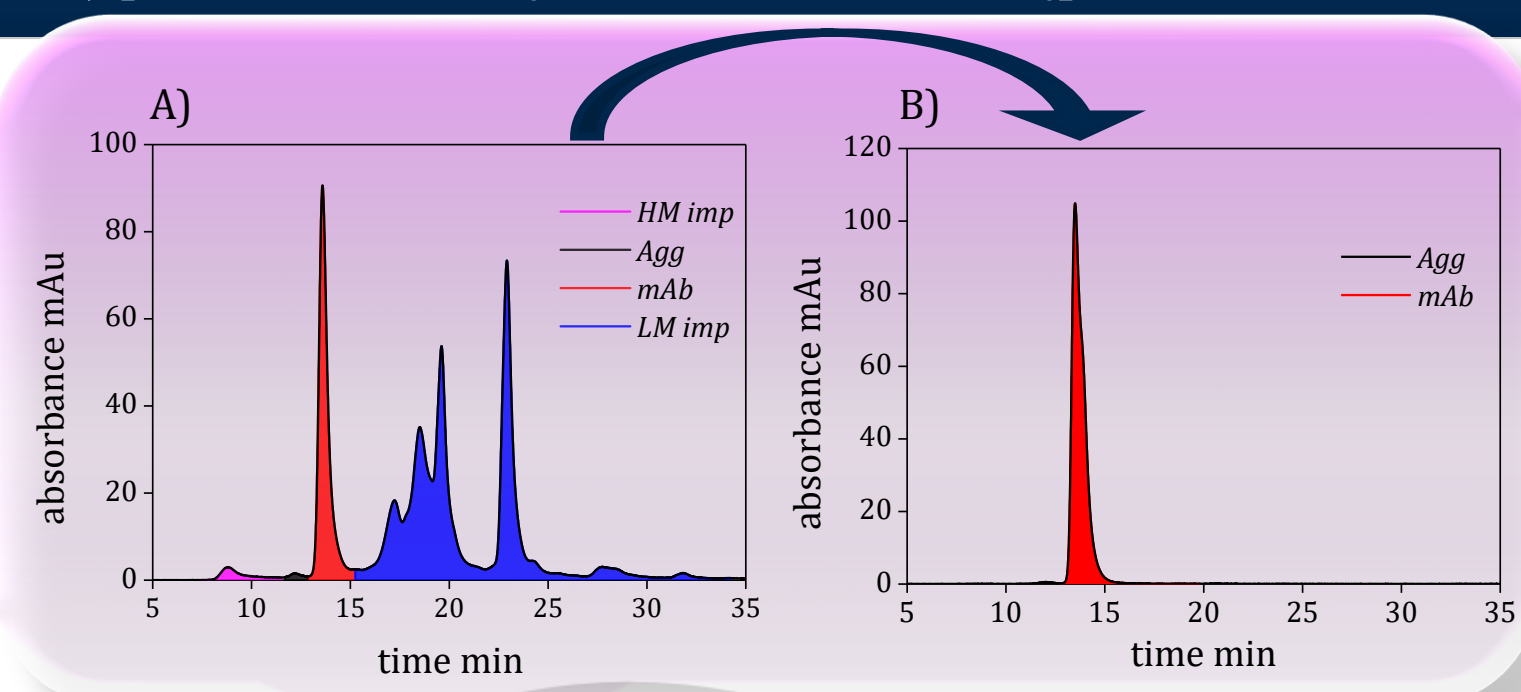
Roztwór pochodowlany immunoglobuliny mAb2 (IgG1) (Harvest) dostarczony przez zewnętrzną firmę farmaceutyczną Polpharma Biologics S.A.

Precypitant

Glikol polietylenowy (PEG 3,35 kDa)

Warunki procesowe

- Środowisko: 0.05 M bufor fosforanowy pH 8.0,
- Czas inkubacji: 25 min,
- Prędkość mieszania: 35 RPM.



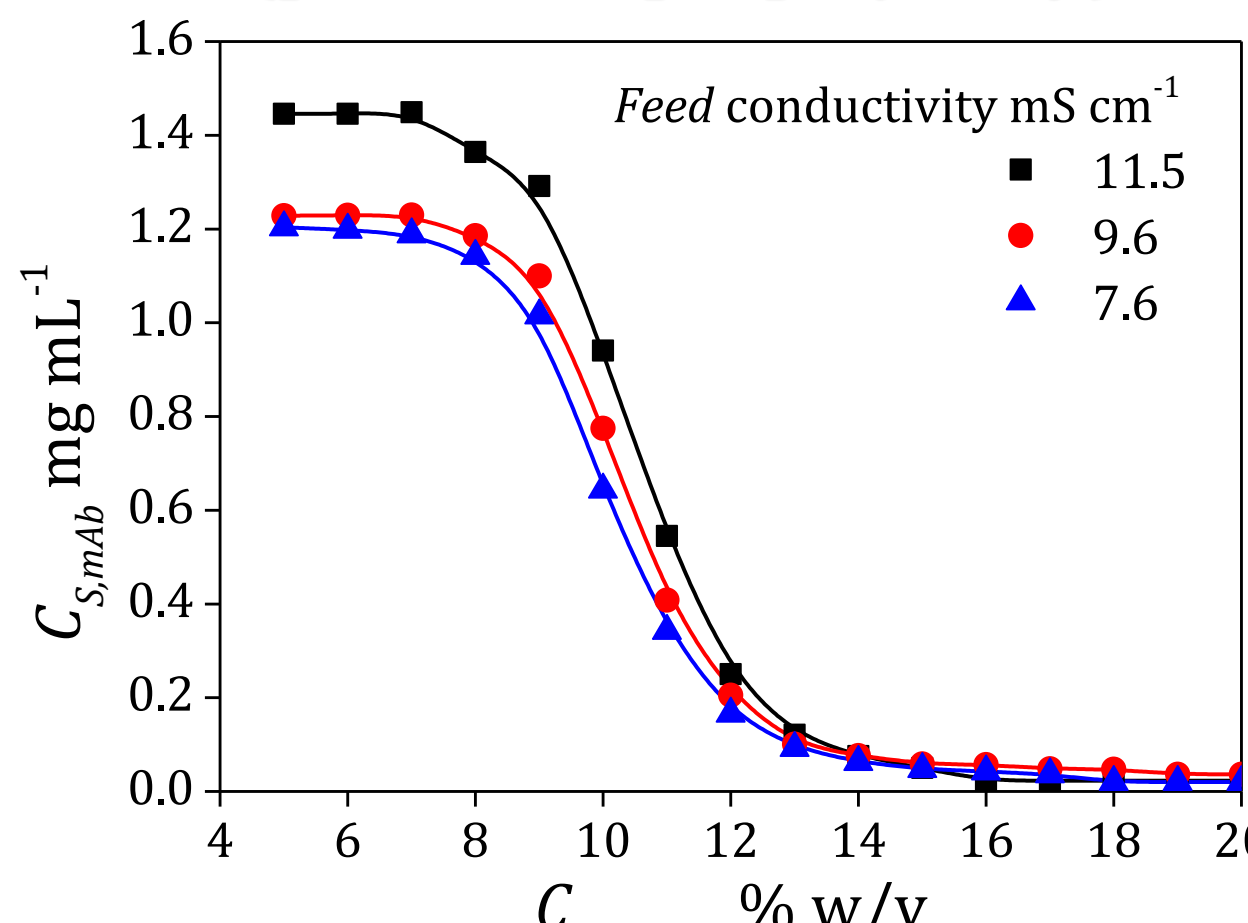
Rys. 3. Chromatogram analizy SEC związków Harvestu: A) przed procesem oczyszczania, B) po procesie oczyszczania.

Schemat charakterystyki mAb podczas produkcji



Wyniki i dyskusja

Równowaga strącania dla mAb (proces współprądowy)



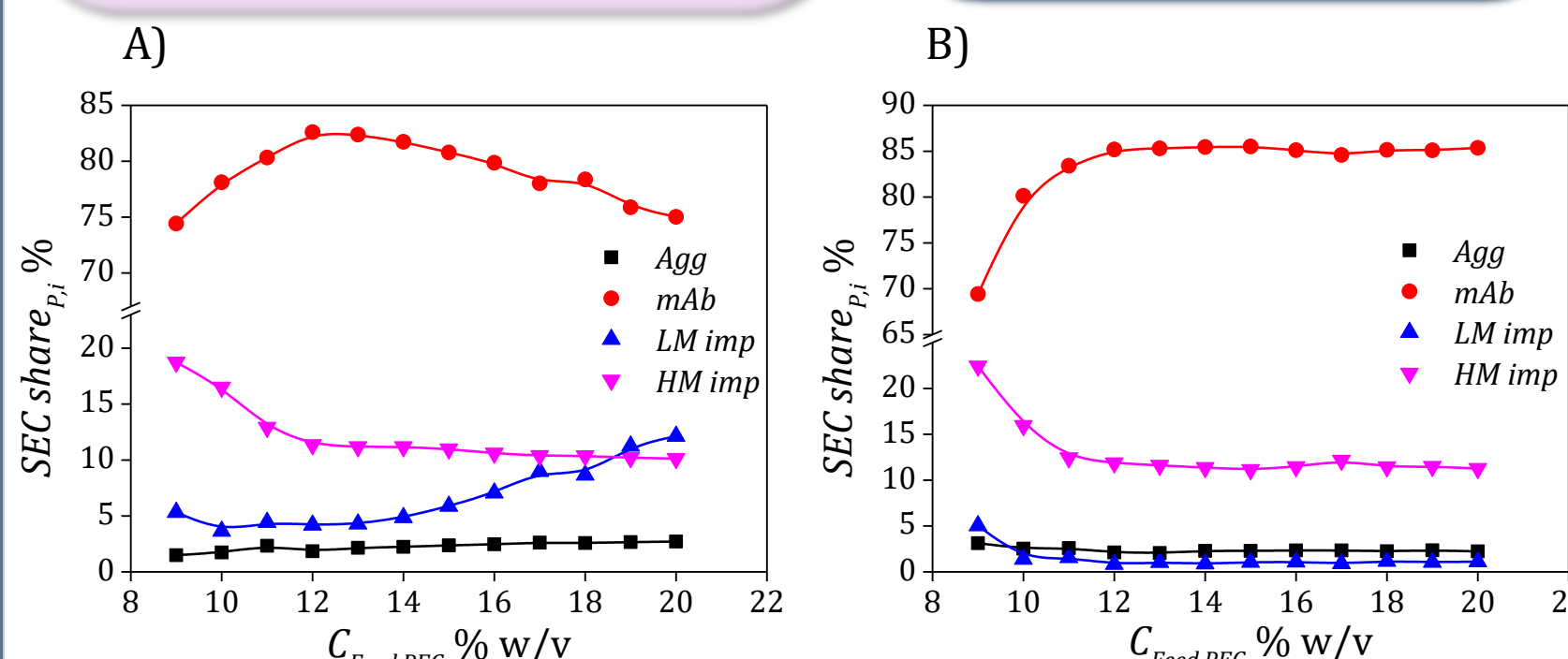
Rys. 4. Stężenie równowagowe mAb w supernatancie po procesie, medium strącające (■ Harvest, ▲ rozpuszczony osad po I-stopniu oczyszczania Harvestu, ● mieszanina obu o stosunku objętościowym 1:1)

Podział zanieczyszczeń frakcji osadu ze strącania w zależności od stężenia precypitantu (proces współprądowy)

Oznaczenie i dla:

- *Agg* – agregaty (formy zagregowane mAb),
- *mAb* – forma monomeryczna mAb,
- ▲ *LM imp* – zanieczyszczenia małocząsteczkowe,
- ▼ *HM imp* – zanieczyszczenia wielkocząsteczkowe.

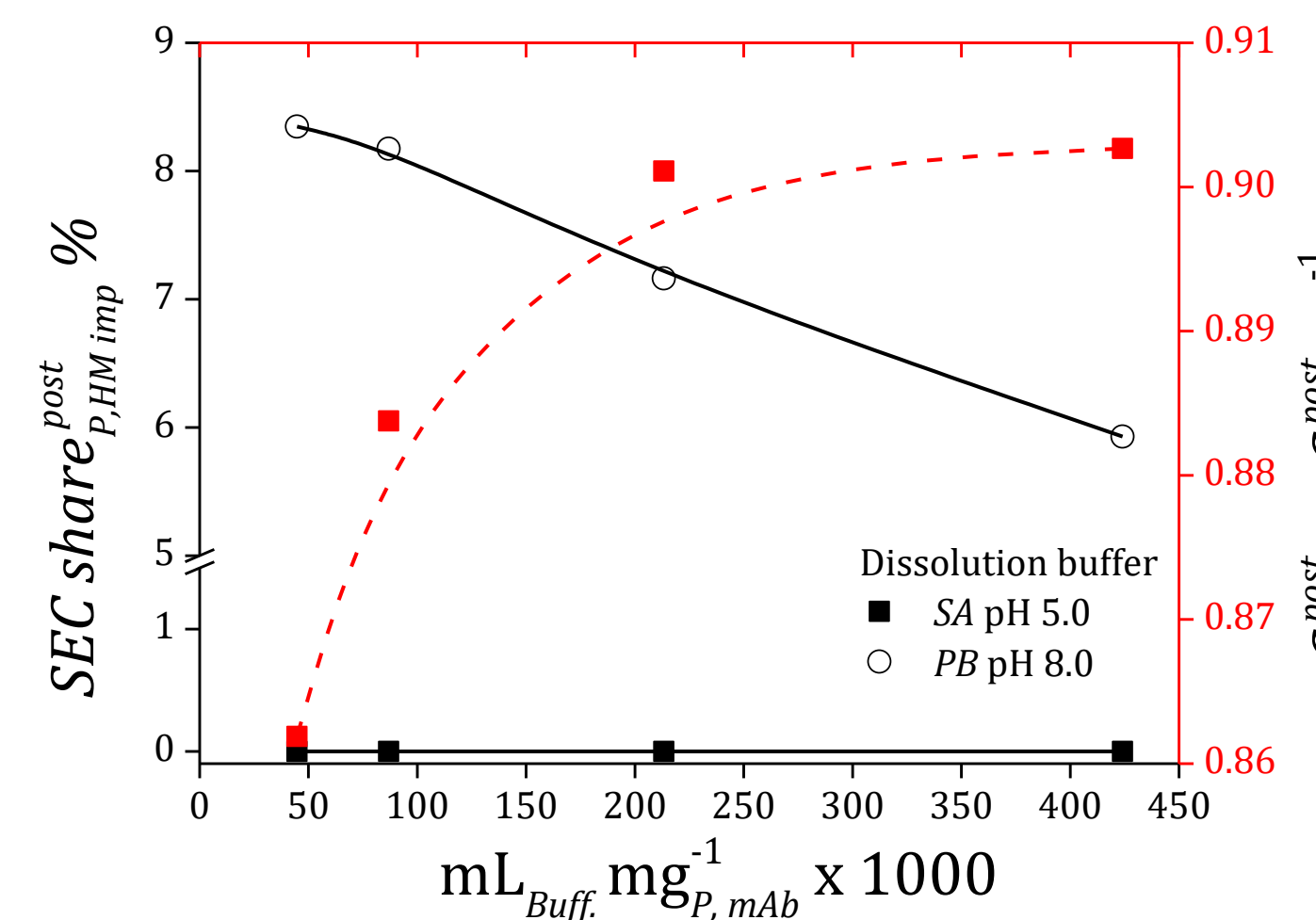
$SEC\ share_{i,j}$ wyrażono jako stosunek powierzchni pików sygnału pochodzącego od związku *i* do sumy powierzchni wszystkich sygnałów uzyskanych na danym chromatogramie liczone dla: *P*, *S* oraz *Feed*.



Rys. 5. Podział zanieczyszczeń frakcji *P* w zależności od $C_{Feed,PEG}$ dla: A) I-stopnia procesu (strącanie z Harvestu) B) II-stopnia procesu (strącanie rozpuszczonego osadu I-stopnia)

Ze względu na obecność zanieczyszczeń wielkocząsteczkowych (*HM imp*) po przeprowadzeniu II-stopnia procesu, wykonano dodatkową operację po procesie właściwym (rozpuszczenie osadu w buforze octanowym), celem ich usunięcia.

Oczyszczanie materiału z zanieczyszczeń wielkocząsteczkowych (*HM imp*)



Rys. 6. Wykresy transportu *HM imp* zawartych w osadzie I-stopnia, rozpuszczanych w różnym pH, w buf. octanowym (*SA*) i fosforanowym (*PB*)

W procesie właściwym wykorzystano optymalne $C_{Feed,PEG} = 13\%$ w/v na obu stopniach, a osad stopnia drugiego rozpuszczono w buf. *SA* o pH 5.0 w celu pozbycia się *HM imp*.

Proces współprądowy i przeciwnostrącania

Tab. 1. Zestawienie wyników dla procesu współ- i przeciwnostrącania obejmujące stężenie mAb w produkcie ($C_{Prod,mAb}$), wydajność (ΣY) oraz udział poszczególnych związków *i* w produkcie ($SEC\ share_{Prod,i}$).

Opis	$C_{Prod,mAb}$ mg mL ⁻¹	ΣY w/w	$SEC\ share_{Prod,i}$ % w/w			
			<i>Agg</i>	<i>mAb</i>	<i>imp</i>	
Współprądowy	P_2	9.41	73.1	0.58	99.42	0.00
	P_2+P_2P	4.88	76.6	0.56	99.44	0.00
Przeciwnostrącanie	P_2	9.51	76.7	0.95	99.05	0.00
	P_2+P_2P	5.00	80.0	0.92	99.06	0.00

P_2P – osad po dwukrotnym rozpuszczeniu w buforze octanowym

Podsumowanie i wnioski

Zaprojektowano proces izolacji oraz oczyszczania mAb z Harvestu w procesie strącania prowadzonego współprądowo oraz przeciwnostrącania. Optymalizacji procesu dokonano dla wydajności oraz czystości produktu.

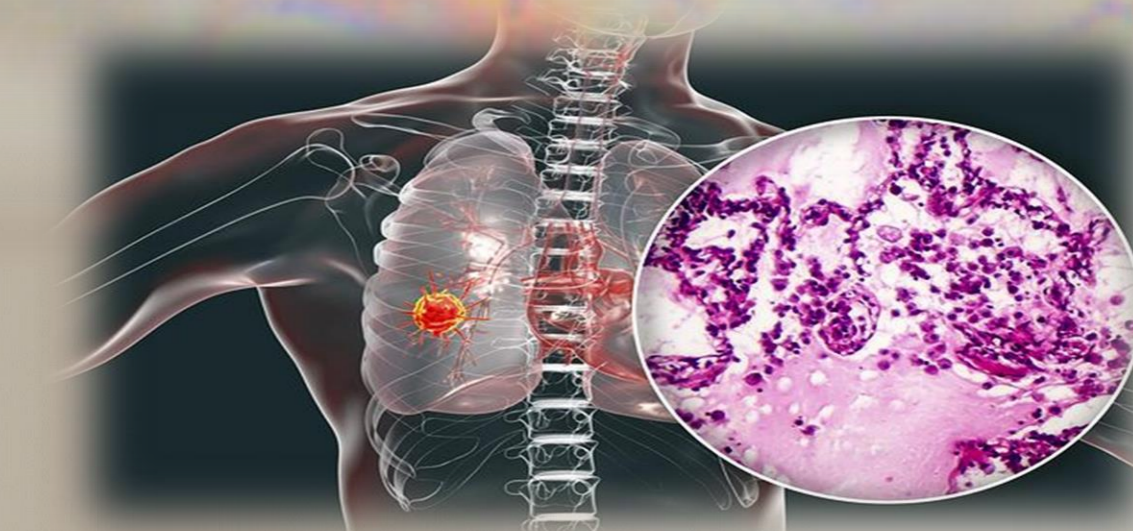
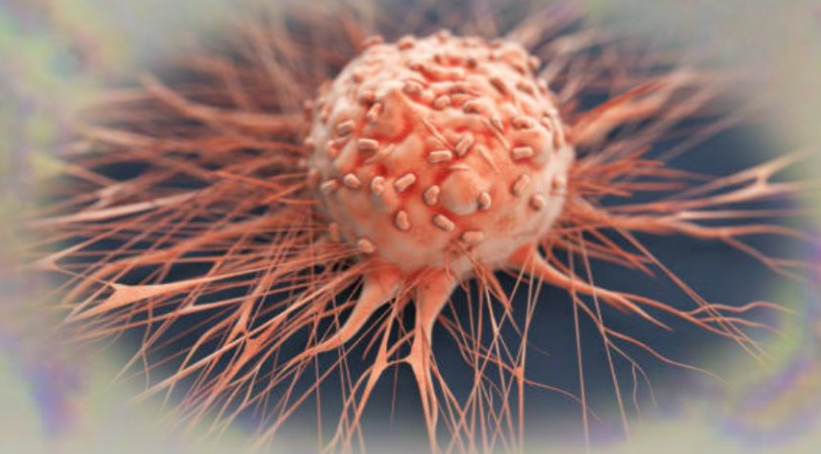
- Zastosowanie II-stopniowego procesu, niezależnie od sposobu prowadzenia, połączonego z operacją rozpuszczania osadu w pH 5.0 pozwoliło na eliminację wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń mało- i wielkocząsteczkowych oraz obniżenie zawartości agregatów, wpływając na uzyskanie wysokiej czystości otrzymanego produktu.
- Zastosowany proces współprądowy pozwolił oczyścić mAb z materiału pochodowlanego do czystości równej 99.44% przy wydajności procesu wynoszącej $Y = 76.6\%$ w II-stopniowej kaskadzie strącania.
- Proces przeciwnostrącania charakteryzuje się większą wydajnością niż współprądowy. Podczas procesu uzyskano wydajność równą $Y = 80.0\%$ przy czystości otrzymanego produktu wynoszącej 99.06%.

Bibliografia

1. H. Rahalkar, H. Coskun Cetintas, S. Salek, „Quality, Non-clinical and Clinical Considerations for Biosimilar Monoclonal Antibody Development: EU, WHO, USA, Canada, and BRICS-TM Regulatory Guidelines”, *Front. Pharmacol.*, 9 (2018) 1079.
2. R. dos Santos, A. L. Carvalho, A. C. A. Roque, „Renaissance of protein crystallization and precipitation in biopharmaceuticals purification”, *Biotechnol. Adv.*, 35(1) (2017) 41–50.
3. W. Piątkowski, „Wykład VIII KRYSZTAŁIZACJA. Inżynieria Chemiczna i Procesowa. Inżynieria Bioprosesowa”.
4. S. P. Schwaminger, I. Zimmermann, S. Berensmeier, „Current research approaches in downstream processing of pharmaceutically relevant proteins”, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 77 (2022) 102768.
5. T. Rumanek, M. Kołodziej, W. Piątkowski, D. Antos, „Preferential precipitation of acidic variants from monoclonal antibody pools”, *Biotech. Bioeng.*, 120 (2023) 114–124.
6. <https://ameripharmaspecialty.com/immunoglobulins-ig/>.



Potencjał przeciwnowotworowy paklitakselu, fulwestrantu i lapatynibu oraz ich koniugatów z dendrymerami PAMAM G4 wobec ludzkiego niedrobnokomórkowego raka płuca.



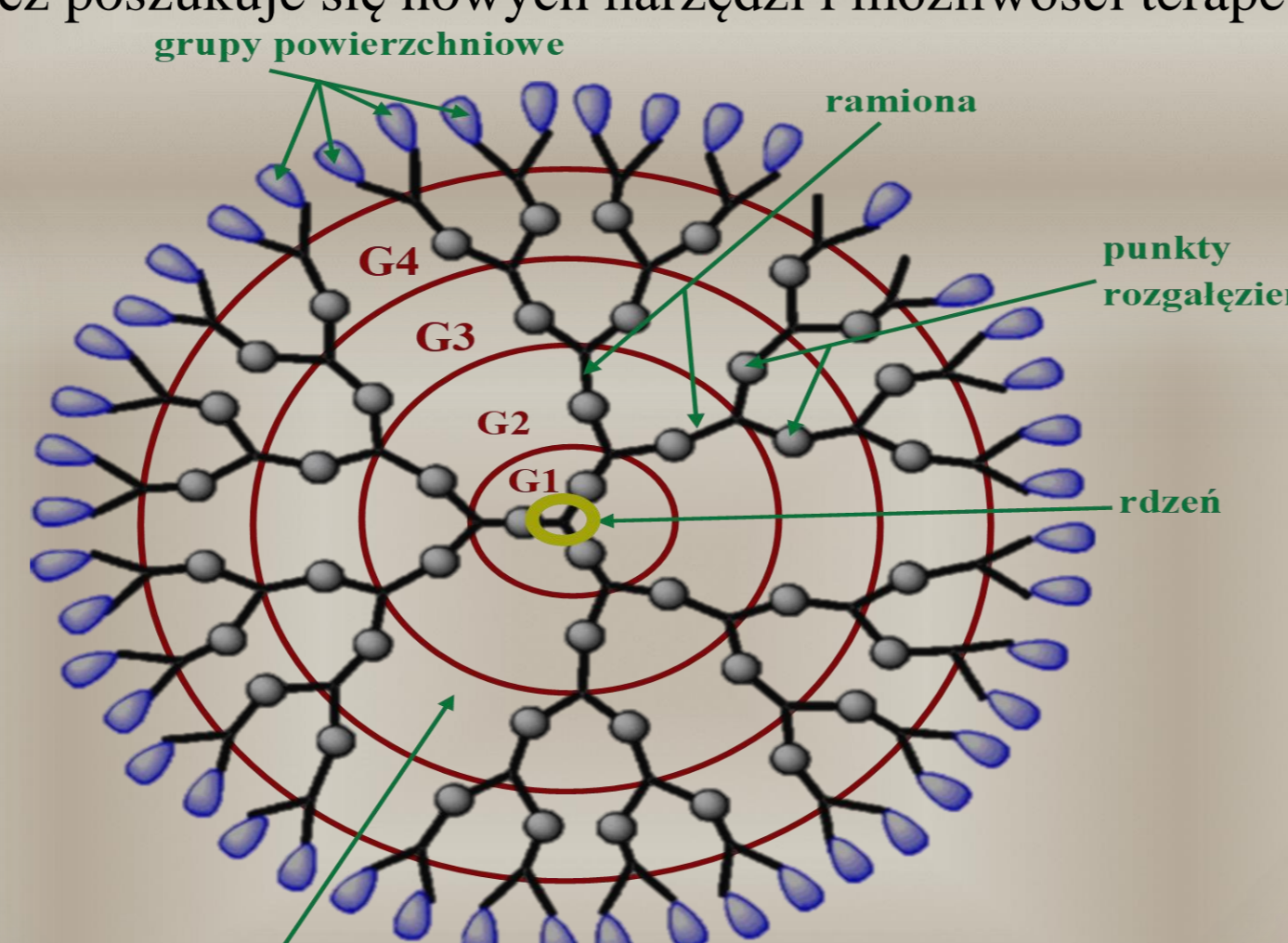
WPROWADZENIE

Rak płuca jest to jeden z najczęściej występujących nowotworów złośliwych i stanowi główną przyczynę zgonów na świecie. Niedrobnokomórkowy rak płuca (NDRP) jest pierwszą i najgroźniejszą z postaci nowotworów złośliwych płuca. Odpowiada za śmiertelność na poziomie około 85% notowanych przypadków. Można wyróżnić cztery podtypy NDRP, wśród których najczęściej występującym jest rak płaskonabłonkowy i gruczolakorak płuca. Rozwój tego nowotworu odbywa się w tkance mięszonej płuca przez naciekanie na nią.

Wykazuje on skłonność do metastazy za pomocą naczyń krwionośnych i limfatycznych głównie do lokalnych węzłów chłonnych, serca, mózgu czy tkanki kostnej. Niestety rokowania w przypadku tego nowotworu nie są optymistyczne i charakteryzują się niskim odsetkiem przeżyć całkowitych, głównie z powodu późnego wykrycia i zaawansowanego stadium choroby, a także z nieskuteczności konwencjonalnych terapii, dlatego też poszukuje się nowych narzędzi i możliwości terapeutycznych.

Jednym z takich rozwiązań okazują się dendrymery PAMAM. Są to nanocząstki polimerowe o kulistym kształcie. W ich strukturze wyróżnia się rdzeń oraz symetrycznie odchodzące od niego ramiona - dendrony. Zakończone są one grupami funkcyjnymi, które można modyfikować lub przyłączać do ich powierzchni związki, zmieniając tym właściwości chemiczne jak i fizyczne polimeru. Dendrymery charakteryzują się niską cytotoksycznością i zdolnością do zwiększania biodostępności związków chemicznych dlatego znalazły zastosowanie jako nośniki substancji leczniczych w terapii celowanej.

MATERIAŁY



Rys. 1. Podstawowa struktura dendrymeru PAMAM G4.

Cel pracy

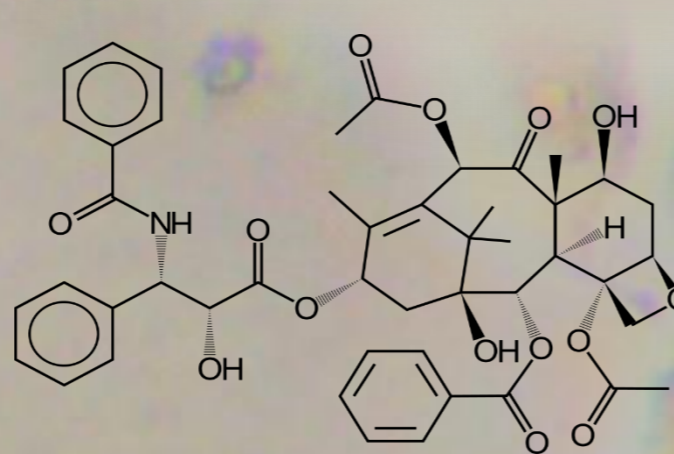
Cel pracy polegał na zbadaniu potencjału przeciwnowotworowego paklitakselu, fulwestrantu i lapatynibu oraz ich koniugatów z dendrymerami PAMAM G4, modyfikowanych glicydem wobec komórek ludzkiego niedrobnokomórkowego raka płuca linii A549.

Metodyka

- hodowla komórek linii A549
- inkubacja komórek z podanymi lekami
- test na cytotoksyczność z czerwienią obojętną NR
- obserwacja mikroskopowa morfologii komórek potraktowanych lekami
- wykonanie obrazów mikroskopowych
- analiza statystyczna i opracowanie otrzymanych wyników

Paklitaksel

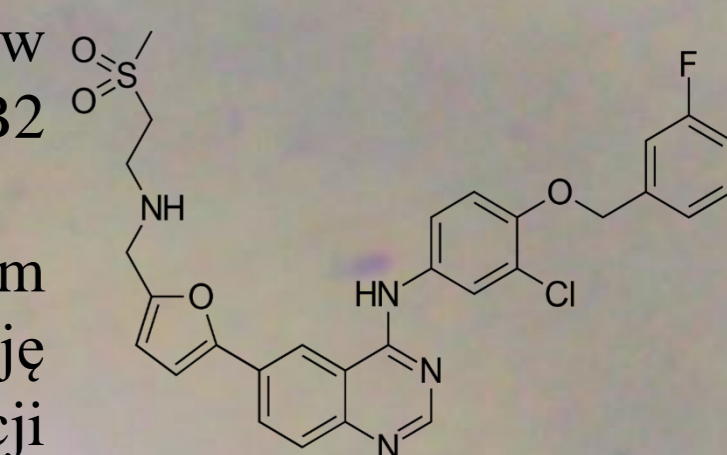
- lek nowej generacji wyizolowany pierwotnie z kory cisu krótkolistnego (*Taxus brevifolia*)
- należy do grupy taksanów powszechnie stosowanych w leczeniu nowotworów złośliwych
- główny mechanizm jego działania polega na zwiększaniu polimeryzacji tubuliny i hamowaniu depolimeryzacji mikrotubul, stanowiących podstawowy składnik wrzeciona podziałowego
- dodatkowo może oddziaływać na białka cyklu komórkowego oraz szlaki apoptozy



Rys. 2. Wzór strukturalny paklitakselu

Lapatynib

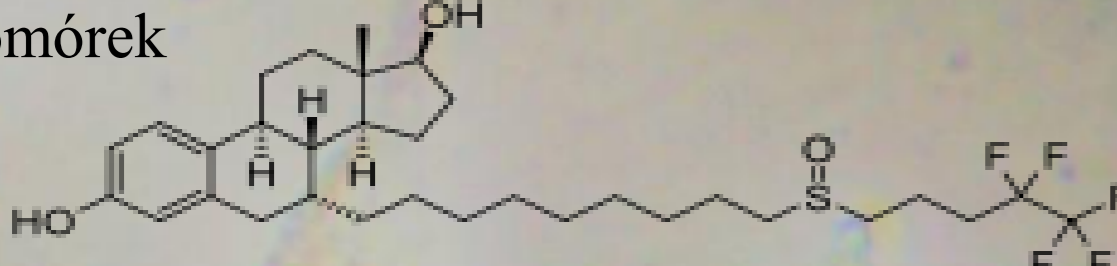
- stanowi podwójny inhibitor kinazy tyrozynowej receptorów naskórkowego czynnika wzrostu EGFR (ErbB1) i ErbB2 (HER2)
- odwracalnie wiąże się z cytoplazmatycznym miejscem wiązania ATP i blokuje fosforylację, a także aktywację receptora zapobiegając fosforylacji i późniejszej transdukcji sygnału kinazy białkowej
- skutkiem jest zmniejszony wzrost, przerzuty i angiogeneza, zwiększa się wrażliwość na sygnały apoptotyczne i niestabilność genetyczna



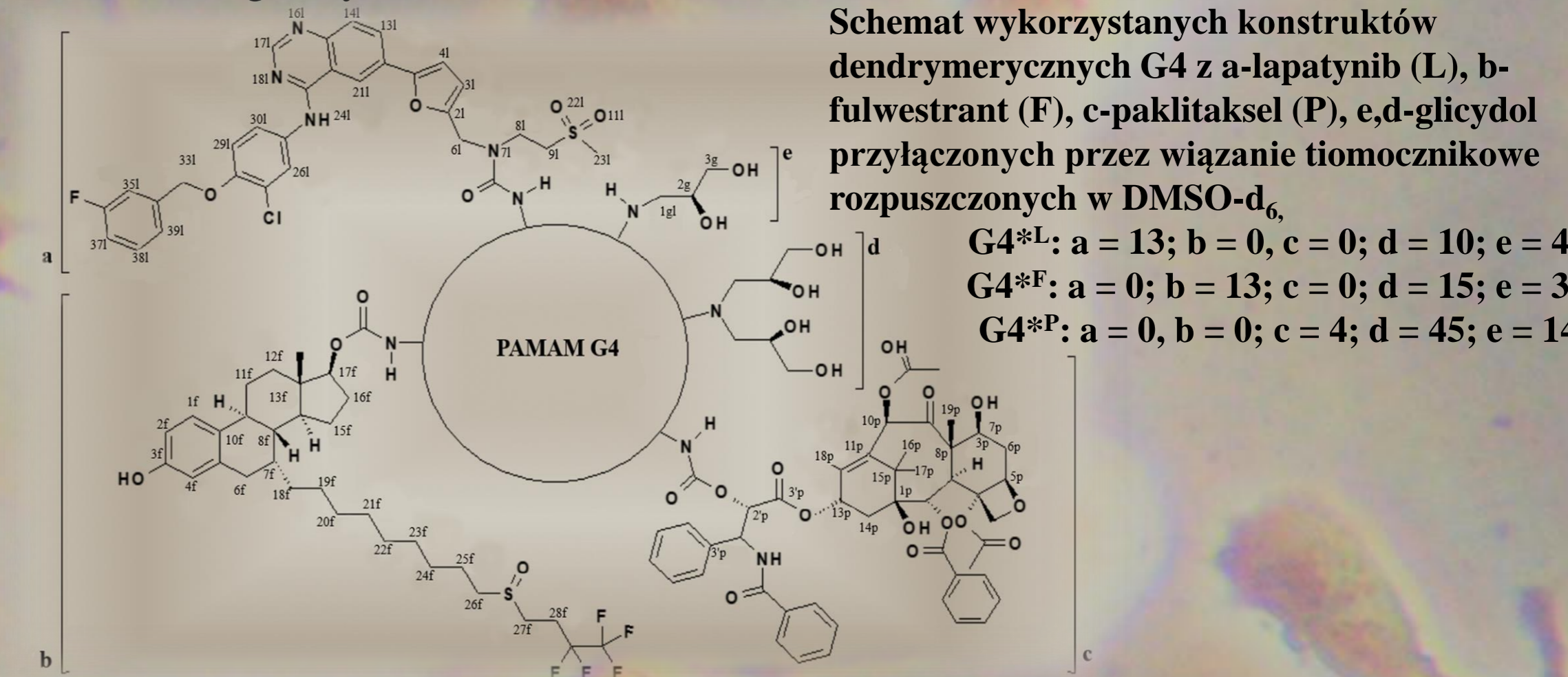
Rys. 4. Wzór strukturalny lapatynibu

Fulwestrant

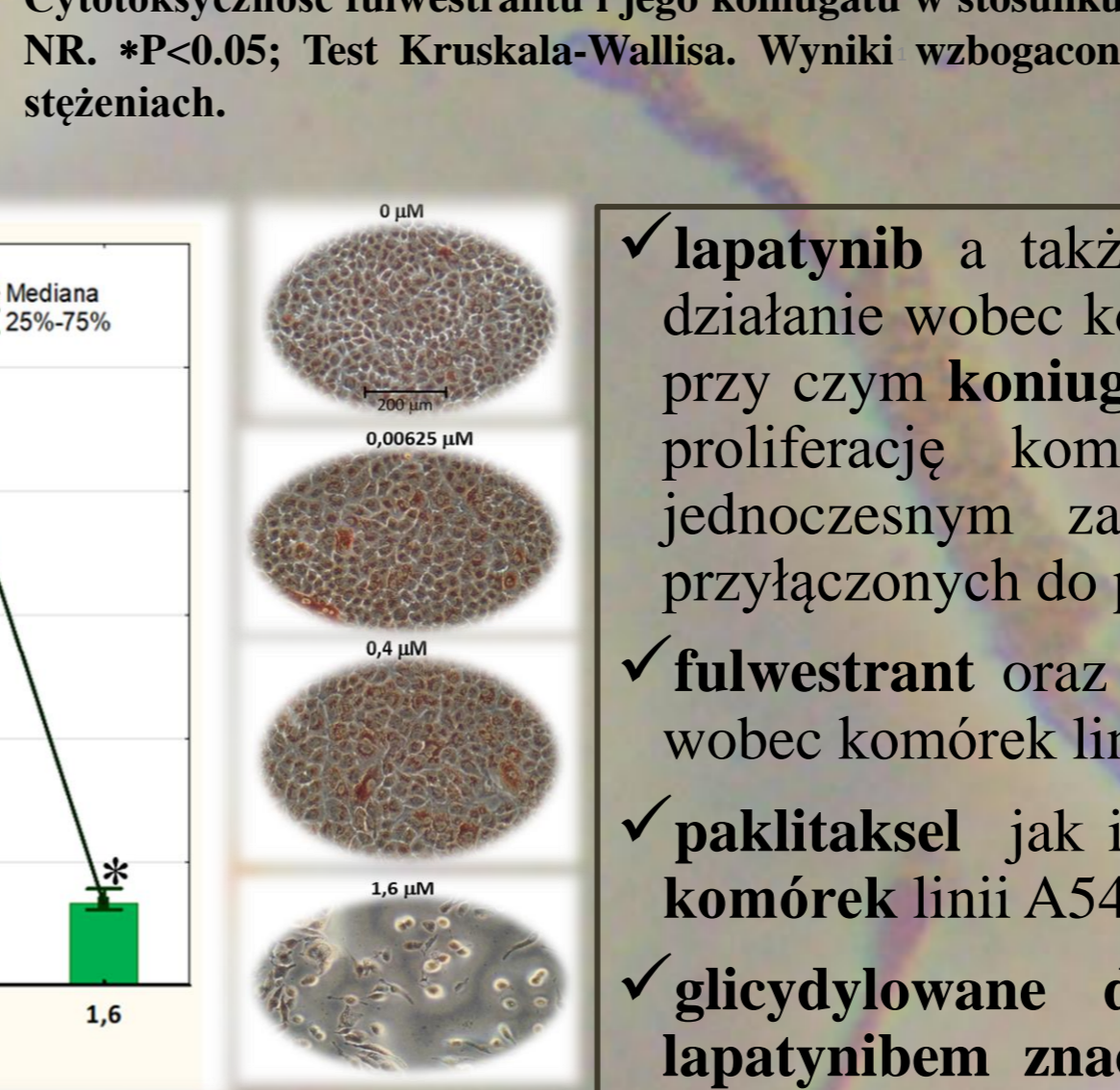
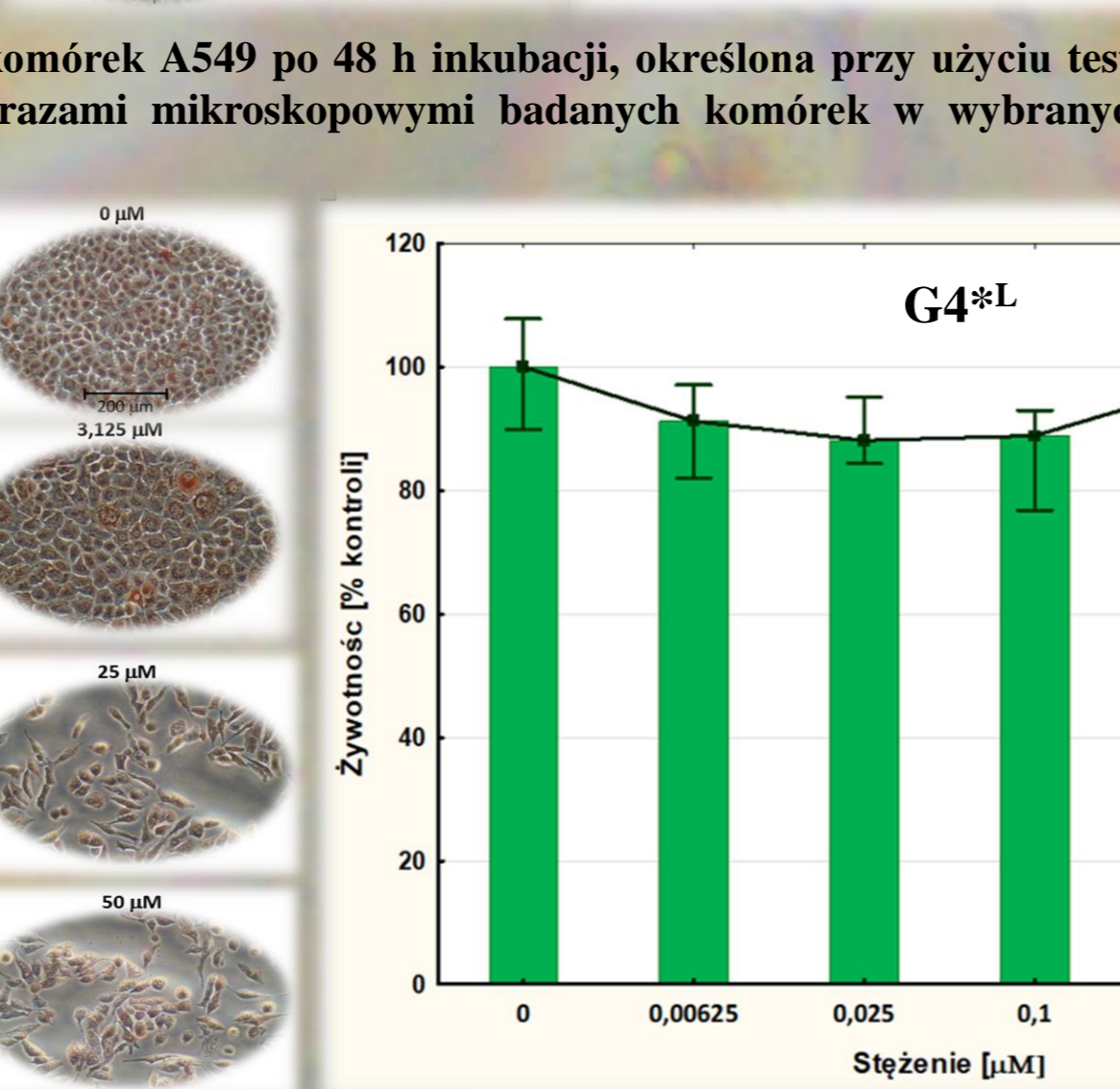
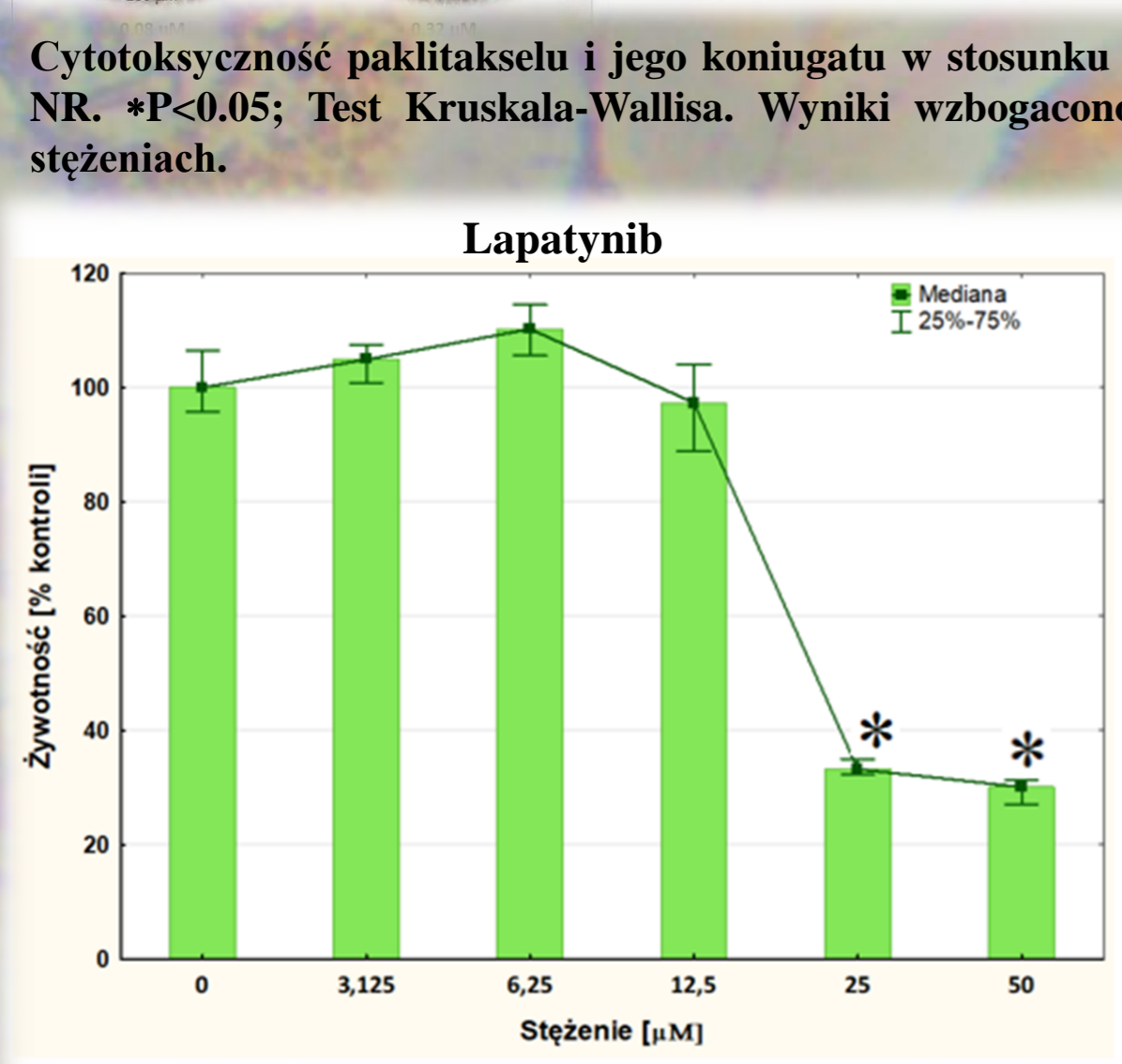
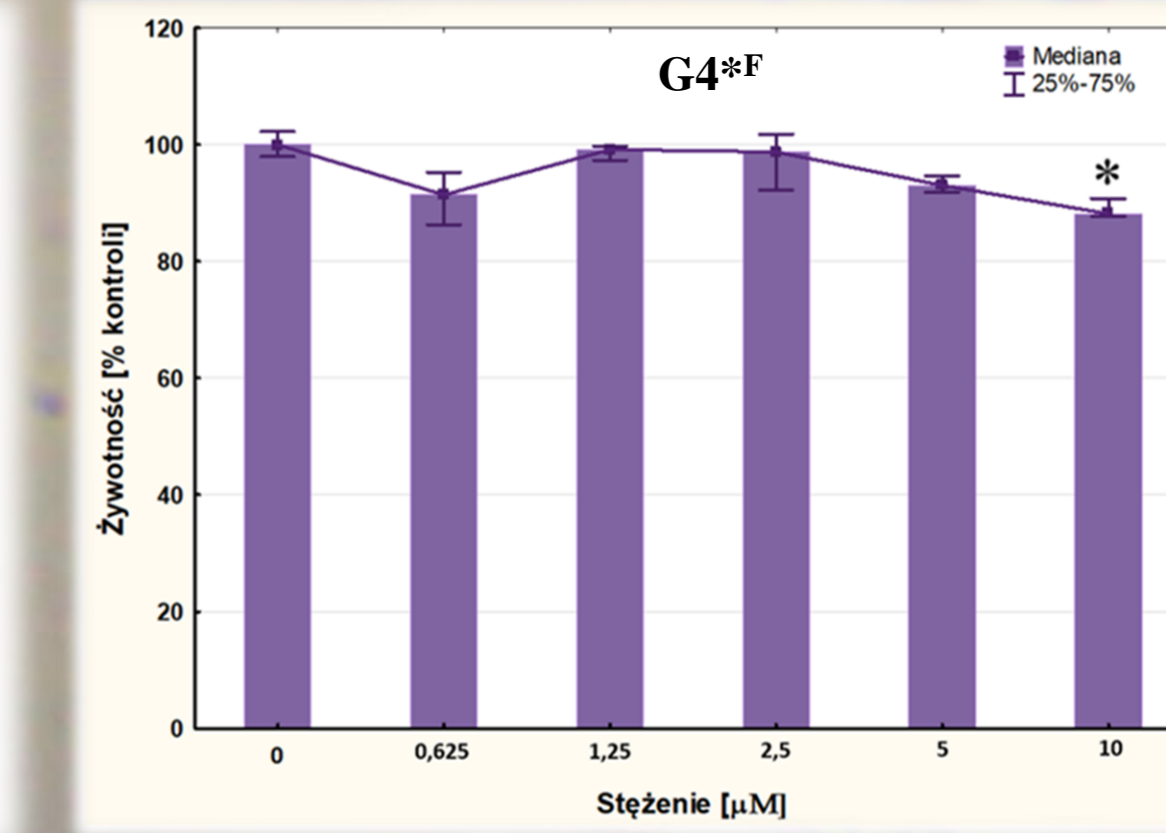
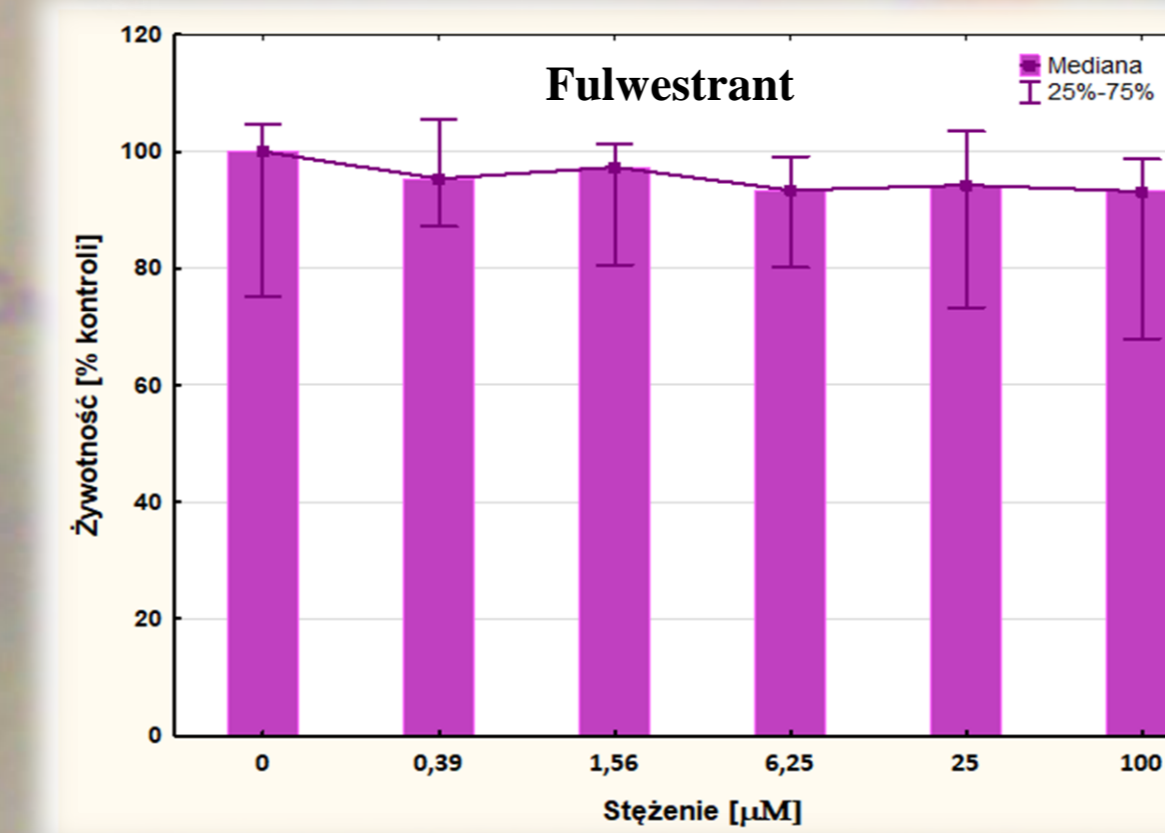
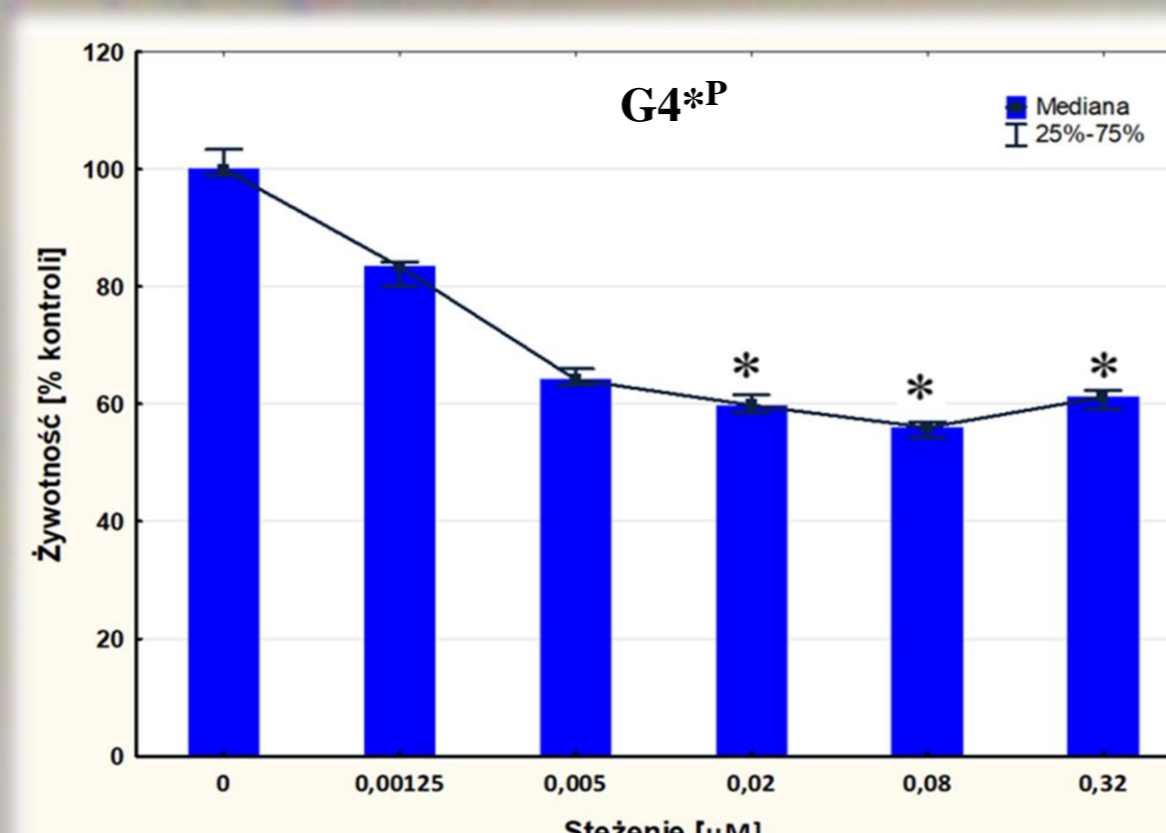
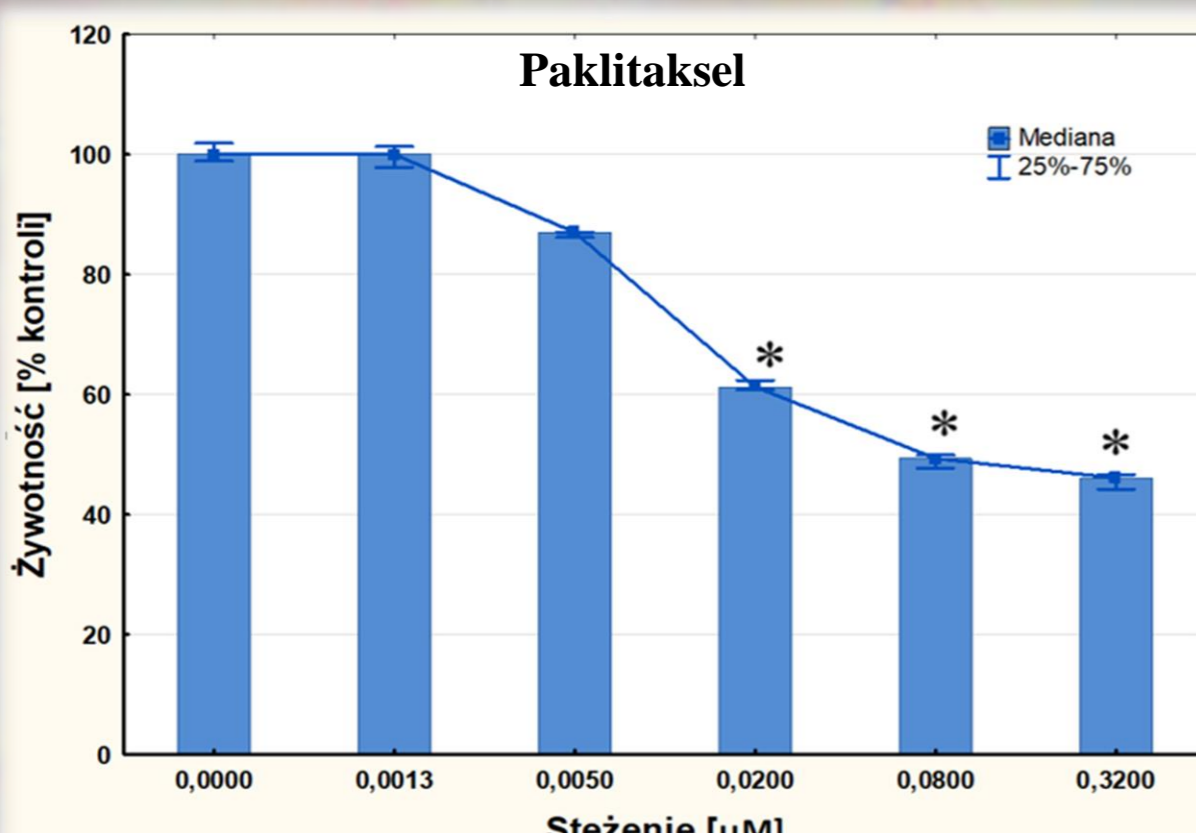
- lek stosowany w terapii hormonalnej
- wykazuje powinowactwo do receptora estrogenowego
- mechanizm działania opiera się na blokowaniu kompetycyjnie receptorów prowadząc do spadku ich ekspresji
- stosowany często w terapii hormonalnej raka piersi wykazującego przerzuty do płuca
- efektywność leczenia fulwestrantem zależy od ekspresji receptorów hormonalnych komórek



Rys. 3. Wzór strukturalny fulwestrantu



WYNIKI



! WNIOSKI !

- ✓ lapatynib a także jego koniugat G4^{*L} wykazały cytotoksyczne działanie wobec komórek niedrobnokomórkowego nowotworu płuca, przy czym koniugat okazał się dużo skuteczniejszy. Hamował on proliferację komórek w 15 razy niższym stężeniu, przy jednoczesnym zastosowaniu mniejszej liczby cząsteczek leku przyłączonych do powierzchni dendrymeru
- ✓ fulwestrant oraz G4^{*F} nie wykazały cytotoksycznego działania wobec komórek linii A549
- ✓ paklitaksel jak i jego koniugat efektywnie hamują proliferację komórek linii A549 w stężeniach od 0,02 μM,
- ✓ glicydylowane dendrymery PAMAM G4 z przyłączonym lapatynibem znacznie zwiększyły biodostępność i spotęgowały ich efekt cytotoksyczny, co wiązało się z najsilniejszym niszczeniem komórek linii A549



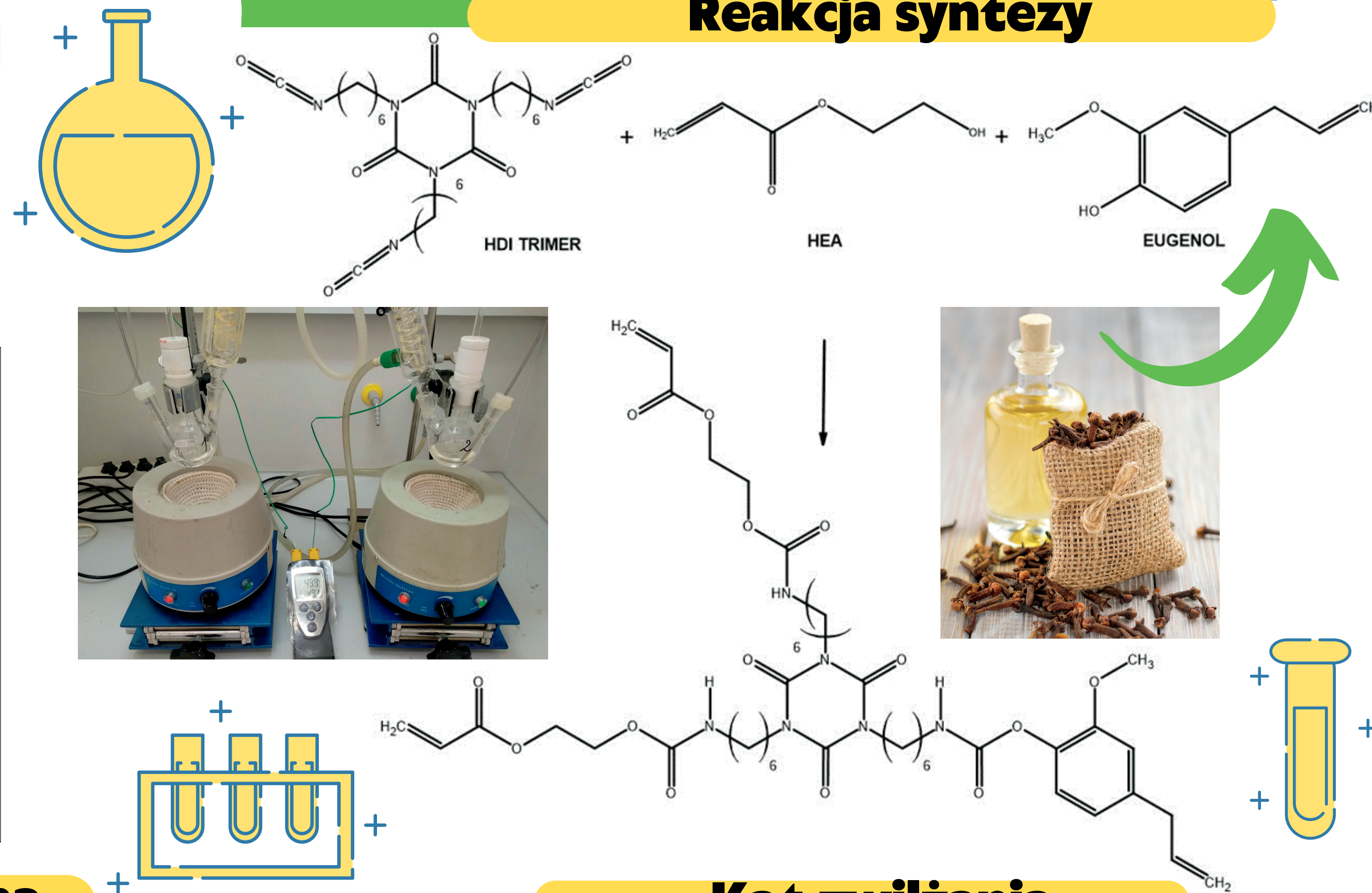
FOTOUTWARDZALNE POWŁOKI POLIURETANOWE MODYFIKOWANE EUGENOLEM

Celem pracy było opracowanie metody syntezy fotoutwardzalnych poliuretanów modyfikowanych eugenolem, uzyskanie utwardzonych powłok oraz zbadanie ich wybranych właściwości.

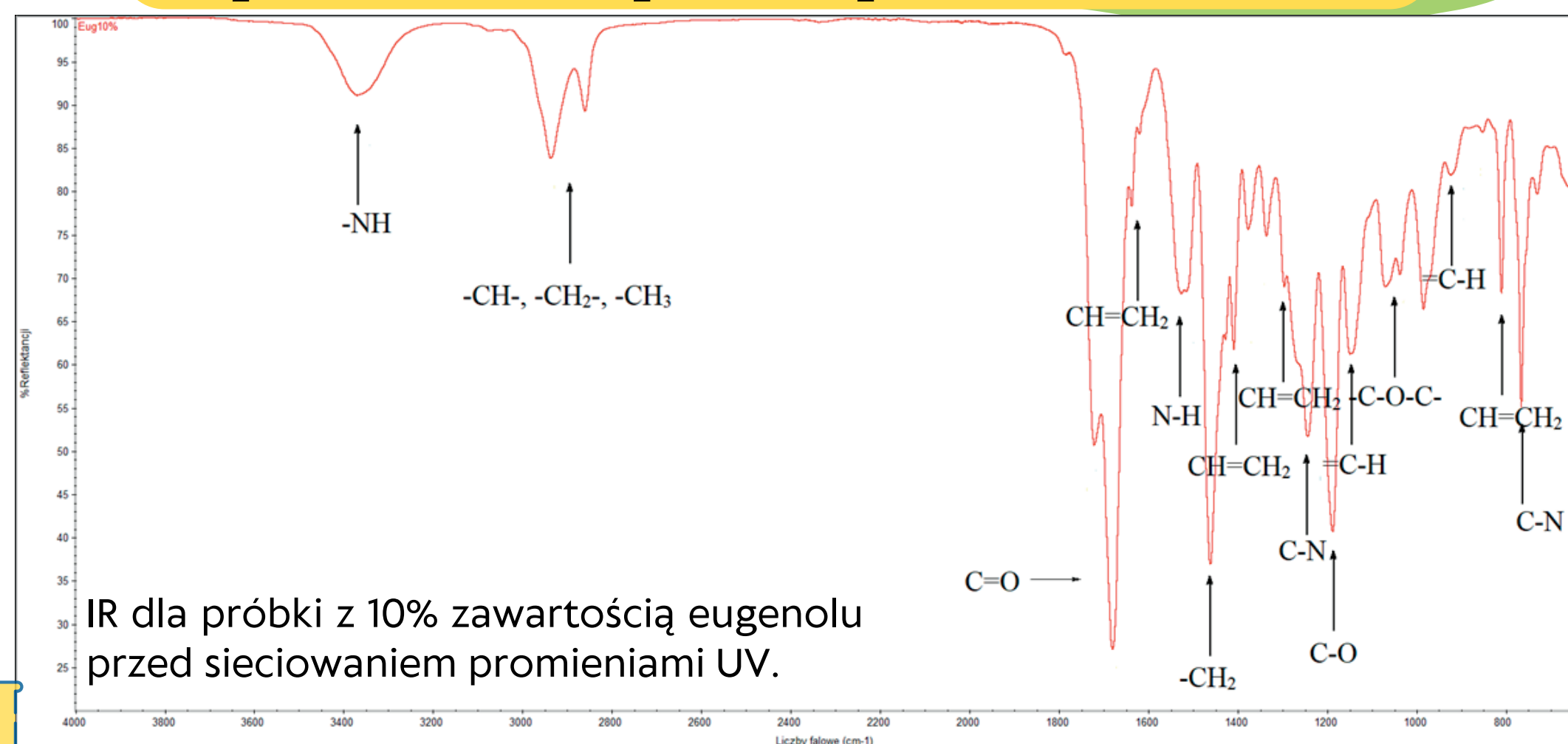
Fotoutwardzalne powłoki typu high-solid są proekologiczne dzięki dodatkowi reaktywnego rozpuszczalnika i zastosowaniu niskoenergetycznej technologii utwardzania promieniowaniem UV. Ta technologia umożliwia bezemisyjne utwardzanie, gdyż wszystkie stosowane preparaty mogą przekształcić się w stałą powłokę, eliminując emisję lotnych związków organicznych. Eugenol, naturalnie występujący w olejku goździkowym i innych olejkach eterycznych, posiada właściwości bakteriobójcze, co czyni go ekologiczną alternatywą dla sztucznych substancji chemicznych.

Katedra Polimerów i Biopolimerów
Kierunek studiów: Technologia chemiczna
Autor: inż. Aleksandra Łyko
Opiekun pracy: dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRZ

Reakcja syntezy

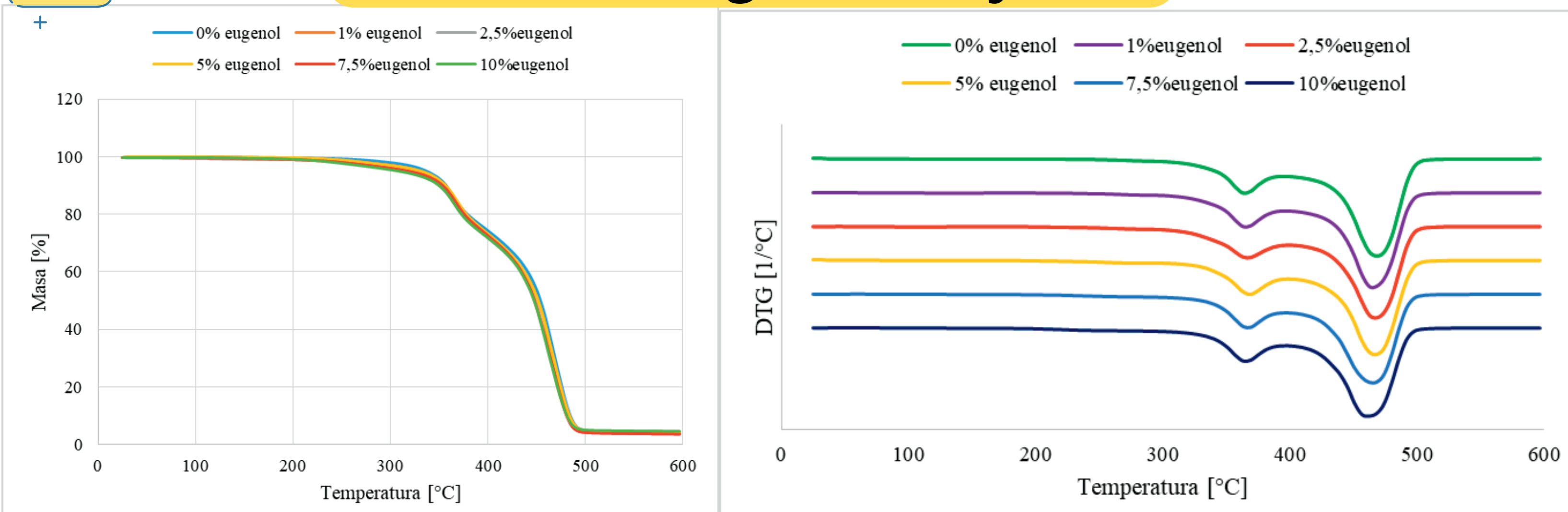


Spektroskopia w podczerwieni



IR dla próbki z 10% zawartością eugenolu przed sieciowaniem promieniami UV.

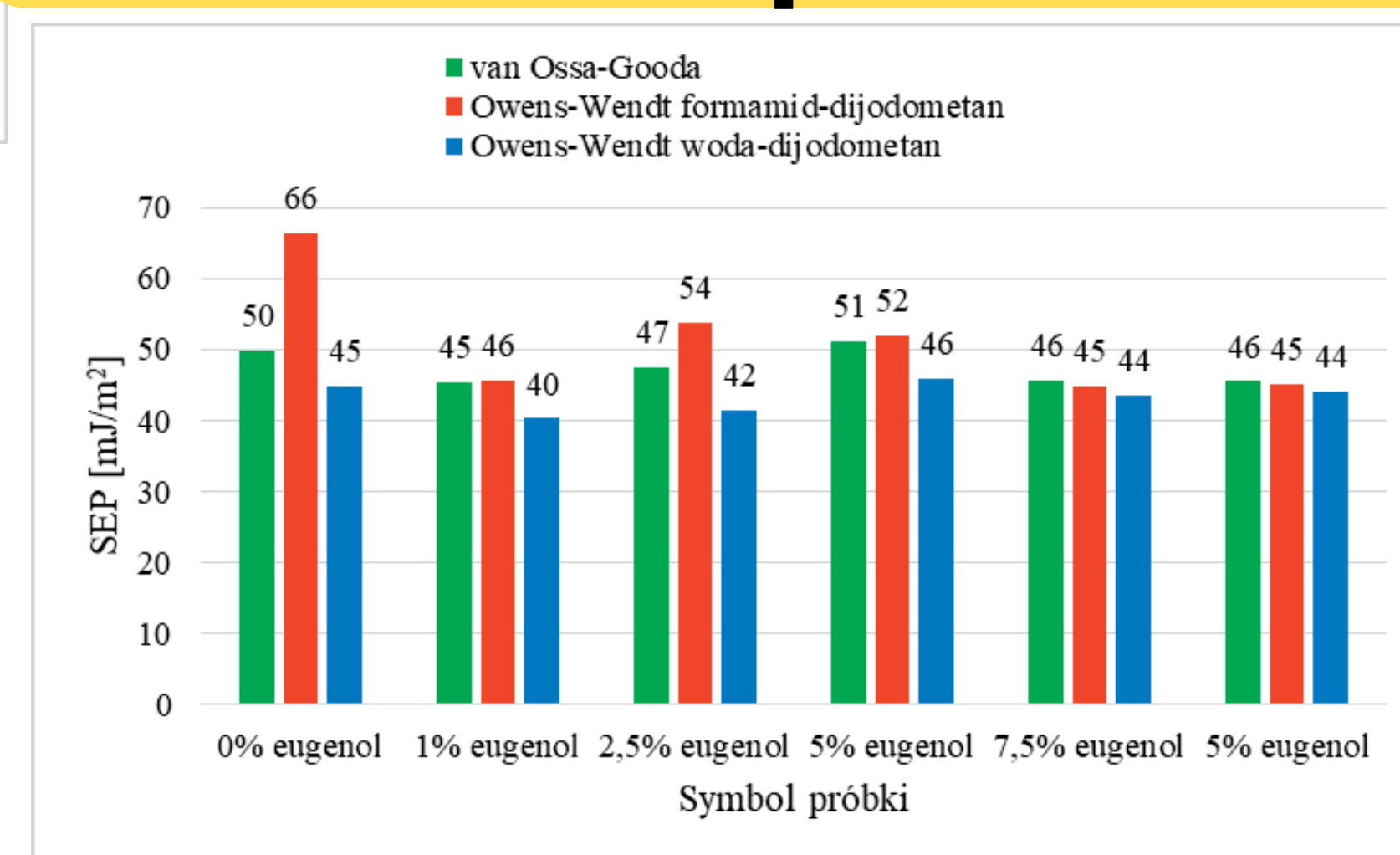
Analiza termogravimetryczna



Kąt zwilżania

Symbol próbki	Kąt zwilżania [°]		
	Woda	Formamid	Dijodometan
0% eugenol	56±2	18±2	53±2
1% eugenol	70±1	39±2	43±2
2,5% eugenol	63±2	24±1	49±2
5% eugenol	61±1	28±1	36±2
7,5% eugenol	74±1	49±1	32±1
10% eugenol	71±1	49±1	31±1

Swobodna energia powierzchniowa

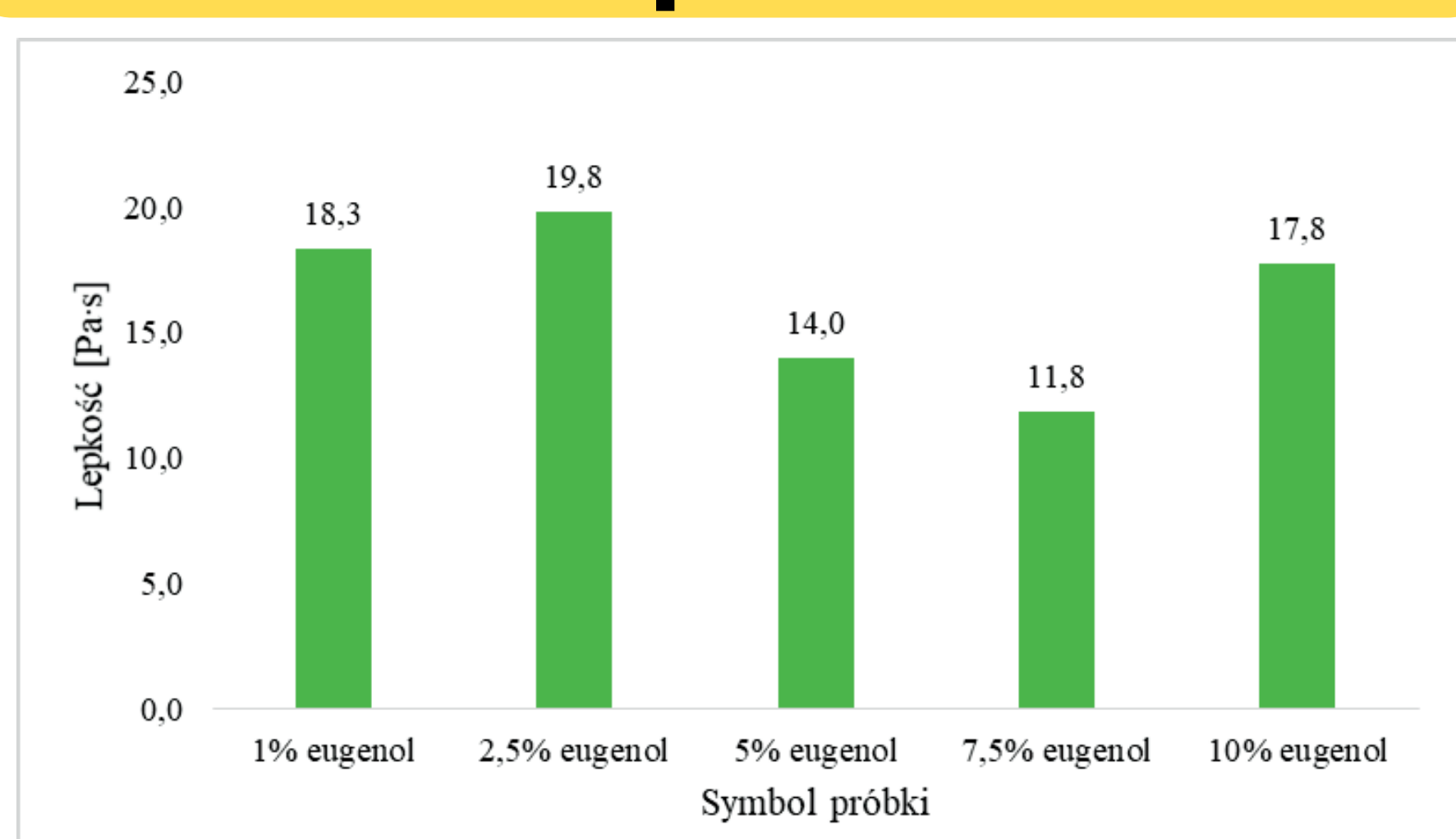


Symbol próbki	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	Etap I		Etap II		Masa końcowa
			T _{max1} [°C]	Δm ₁ [%wag]	T _{max2} [°C]	Δm ₂ [%wag]	
0% eugenol	337	357	347	23,8	435	71,8	4,4
1% eugenol	329	354	339	26,2	489	69,2	4,6
2,5% eugenol	322	350	344	27,6	494	67,5	4,9
5% eugenol	331	356	328	27,0	435	68,5	4,5
7,5% eugenol	317	353	348	26,5	485	70,0	3,5
10% eugenol	308	350	343	27,3	483	67,8	5,0

Lampa UV



Lepkość



Badania aplikacyjne powłok

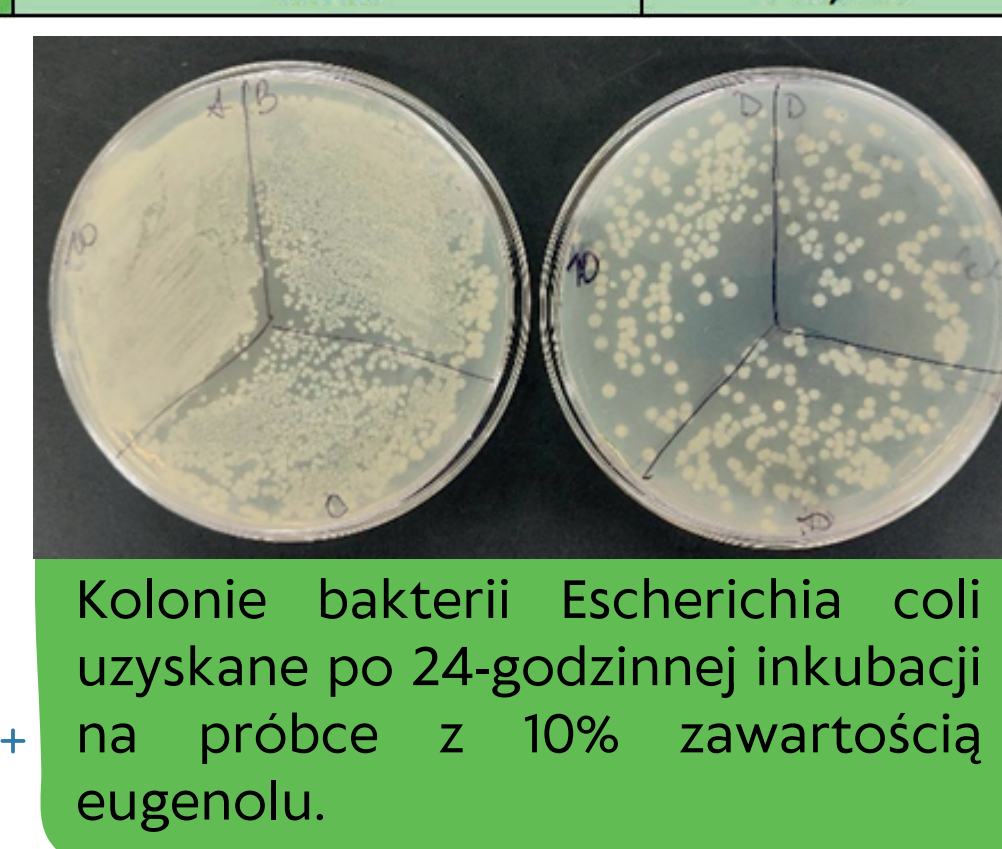
Połysk	[GU]	20°	1% eugenol	2,5% eugenol	5% eugenol	7,5% eugenol	10% eugenol
		60°	194	120	180	174	149
85°	173	133	167	161	144	136	
Twardość względna Koeniga	[-]	114	94	113	114	112	98
Ścieralność	g	0,600	0,624	0,618	0,635	0,629	0,635
Udarność	cm	0,0066	0,0101	0,0155	0,0109	0,0093	0,0047
		5	30	5	15	10	10

Podsumowanie

Opracowano metodę syntezy poli(uretano-akrylanów) modyfikowanych eugenolem, które zdolne są do sieciowania pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV). Poli(uretano-akrylany) otrzymano w syntezie trimeru diizocyjanianu heksametylenu, akrylanu 2-hydroksyetylu oraz eugenolu, a ich strukturę potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz spektroskopii NMR. Wraz ze zwiększeniem udziału eugenolu w próbce zaobserwowano zmniejszenie termoodporności i spadek połysku. Zwiększeniu uległy natomiast hydrofobowość i twardość. Próbkę wykazywały również zdolność redukcji bakterii Staphylococcus aureus oraz Escherichia coli.

Odporność na bakterie

Rodzaj kolonii bakterii	Zawartość eugenolu	% redukcji
Escherichia coli	0%	38,07
Escherichia coli	10%	40,72
Staphylococcus aureus	10%	73,20



Kolonie bakterii Escherichia coli uzyskane po 24-godzinnej inkubacji na próbce z 10% zawartością eugenolu.

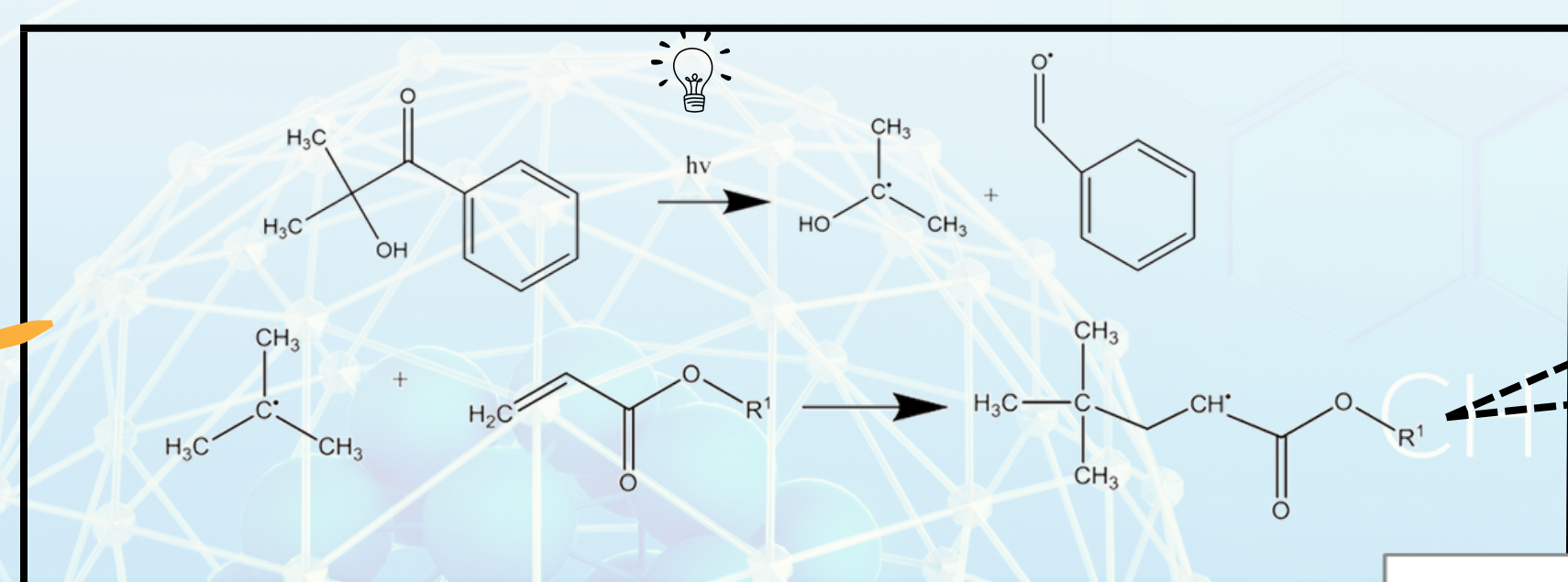
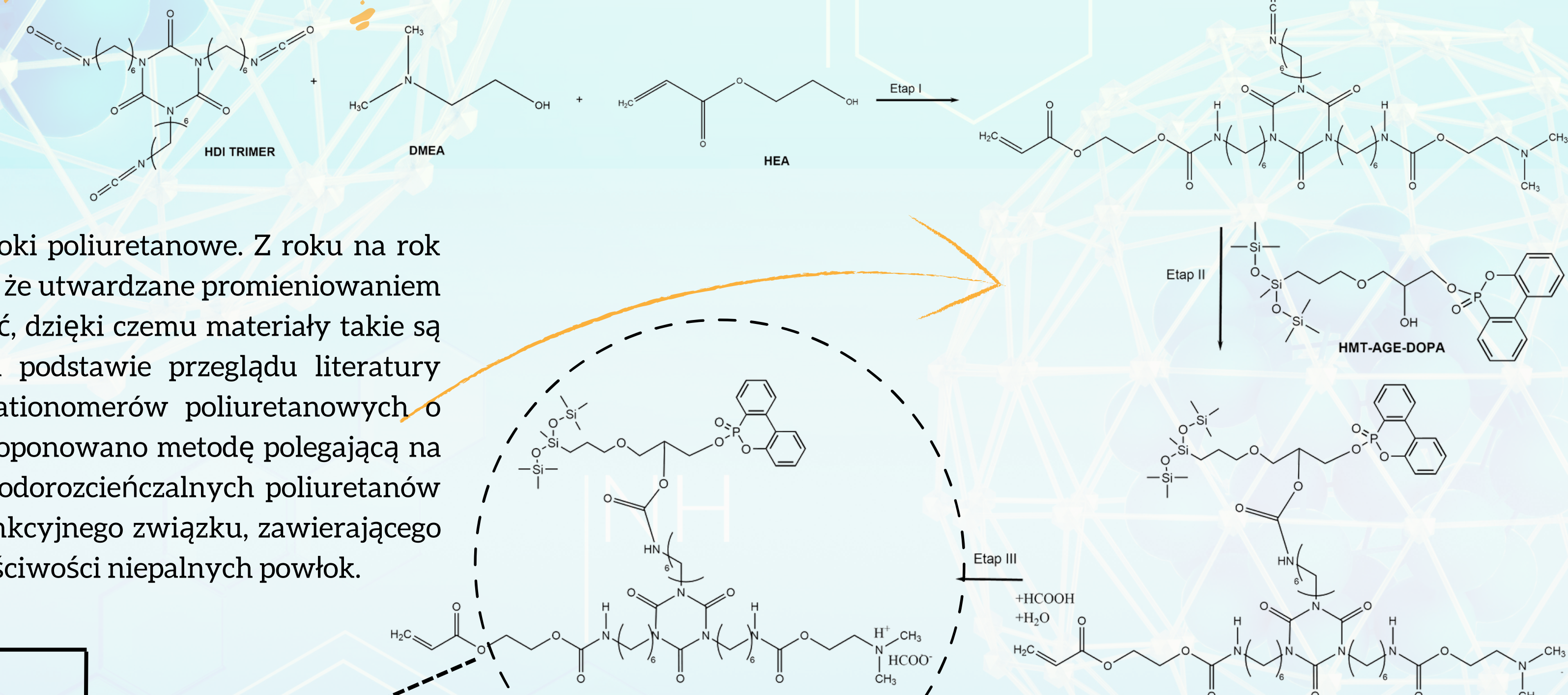


Kolonie bakterii Staphylococcus aureus uzyskane po 24-godzinnej inkubacji na próbce z 10% zawartością eugenolu.

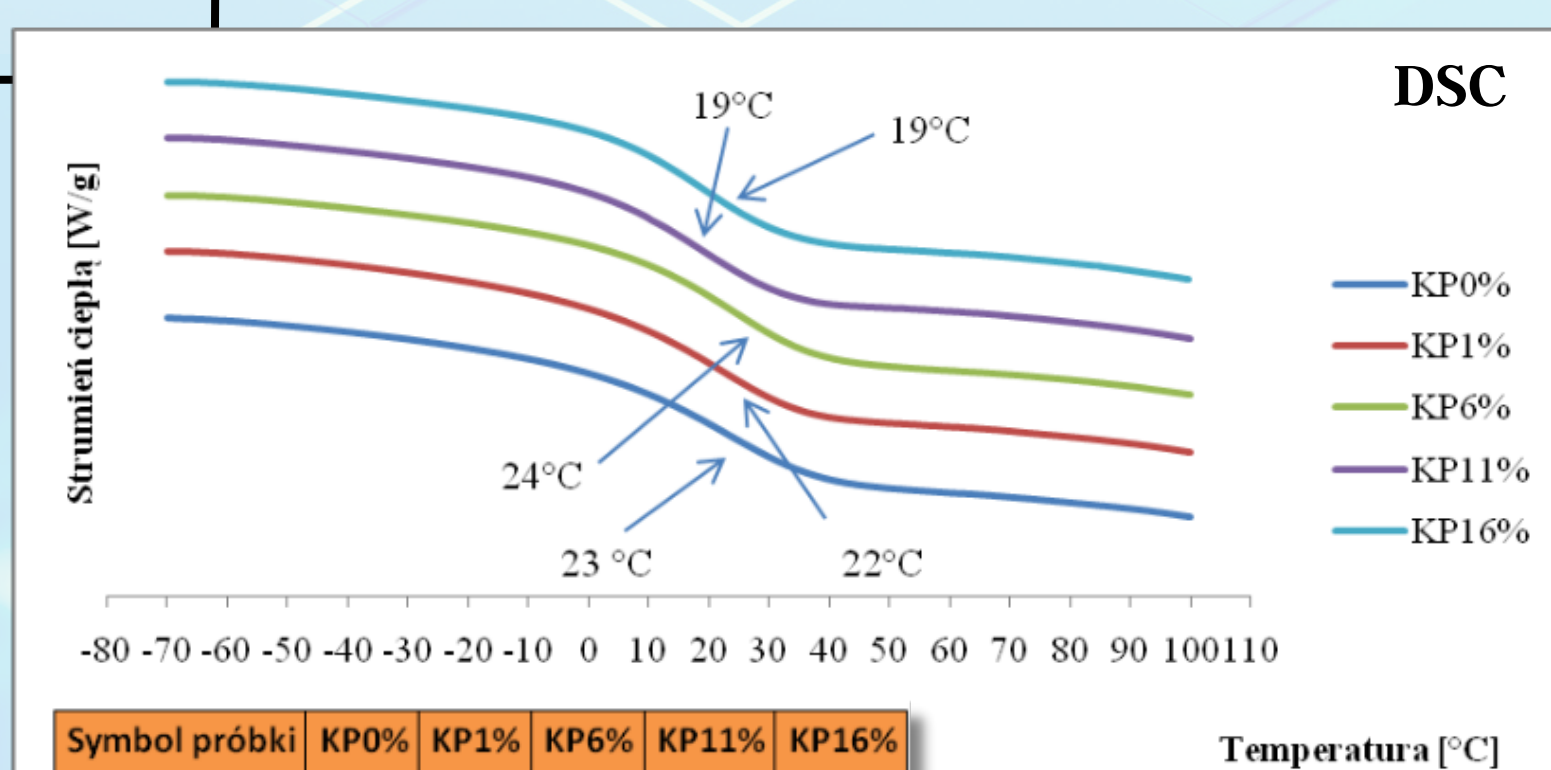


Wprowadzenie

Na przestrzeni lat, wraz z rozwojem technologii oraz świadomości ekologicznej, wprowadzono szereg przepisów regulujących emisję lotnych rozpuszczalników organicznych (LZO). W odpowiedzi na tą sytuację opracowano materiały bazujące na wodzie jako rozpuszczalniku. W ten sposób do przemysłu wprowadzone zostały m. in. wodorocieńczalne powłoki poliuretanowe. Z roku na rok wymagania stawiane WPU stawały się coraz większe. Wykazano, że utwardzane promieniowaniem UV powłoki na bazie wody łączą w sobie elastyczność i twardość, dzięki czemu materiały takie są dosyć odporne, zarówno na wstrząsy, jak i zarysowania. Na podstawie przeglądu literatury zauważono brak doniesień dotyczących fotoutwardzalnych kationomerów poliuretanowych o zmniejszonej palności. W związku z tym w niniejszej pracy zaproponowano metodę polegającą na wykorzystaniu promieniowania UV do sieciowania powłok z wodorocieńczalnych poliuretanów oraz zastosowaniu do ich modyfikacji nowego monohydroksyfunkcyjnego związku, zawierającego w swojej budowie atomy krzemu i fosforu w celu polepszenia właściwości niepalnych powłok.

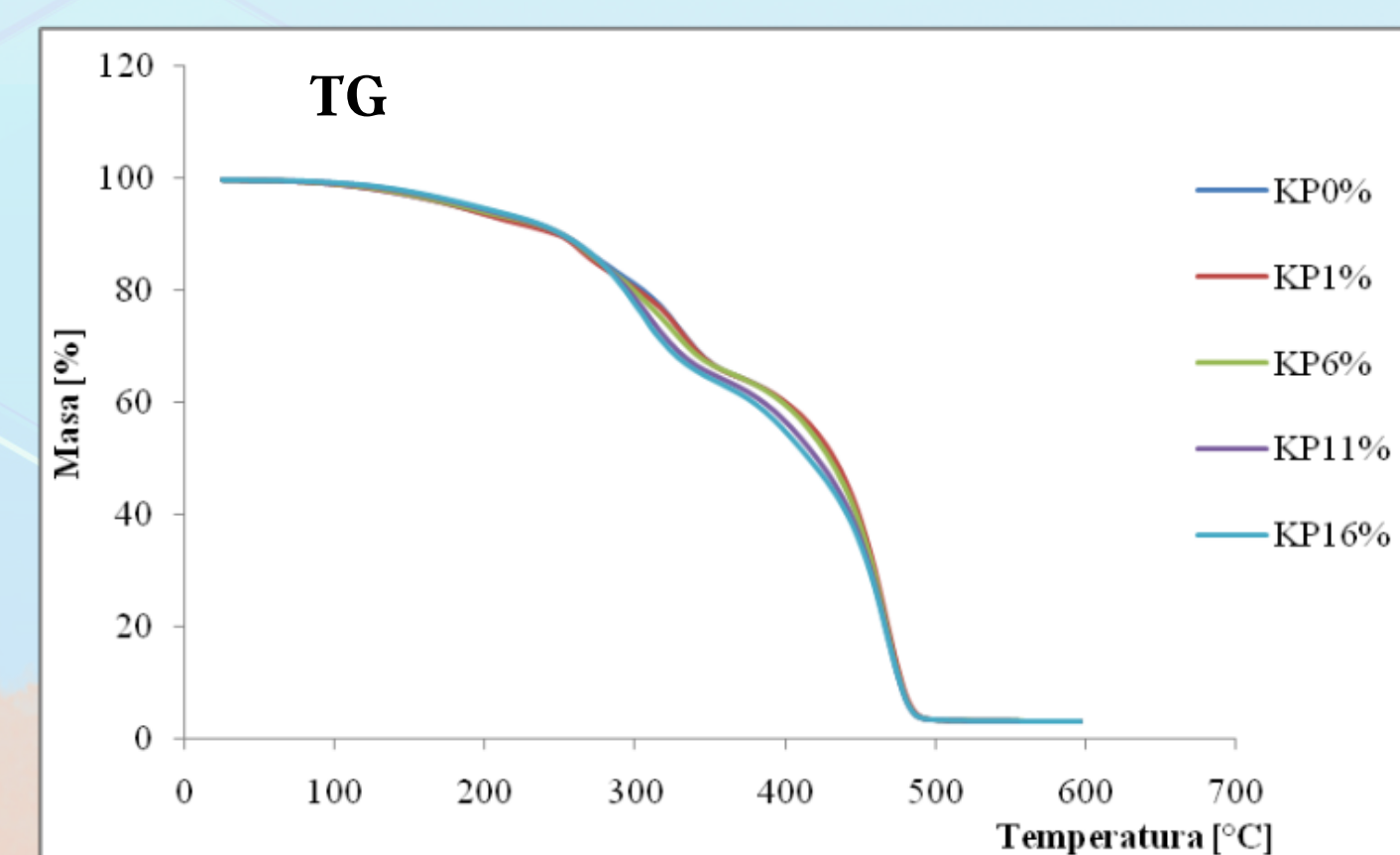


DSC, DMA, TG, PALNOŚĆ

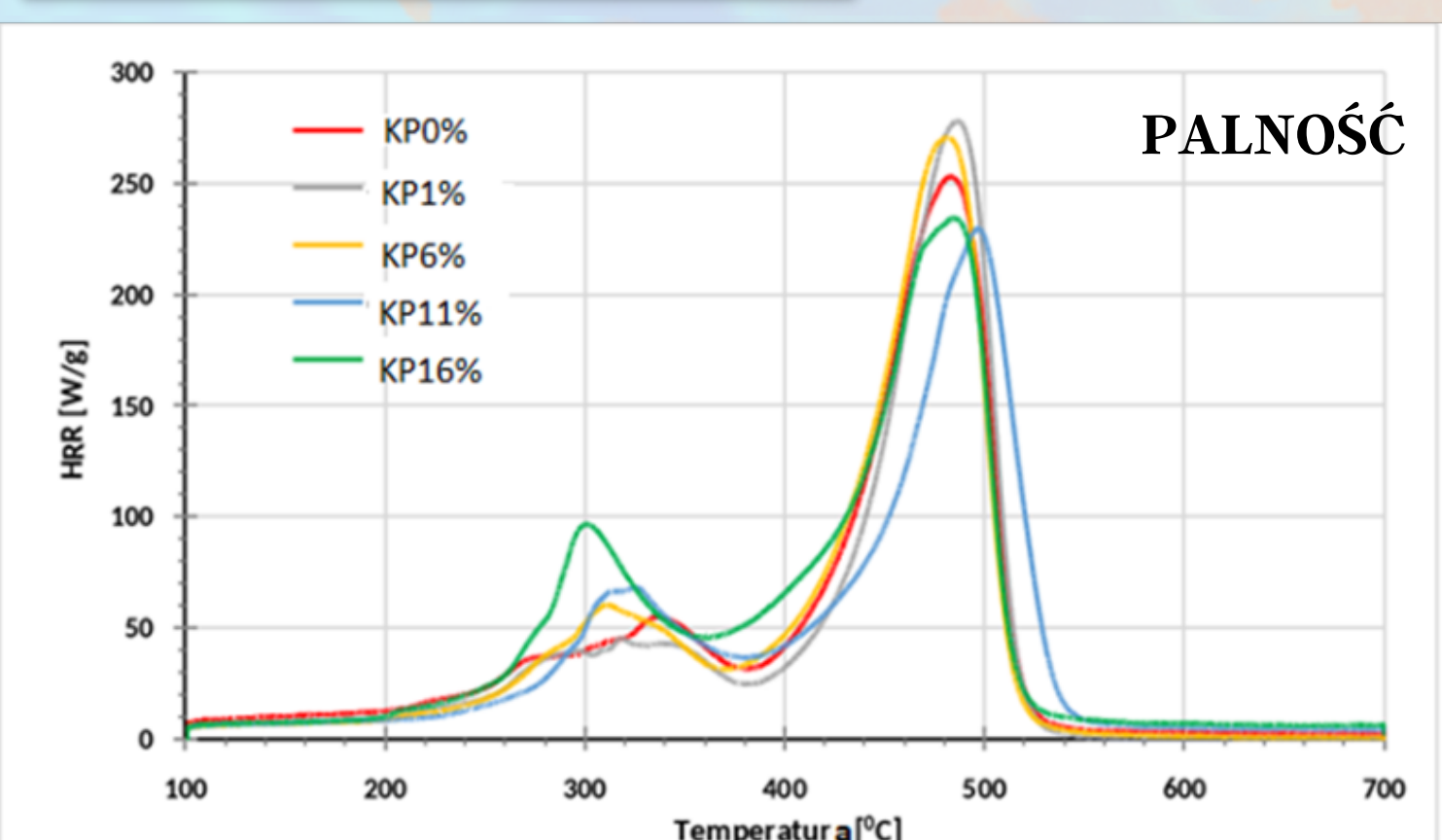


Symbol próbki	KP0%	KP1%	KP6%	KP11%	KP16%
T _g [°C]	18	16	13	10	14
T _{g,tan δ} [°C]	40	35	38	33	34

DMA

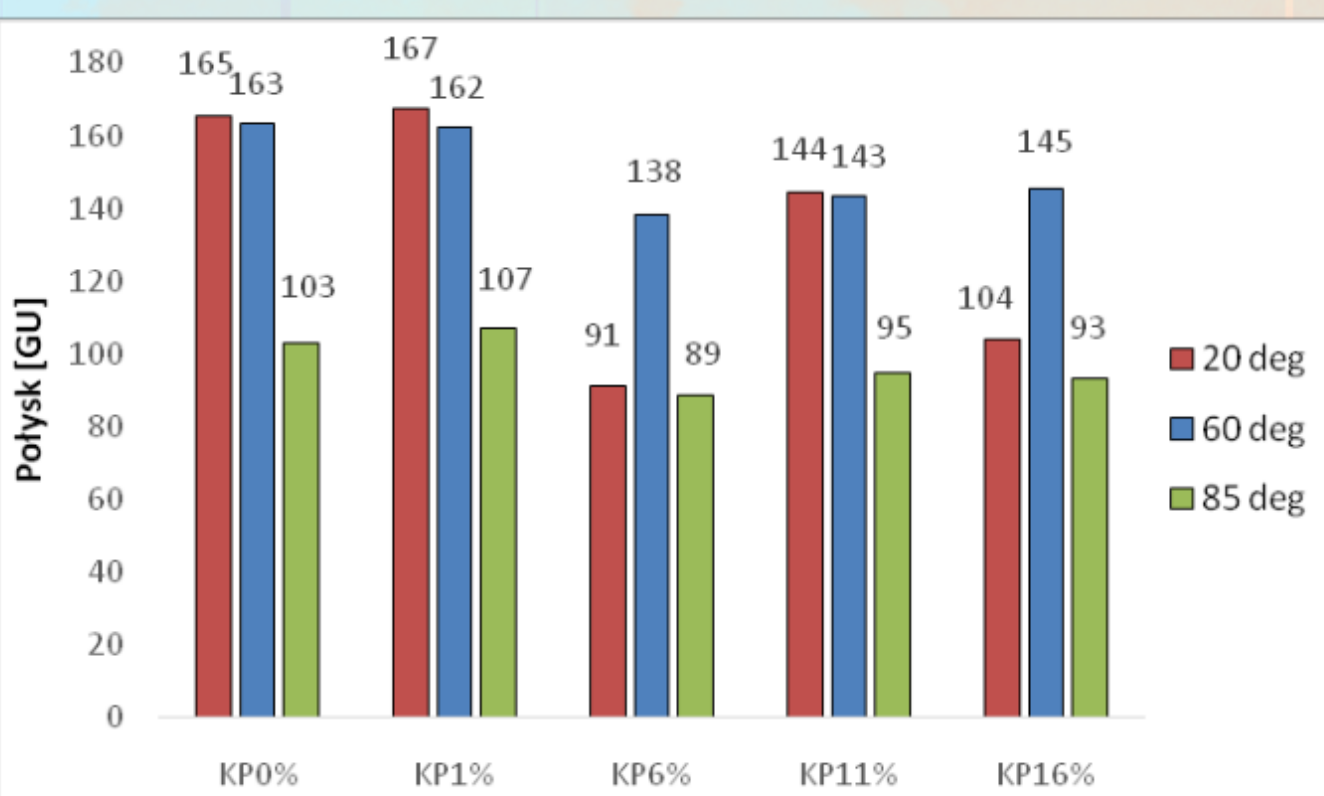


Symbol próbki	KP0%	KP1%	KP6%	KP11%	KP16%	
T _{5%} [°C]	179	178	181	187	191	
Etap I	T _{max1} [°C]	195	194	185	193	-
	Δm ₁ [% wag]	7,7	7,9	6,8	6,7	6,3
Etap II	T _{max2} [°C]	260	262	267	-	-
	Δm ₂ [% wag]	9,8	10	8	-	-
Etap III	T _{max3} [°C]	329	331	324	309	305
	Δm ₃ [% wag]	17,8	17,2	20	28,8	30
Etap IV	T _{max4} [°C]	466	467	467	467	468
	Δm ₄ [% wag]	61,2	61,7	61,7	61,2	60,5
Masa końcowa	Δm [% wag]	3,5	3,2	3,5	3,3	3,2



próbka	T _{max1} [°C]	HRR _{max1} [W/g]	T _{max2} [°C]	HRR _{max2} [W/g]	THR [kJ/g]	ηc [J/gK]
KP0%	337	55,25	483	253,29	24	295
KP1%	318	45,67	486	278,31	16,8	312
KP6%	310	60,69	481	270,82	16	287
KP11%	315	68,55	496	230,01	13,4	253
KP16%	301	97,02	485	234,82	13,8	268

BADANIA APLIKACYJNE

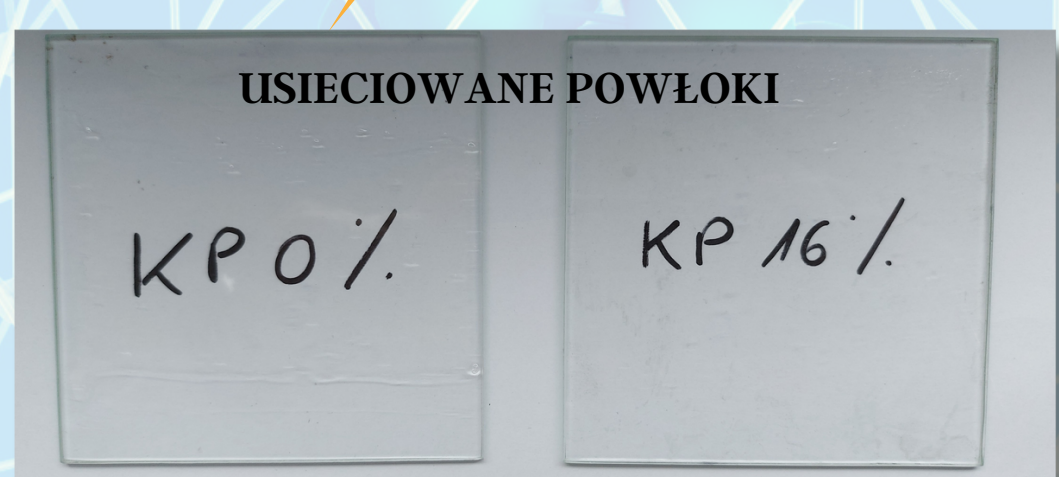
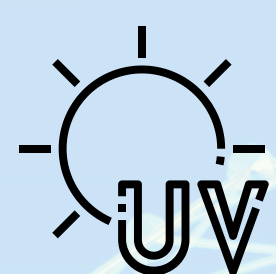


Próbka	izopropanol	NaOH 5%	olej napędowy	H ₂ SO ₄ 10%	etanol	biodiesel
KP0%	+	++	-	++	-	-
KP1%	+	++	-	++	-	-
KP6%	+	++	-	++	-	-
KP11%	+	++	-	++	-	-
KP16%	+	++	-	++	-	-

gdzie:
- brak widocznych zmian,
+ zauważalne lekkie, niezmywalne plamy,
++ zauważalne wyraźne, niezmywalne plamy.

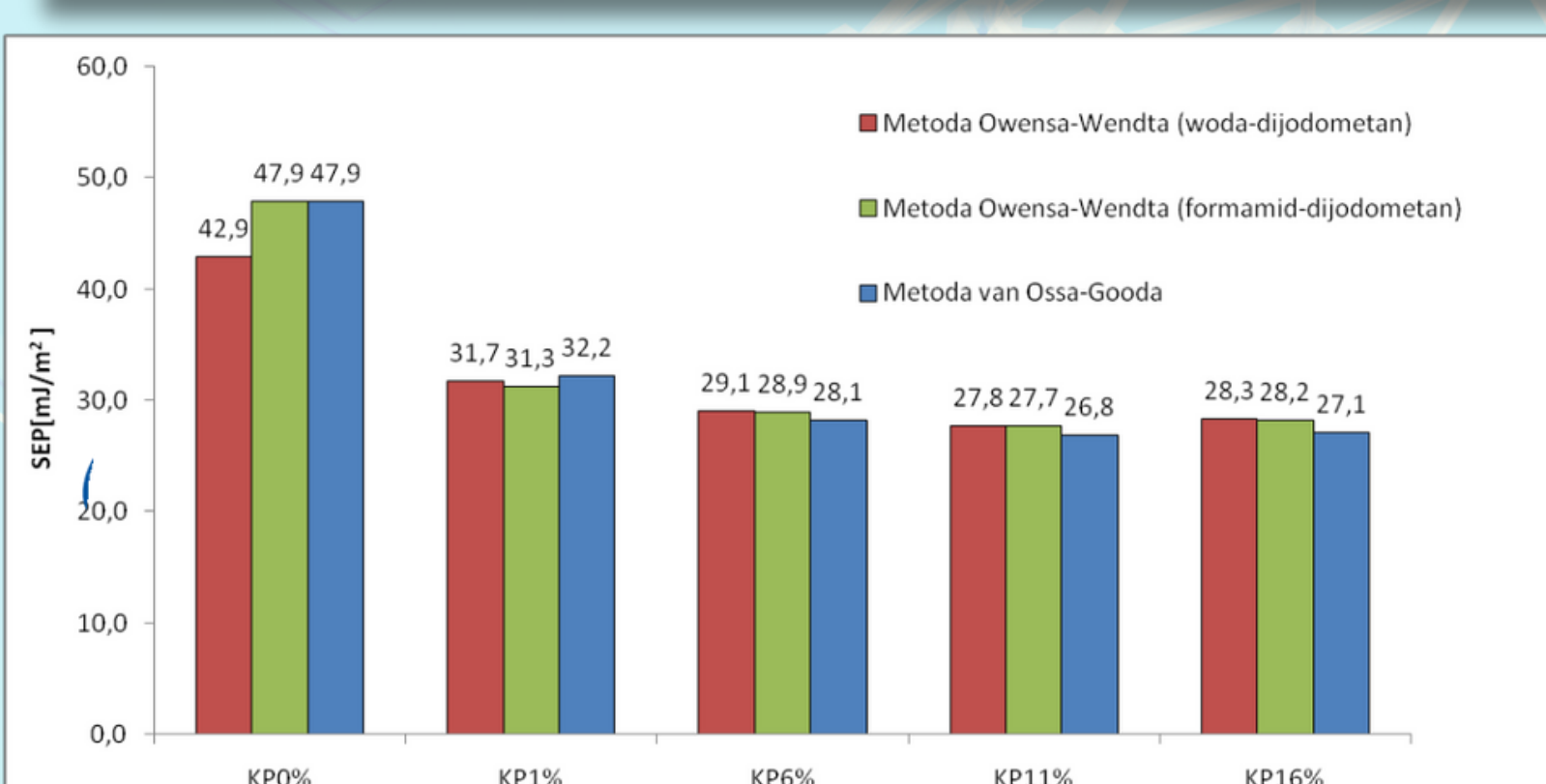
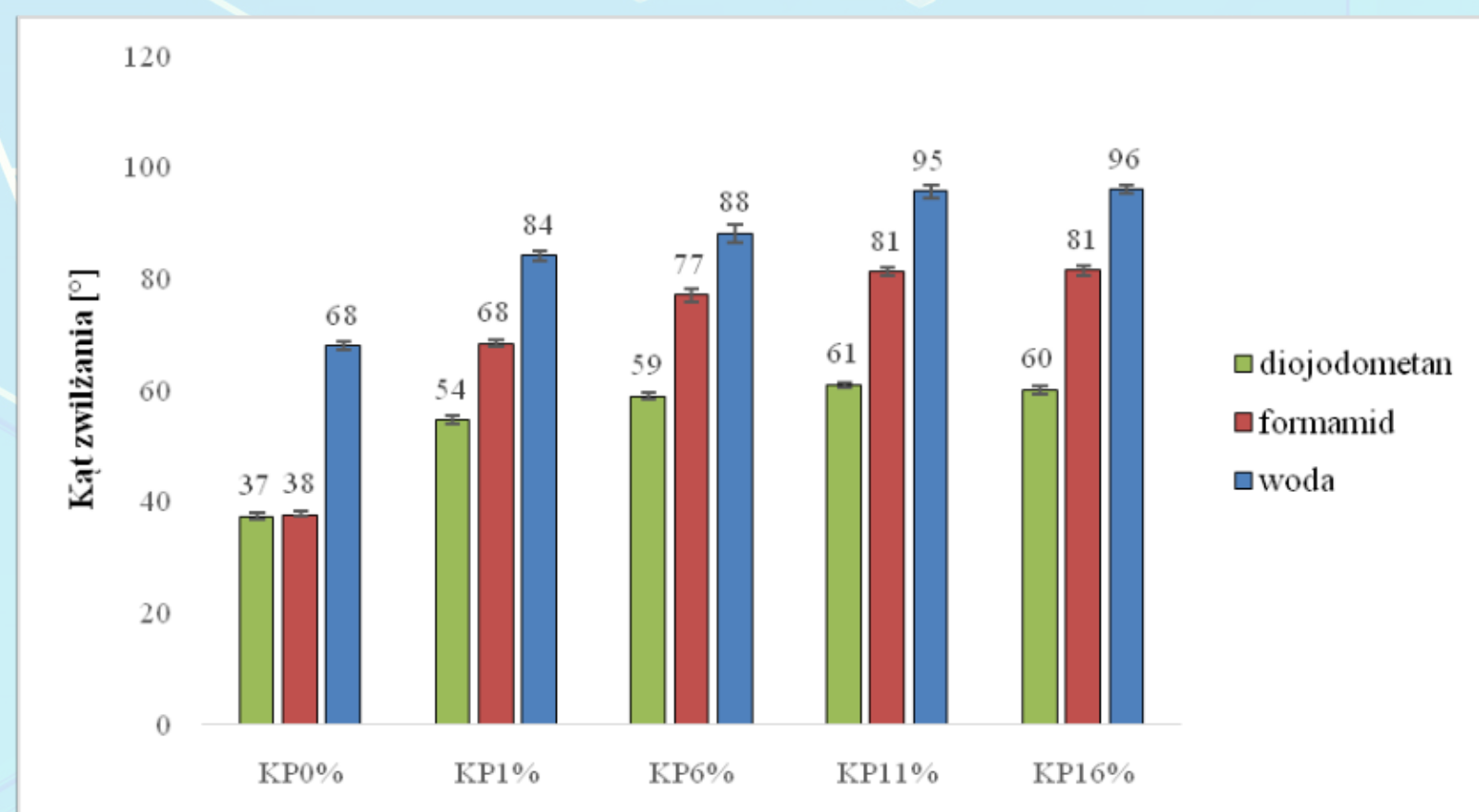
Symbol próbki	KP0%	KP1%	KP6%	KP11%	KP16%	
Twardość	-	0,47±0,01	0,43±0,02	0,45±0,04	0,38±0,09	0,41±0,03
Udarność	-	25	30	30	30	30
Adhezja	-	0	0	0	0	0
Ścieralność	-	0,0048	0,0044	0,0059	0,0018	0,0003

USIECIOWANIE POWŁOK



Wyniki badań

KĄT ZWILŻANIA I SEP



Podsumowanie

- Otrzymane dyspersje charakteryzują się ok. 30% zawartością suchej masy. Dodatkowo wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora wykazują spadek lepkości w przedziale 70-44,5 mPa*s oraz wielkością cząstek w zakresie 142,7- 44,17 nm w próbkach.
- Temperatura zeszklenia uzyskanych powłok mieści się w przedziale 19-23°C (DCS) oraz 10-18°C (DMA). Wraz ze wzrostem modyfikatora T_g próbek ulega zmniejszeniu na skutek zmniejszenia się stopnia usieciowania powłok.
- Analiza termogravimetryczna wykazała złożony, co najmniej dwuetapowy mechanizm dekompozycji próbek, przy czym odporność termiczna usieciowanych kationomerów rosła wraz z zawartością modyfikatora.
- Za pomocą badania mikrokalymetrii PCFC potwierdzono znaczny spadek palności powłok, o czym świadczy wartość THR, która obniżyła się o 1/3 już przy niewielkiej 1% modyfikacji.
- Wyniki badania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej wykazały hydrofobowy charakter badanych powłok, wyrażający się wartościami SEP w przedziale 26,8-32,22 mJ/m². Wzrost zawartości modyfikatora w próbce spowodował wyraźne obniżenie swobodnej energii powierzchniowej, co jest prawdopodobnie następstwem migracji hydrofobowego łańcucha siloksanu ku powierzchni.
- Badania aplikacyjne wykazały, że powłoki nie są odporne na działanie 5% roztworu NaOH, co jest związane z kwasowym charakterem kationomeru. Powłoki wykazują wysoki połysk, przekraczający 70 GU. Zwiększenie udziału modyfikatora w próbce powoduje zmniejszenie połysku i twardości. Zwiększeniu ulegała odporność na ścieranie, natomiast niska udarność (<30cm) i bardzo wysoka adhezja do powierzchni aluminiowej (klasa 0) nie ulega znaczącym zmianom.

inż. Anna Nieczaj
Kierunek: Biotechnologia
Promotor: dr hab. Joanna Nizioł, prof. PRz

Identyfikacja i lokalizacja związków małowymagających w aloesie z wykorzystaniem spektrometrii mas

Wprowadzenie

Aloes od zawsze kojarzony jest z właściwościami leczniczymi. Wiele badań wskazuje na jego aktywność przeciwnowotworową, przeciwbakteryjną i przeciwzapalną, przeciwwirusową, przeciwbakteryjną i przeciwutleniającą. Roślina zawiera od kilkuset do nawet kilku tysięcy małowymagających związków chemicznych, które mogą mieć różne właściwości biologiczne i farmakologiczne [1]. Celem naszych badań była identyfikacja związków małowymagających w ekstrakcie aloesu wykonana za pomocą ultrawysokosprawnej chromatografii cieczowej (UHPLC) sprzężonej z ultrawysokorozdzielczą spektrometrią mas (UHRMS) z jonizacją typu elektrosprej (ESI) oraz analizatorem kwadropolowym (Q) i czasu przelotu (ToF). Celem była również lokalizacja powierzchniowa metabolitów w przekroju poprzecznym liścia aloesu metodą obrazowania spektrometrią mas (MSI) z laserową desorpcją/ionizacją wspomaganą nanocząstkami srebra monoizotopowego (¹⁰⁹AgNPs LDI MSI). Zaletą tej metody jest przede wszystkim to, że nie wymaga użycia tradycyjnej matrycy MALDI, która obniża czułość. Metody takie jak LC-MS wymagają ekstrakcji interesujących analitów z homogenatów tkankowych, przez co traci się ważne informacje dotyczące ich przestrzennego położenia w tkance. MSI dostarcza informacji nie tylko odnośnie intensywności zjonizowanych analitów, ale także umożliwia ich lokalizację na powierzchni zróżnicowanych stałych próbek [2,3].

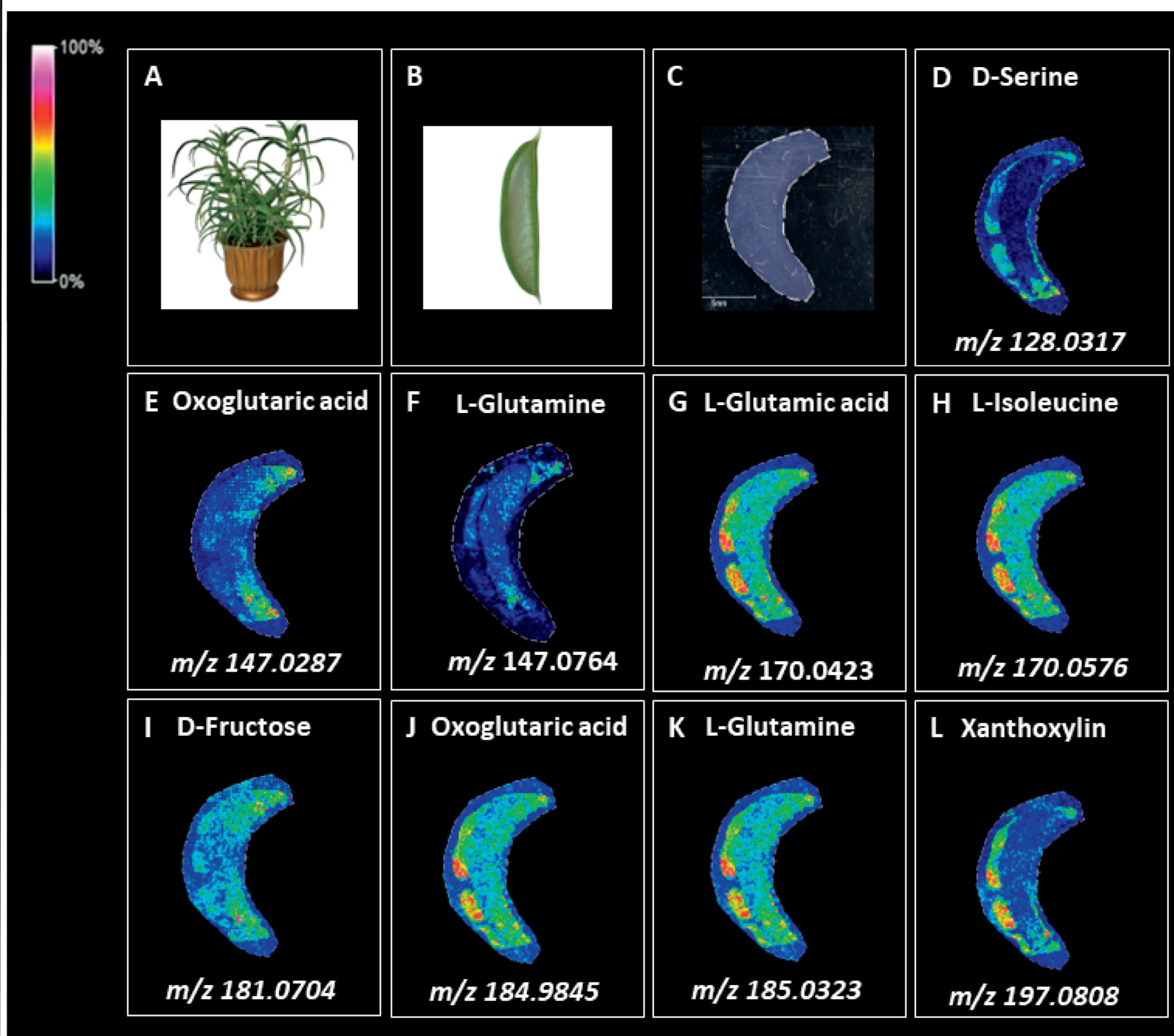
Materiał badany



Tkanką badaną był przekrój liścia aloesu *Aloe Vera* (L.). Roślina, z której odcięto liść miała około 80 cm wysokości i około 6 lat. Soczyste liście aloesu składają się w ok. 96% z wody a w ich budowie można wyróżnić trzy warstwy.

Wyniki

Wyniki obrazowania MS fragmentu przekroju poprzecznego liścia aloesu



Wyniki analizy UHPLC-ESI-QToF-UHRMS

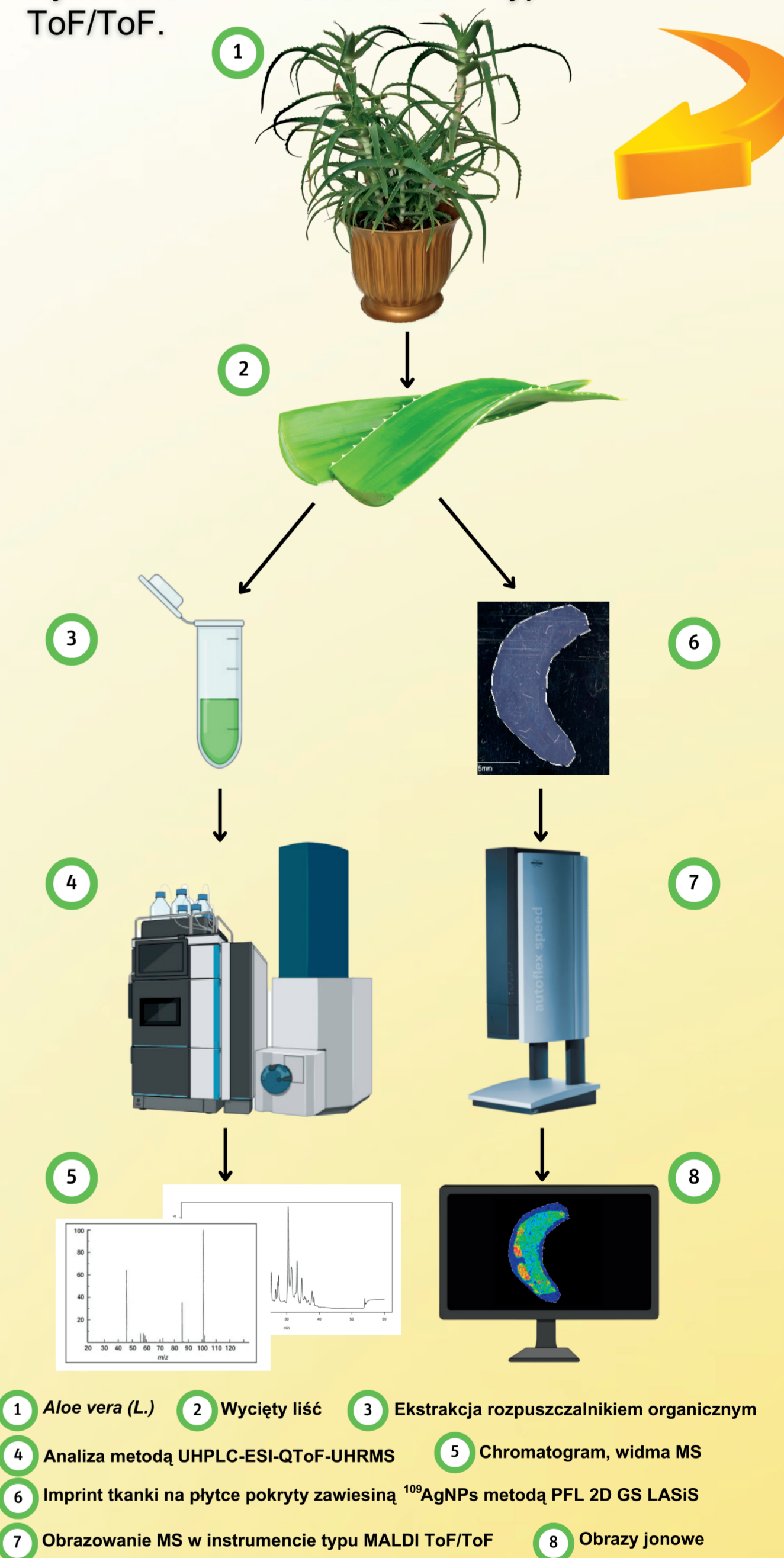
Rys.	Nazwa	Wzór	RT [min]	m/z
D	D-Seryna ^c	C ₃ H ₇ NO ₃	1,28	128,0317
E	Kwas ketoglutarykowy ^c	C ₅ H ₆ O ₅	1,66	147,0287
F	L-Glutamina ^{c,d}	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	1,14	147,0764
G	Kwas glutaminowy ^{b,c}	C ₅ H ₉ NO ₄	1,31	148,0603
H	L-Izoleucyna ^{b,c}	C ₆ H ₁₃ NO ₂	2,81	170,0576
I	D-Fruktoza	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,37	181,0704
J	Kwas ketoglutarykowy ^{b,c}	C ₅ H ₆ O ₅	1,66	184,9845
K	L-Glutamina ^{c,d}	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	1,14	185,0323
L	Xanthoxylin ^{a,b,c}	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	-	197,0808

Poziom identyfikacji związków: a - Δm/z [ppm] b - ΔRT [min] c - mSigma d - MS/MS score

Nielcelowana analiza ekstraktów liścia aloesu metodą UHPLC-ESI-QToF-UHRMS w trybie dodatnim i ujemnym pozwoliła na identyfikację kilkuset związków małowymagających obecnych w badanej roślinie. Strukturę większości z nich potwierdzono w oparciu o wartość m/z, czas retencji (RT), rozkład izotopowy oraz widma fragmentacyjne. Zidentyfikowane związki należą między innymi do grup aminokwasów, kwasów tłuszczowych, monosacharydów, flawonoidów, laktonów, antrachinonów. Dla wybranych związków wygenerowano obrazy jonowe przedstawiające ich rozkład powierzchniowy w przekroju liścia aloesu.

Metodologia

Badania rozpoczęto od pobrania fragmentu tkanki z rośliny. Część materiału poddano procesowi ekstrakcji z homogenizacją. Wykonano analizę niecelowaną metodą UHPLC-ESI-QToF-UHRMS. Zastosowano kolumnę z wypełnieniem żelem krzemionkowym modyfikowanym grupami okta-decyłowymi, C18. Na powierzchnię płytki ze stali nierdzewnej, na której znajdował się imprint napyłono zawieszoną z wypełnieniem żelem krzemionkowym modyfikowanym grupami okta-decyłowymi, C18. Na powierzchnię płytki ze stali nierdzewnej, na której znajdował się imprint napyłono zawieszoną z wypełnieniem żelem krzemionkowym modyfikowanym grupami okta-decyłowymi, C18. Na powierzchnię płytki ze stali nierdzewnej, na której znajdował się imprint napyłono zawieszoną z wypełnieniem żelem krzemionkowym modyfikowanym grupami okta-decyłowymi, C18.



Podsumowanie

Zastosowanie dwóch metod MS umożliwiło kompleksową analizę związków małowymagających obecnych w aloesie. Możliwa była nie tylko identyfikacja metabolitów roślinnych, ale również ich lokalizacja w przekroju liścia tej rośliny. Wstępne przygotowanie próbki do obrazowania MS ograniczało się jedynie do wykonania odbitki tkanki na stalowej płytce (targecie) bez jej modyfikacji, co znacznie przyspieszyło procedurę oraz wyeliminowało ryzyko uszkodzenia skrawków tkanki w wysokiej próżni instrumentu.

Bibliografia

- [1] T. Mulu, F. Teshale, S. Gameda, and O. Sahu, "Medicated Evaluation of Aloe Vera: Overview on Characteristics and Application," World Journal of Nutrition and Health, 2015, 3,1, 1-7.
- [2] Ma, J., Li, K., Shi, S., Li, J., Tang, S., & Liu, L. H. (2022). "The Application of UHPLC-HRMS for Quality Control of Traditional Chinese Medicine. Frontiers in Pharmacology", 13, 922488.
- [3] H. M. Heyman and I. A. Dubery, "The potential of mass spectrometry imaging in plant metabolomics: a review," Phytochemistry Reviews, Apr. 2016, 15, 2, 297-316.
- [4] A. Płaza, A. Kołodziej, J. Nizioł, and T. Ruman, "Laser Ablation Synthesis in Solution and Nebulization of Silver-109 Nanoparticles for Mass Spectrometry and Mass Spectrometry Imaging," ACS measurement science au, Feb. 2021, 2,1, 14-22.

Podziękowania

Badania realizowane w Katedrze Polimerów i Biopolimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza.
Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu SONATA BIS 12 nr 2022/46/E/ST4/00016.



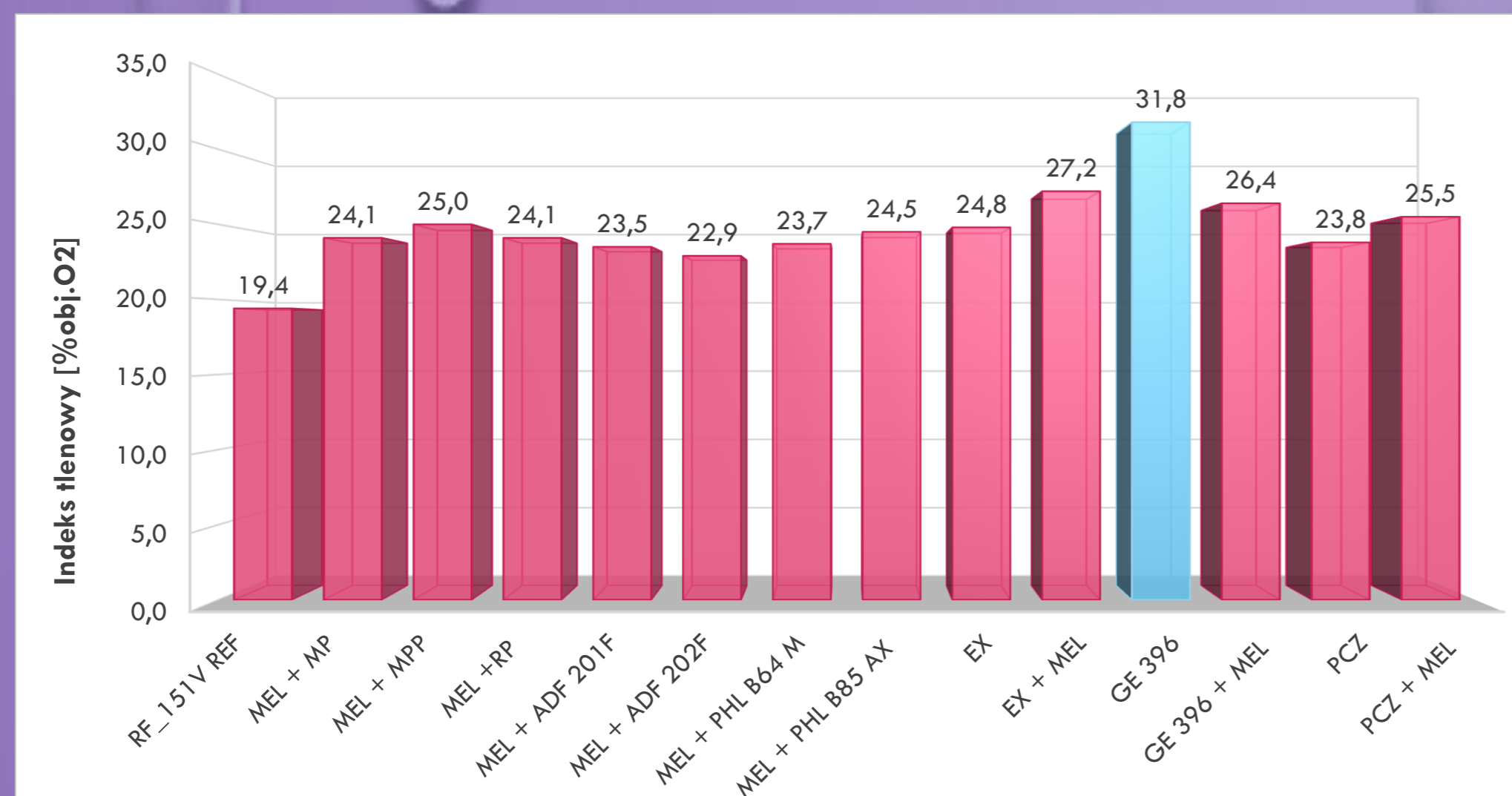


Autor: inż. Klaudia Stachnik

Opiekun: dr inż. Dorota Głowacz-Czerwonka, prof. PRZ

Kierunek studiów: *Technologia chemiczna*
Jednostka dyplomująca: *Zakład Chemii Organicznej*

INDEKS TLENOWY



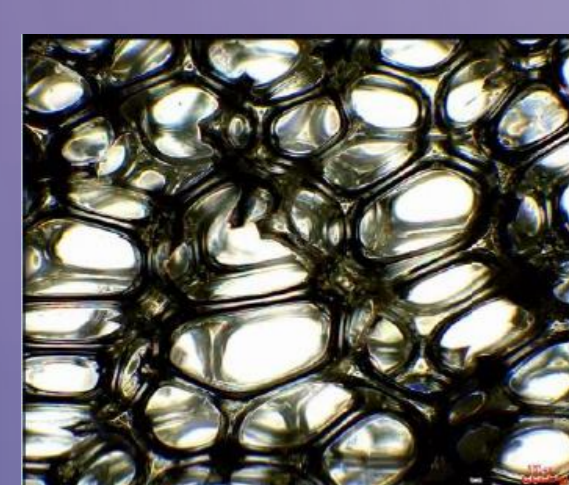
Wyk.1. Indeks tlenowy kompozycji piankowych.

- LOI < 21% - materiał palny,
- 21% < LOI < 28% - materiał samogasnący,
- 28% < LOI < 100% - materiał niepalny.

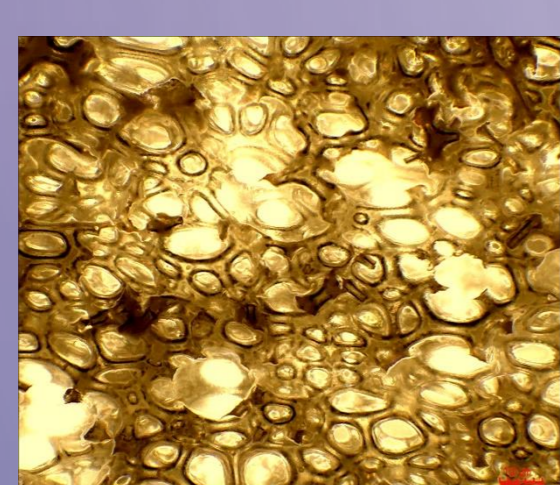
**Klasyfikacja
ognioodporności^[1]:**



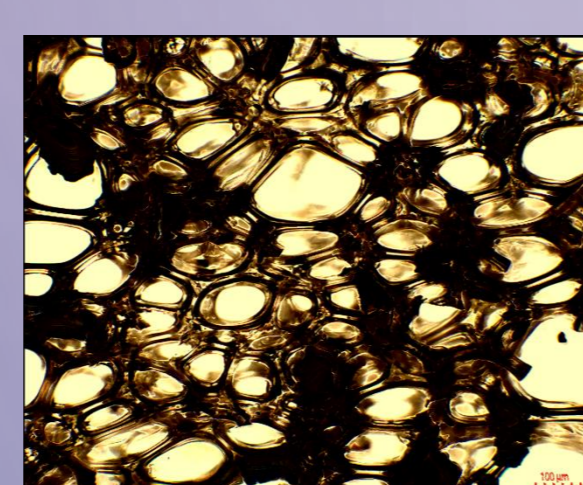
Sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się, przede wszystkim, **niską przewodnością cieplną**, dzięki czemu stały się **jednym z najlepszych materiałów termoizolacyjnych**, stosowanych obecnie w budynkach, rurociągach, urządzeniach chłodniczych oraz innych dziedzinach przemysłu. Kolejną ich cechą jest **mała gęstość** oraz **doskonałe właściwości mechaniczne i hydrofobowe**. Warto też zaznaczyć, że zaliczają się one do grupy pianek o **budowie zamkniętokomórkowej**



Pianka referencyjna



Exolit OP 935



Grafit ekspandowany

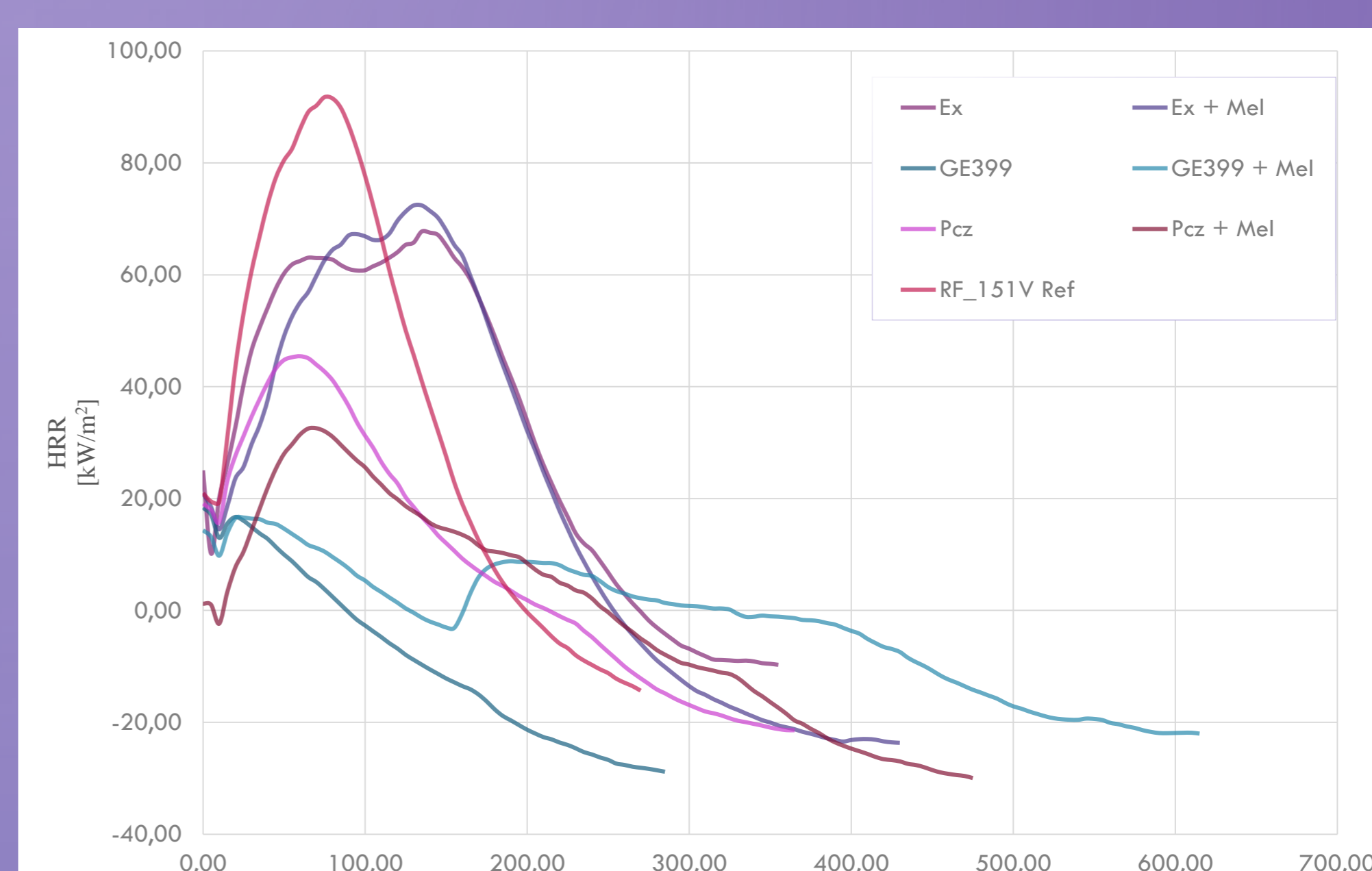
CEL PRACY:

Otrzymanie uniepalnionych sztywnych pianek poliuretanowych na bazie polieterowego polioliu o nazwie Rokopol RF 151V z zastosowaniem antypirenow addytywnych w 60% udziałem masowym względem polioliu.



Fot.1. Otrzymane sztywne pianki poliuretanowe.

KALORYMETRIA STOŻKOWA

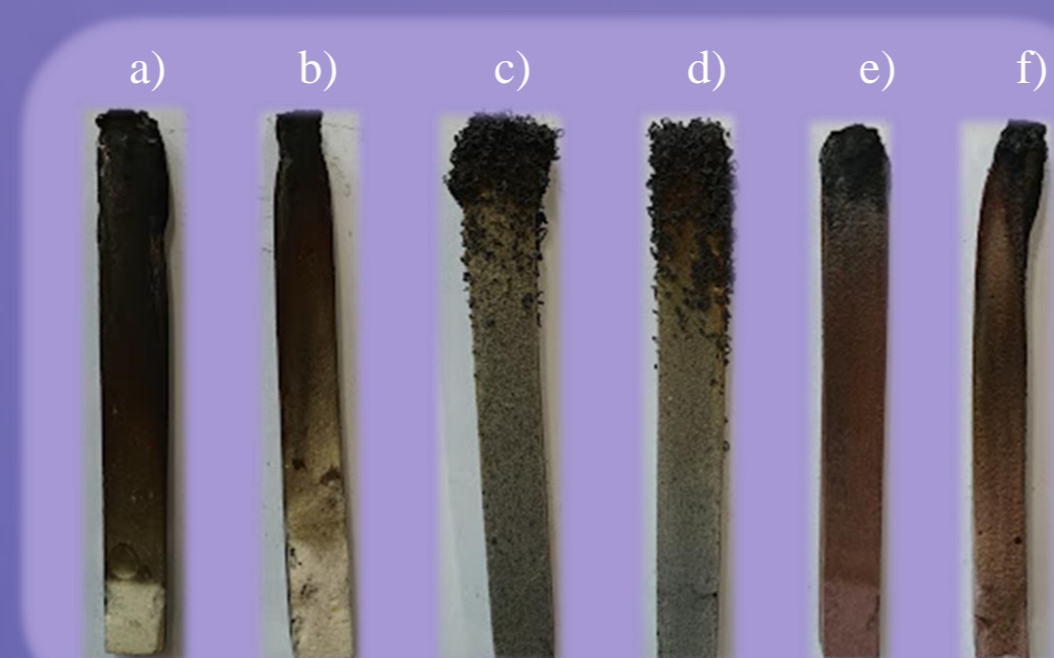


Wyk.2. Przebieg szybkości wydzielania ciepła (HRR).

TEST PIONOWY W KOMORZE UL-94

Tab.1. Wyniki testu pionowego

Lp.	Skrót kompozycji	Czas palenia[s]		Klasa palności
		Próba podpalenia		
		pierwsza	druga	
1	RF 151V Ref	> 30	> 30	V-2
2	Ex	2	0	V-0
3	Ex + Mel	3	0	V-0
4	GE 396	0	0	V-0
5	GE 396 + Mel	0	0	V-0
6	PCz	0	0	V-0
7	PCz + Mel	0	0	V-0



Fot.2. Kształtki poddane badaniu testu pionowego
a)Ex, b)Ex+Mel, c)GE396, d)GE396+Mel, e)Pcz, f)Pcz+Mel.

Tab.2. Klasyfikacja palności materiału^[2]

V-0

- ≤10s - Czas palenia próbek, pierwszej lub drugiej próby podpalenia
- ≤50s - Całkowity czas palenia
- ≤30s - Czas palenia i żarzenia po drugim płomieniu

V-1

- ≤30s - Czas palenia próbek, pierwszej lub drugiej próby podpalenia
- ≤250s - Całkowity czas palenia
- ≤60s - Czas palenia i żarzenia po drugim płomieniu

V-2

- ≤30s - Czas palenia próbek, pierwszej lub drugiej próby podpalenia
- ≤250s - Całkowity czas palenia
- ≤60s - Czas palenia i żarzenia po drugim płomieniu

PODSUMOWANIE:

- Wszystkie otrzymane kompozycje piankowe okazały się bezpiecznymi, ognioodpornymi materiałami, które można stosować jako termoizolację.
- Najwyższą wartość LOI uzyskała kompozycja GE399 (60%) wynoszącą 31,8% obj. O₂, a wszystkich pozostałych, poza referencją, przekroczyła 21%obj. O₂.
- Sześć pianek o najwyższym indeksie tlenowym zaklasyfikowano do klasy palności V-0.
- Kalorymetria stożkowa potwierdziła wyniki LOI, najlepszym antypirenem okazał się grafit ekspandowany oraz jego połączenie z melaminą.

[1] Norwiński S., Postawa P., *Ocena palności metodą indeksu tlenowego (OI) wybranych kompozytów na osnowie polipropylenu*, PRZETWÓRSTWO TWORZYW 4 (lipiec – sierpień) 2016, str. 284-292
[2] SOLITECH Electronics development & assembly „Badanie stopnia palności UL” <https://solitech.pl/badanie-stopnia-palnosci-ul.html> (dostęp online: 14.06.2023)



SAMOLECZĄCE POLIMERY ZAWIERAJĄCE FAZĘ CIEKŁOKRYSTALICZNĄ

CEL PRACY

Synteza samoleczących, ciekłokrystalicznych materiałów inteligentnych zróżnicowanych pod względem zawartości gliceryny, analiza procesu sieciowania tych kompozycji oraz porównanie ich właściwości, a w tym:

- synteza żywicy epoksydowej zawierająca fazę ciekłokrystaliczną;
- badanie procesu leczenia utwardzonych kompozycji.

WPROWADZENIE

ZYWICE EPOKSYDOWE

To związki zawierające przynajmniej dwa ugrupowania epoksydowe, dzięki którym zdolne są do polireakcji (reakcji utwardzania).

MATERIAŁY SAMOLECZĄCE

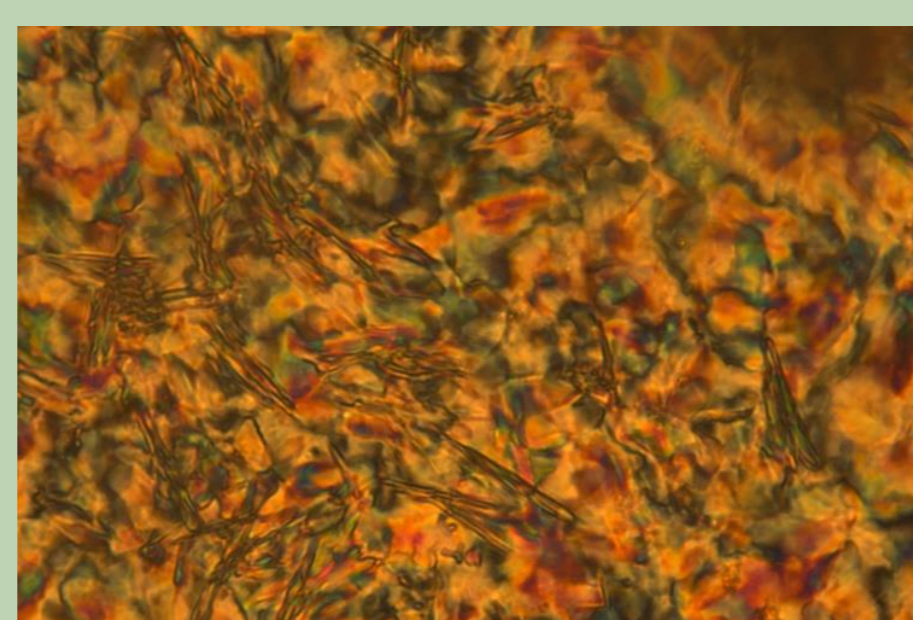
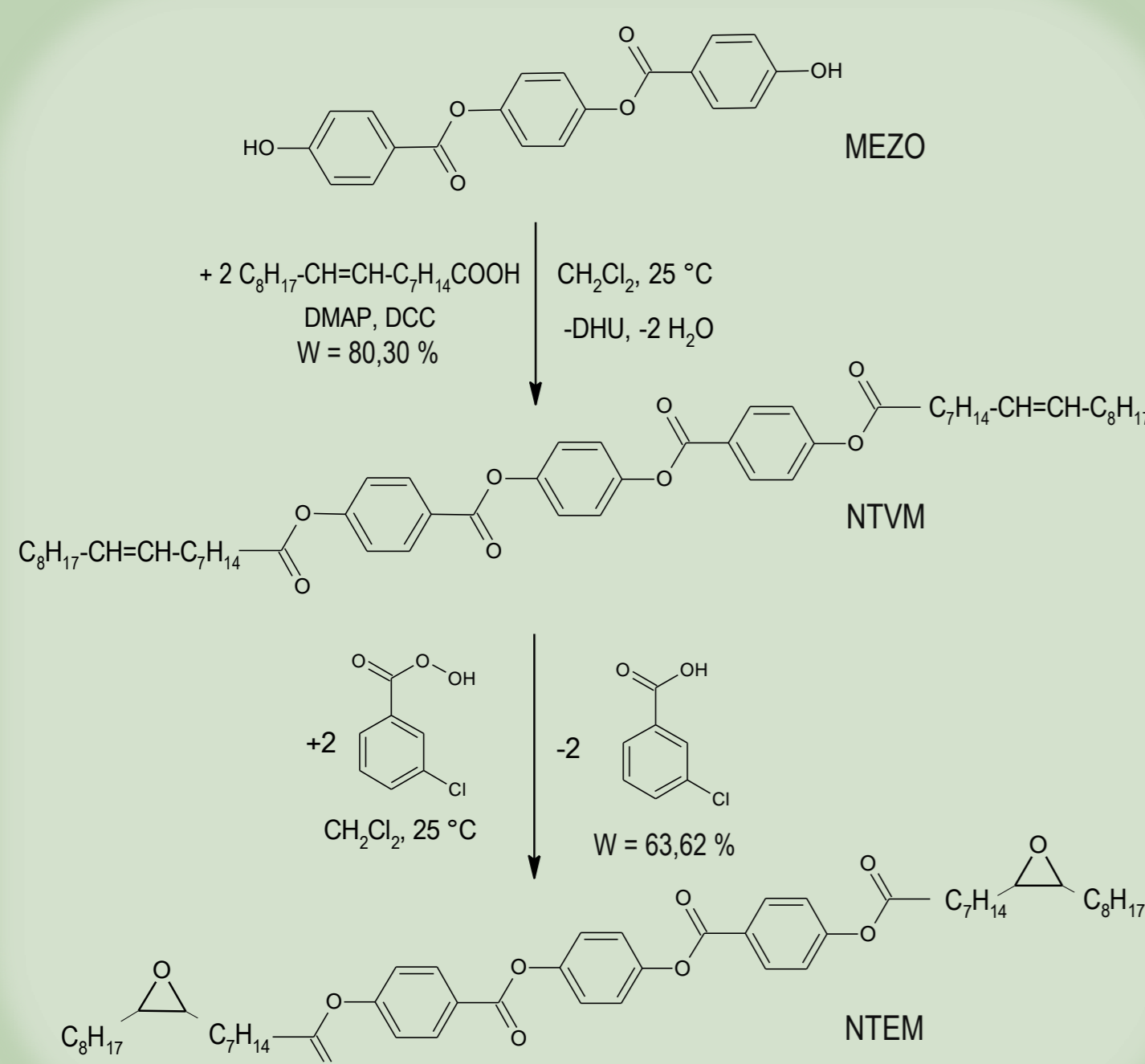
Mają za zadanie reagować na uszkodzenia (pęknięcia, rysy) pojawiające się na powierzchni tworzywa i prowadzić do ich samoczynnej naprawy.

CIEKŁY KRYSTAŁ

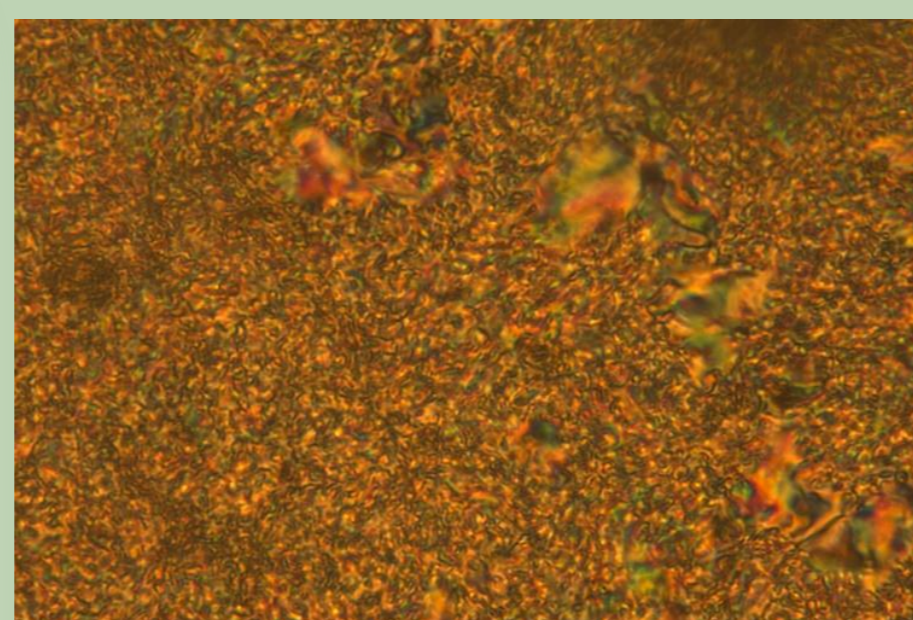
Stan materii charakteryzujący się jednocześnie pewnym stopniem uporządkowania molekuł oraz możliwością ich ruchu.

ETAP I

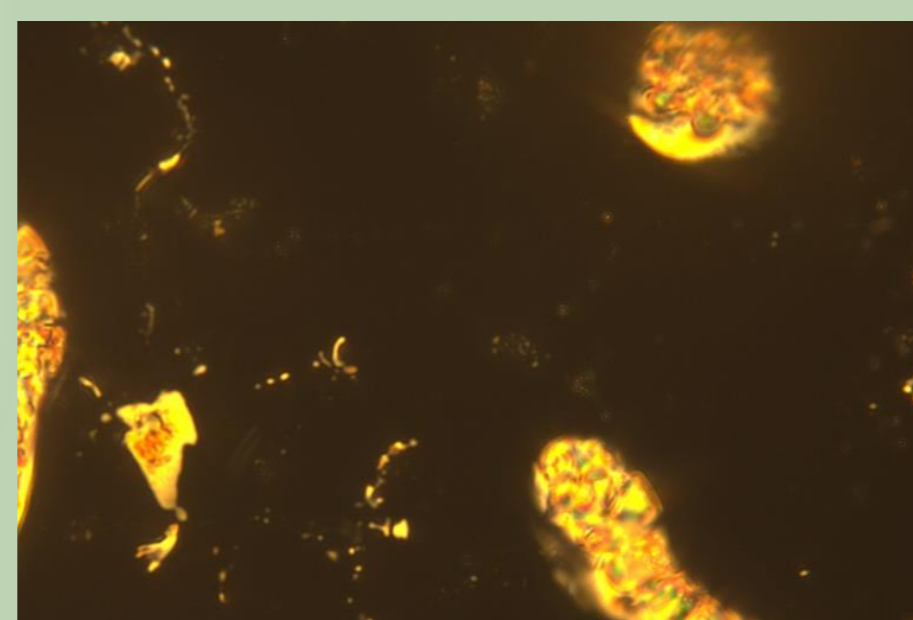
Synteza żywicy epoksydowej NTEM oraz obserwacja jej fazy ciekłokrystalicznej pod mikroskopem polaryzacyjnym.



FAZA KRYSTALICZNA (T = 83 °C)



FAZA CIEKŁOKRYSTALICZNA (T = 123 °C)



CIECZ IZOTROPOWA (T = 148 °C)

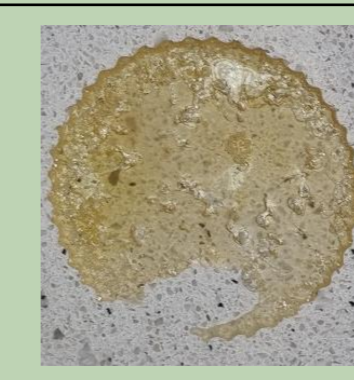
OGRZEWANIE

ETAP II

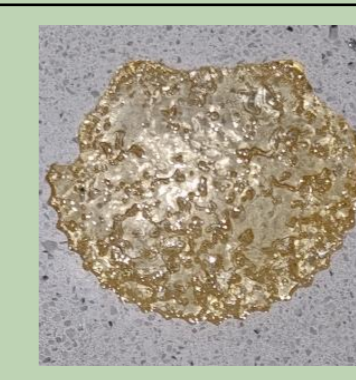
Przygotowanie kompozycji wtrysków zróżnicowanych pod względem zawartości gliceryny oraz analiza termiczna procesu ich utwardzania.

Ilości składników w poszczególnych kompozycjach wtrysków.

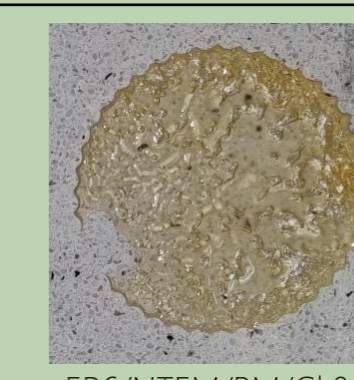
OZNACZENIE	MASA [g]			
	Epidian 6	NTEM	bezwodnik maleinowy	gliceryna
EP6/NTEM/BM/GI 0,25	2,910	0,291	1,559	0,249
EP6/NTEM/BM /GI 0,5	2,158	0,216	1,556	0,359
EP6/NTEM/BM/GI 0,75	2,157	0,215	1,554	0,538



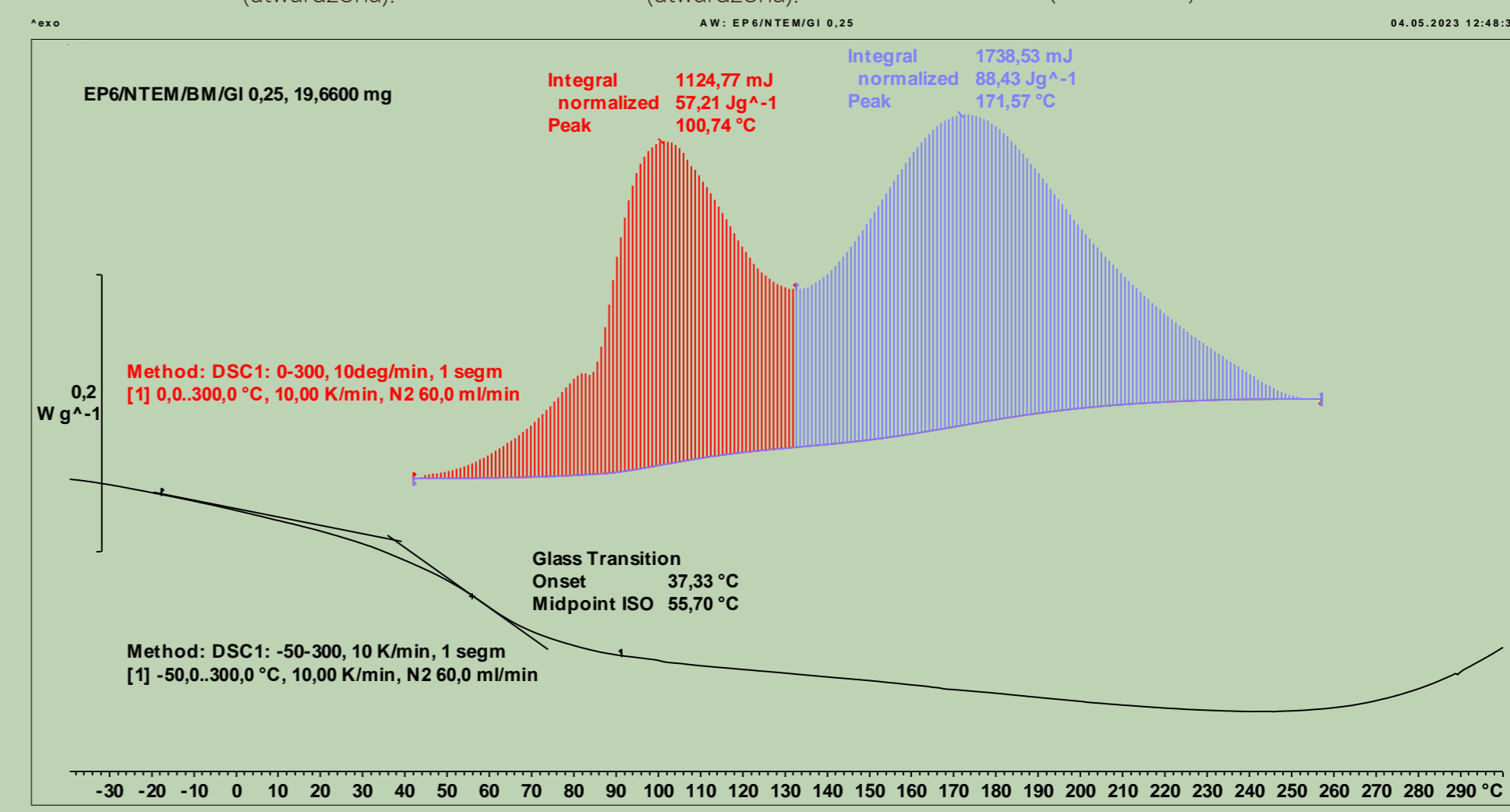
EP6/NTEM/BM/GI 0,25 (utwardzona).



EP6/NTEM/BM/GI 0,5 (utwardzona).



EP6/NTEM/BM/GI 0,75 (utwardzona).



Termogram nieutwardzonej (linia czerwona) i utwardzonej (linia czarna) kompozycji EP6/NTEM/BM/GI 0,25.

Parametry poszczególnych kompozycji wyznaczone za pomocą analizy DSC.

OZNACZENIE	Temp. I etapu sieciowania *	Temp. II etapu sieciowania *	T _g **
EP6/NTEM/BM/GI 0,25	100,74 °C	171,57 °C	55,70 °C
EP6/NTEM/BM /GI 0,5	109,92 °C	180,88 °C	86,05 °C
EP6/NTEM/BM/GI 0,75	108,64 °C	167,44 °C	85,94 °C

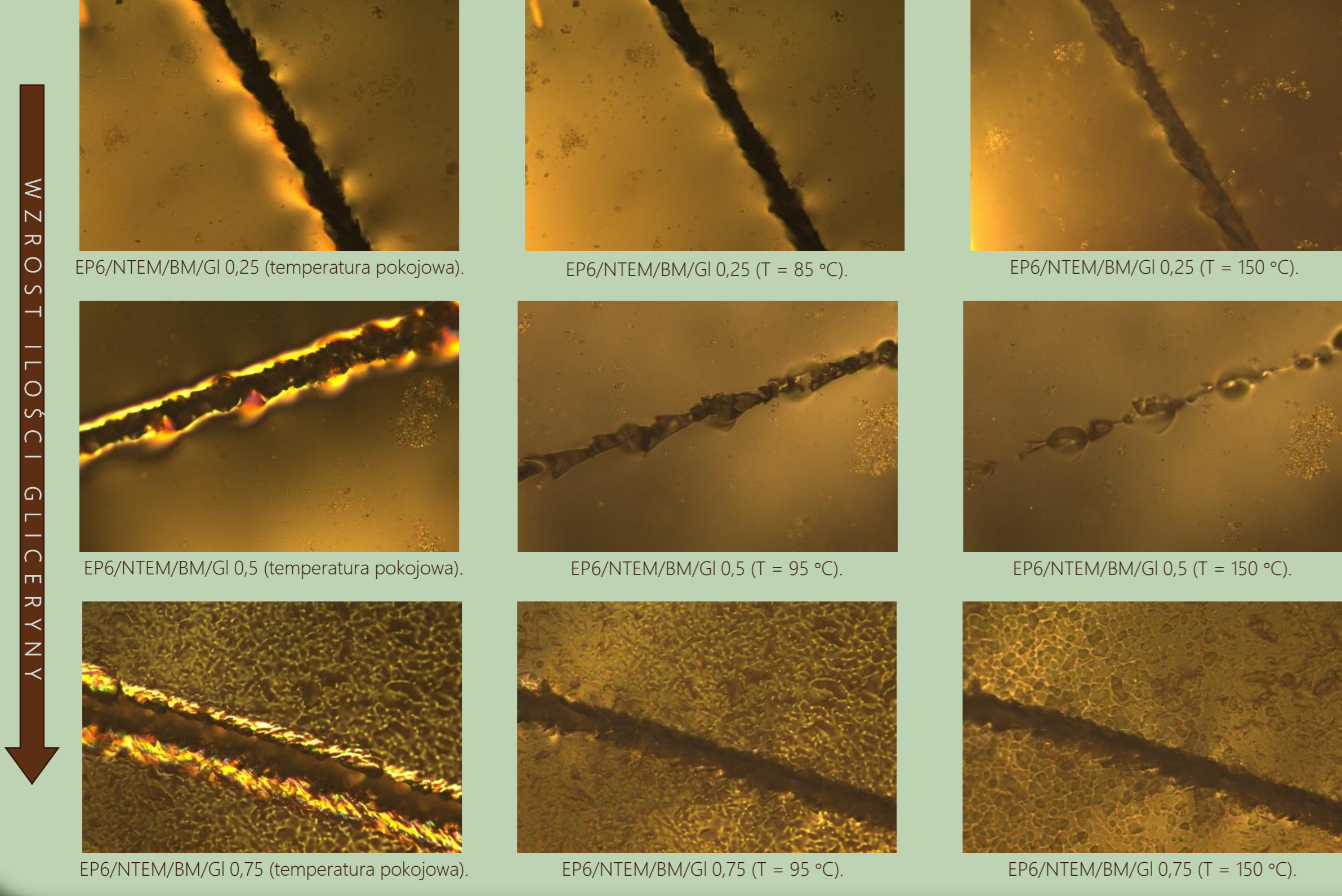
* temperatury wyznaczone jako temperatury maksimum pików

** temperatury wyznaczone jako punkt środkowy stopnia

ETAP III

Obserwacja procesu leczenia wtrysków za pomocą mikroskopu.

OGRZEWANIE →



EP6/NTEM/BM/GI 0,25 (temperatura pokojowa).

EP6/NTEM/BM/GI 0,25 (T = 85 °C).

EP6/NTEM/BM/GI 0,25 (T = 150 °C).

EP6/NTEM/BM/GI 0,5 (temperatura pokojowa).

EP6/NTEM/BM/GI 0,5 (T = 95 °C).

EP6/NTEM/BM/GI 0,5 (T = 150 °C).

EP6/NTEM/BM/GI 0,75 (temperatura pokojowa).

EP6/NTEM/BM/GI 0,75 (T = 95 °C).

EP6/NTEM/BM/GI 0,75 (T = 150 °C).

WNIOSKI

1. Dzięki analizie DSC ustalono, że pierwszy dodatek gliceryny powoduje zwiększenie zarówno temperatury zeszklenia oraz etapów sieciowania mieszaniny, a ponowny wzrost jej ilości powoduje zmniejszenie wartości tych parametrów.
2. Podczas procesu leczenia zarysowanych wtrysków określono, że całkowitemu zaleczeniu ulega wyłącznie mieszanina zawierająca glicerynę w 0,5 molowym stosunku do zawartości grup epoksydowych.
3. Fakt, że sporządzone kompozycje wykazywały zdolność leczenia udowadnia, że możliwy jest mechanizm samonaprawy polegający na procesie transestryfikacji.



KOMPOZYCJE POLIURETANOWE O OGRANICZONEJ PALNOŚCI NA BAZIE ROKOPOLU RF 551

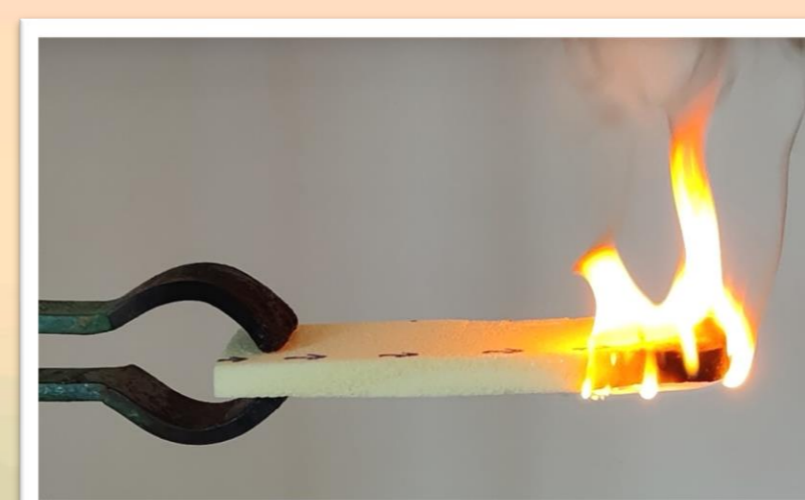


Autor: inż. Monika Wilk Promotor pracy: dr inż. Dorota Głowacz-Czerwonka prof. PRz

Kierunek studiów: Technologia chemiczna,
Jednostka dyplomująca: Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

Cel pracy

Otrzymanie sztywnych pianek poliuretanowych bazujących na polioliu – Rokopol RF 551 z dodatkiem wybranych uniepalniaczy addytywnych i porównanie ich właściwości pożarowych, mechanicznych, termicznych i fizycznych.



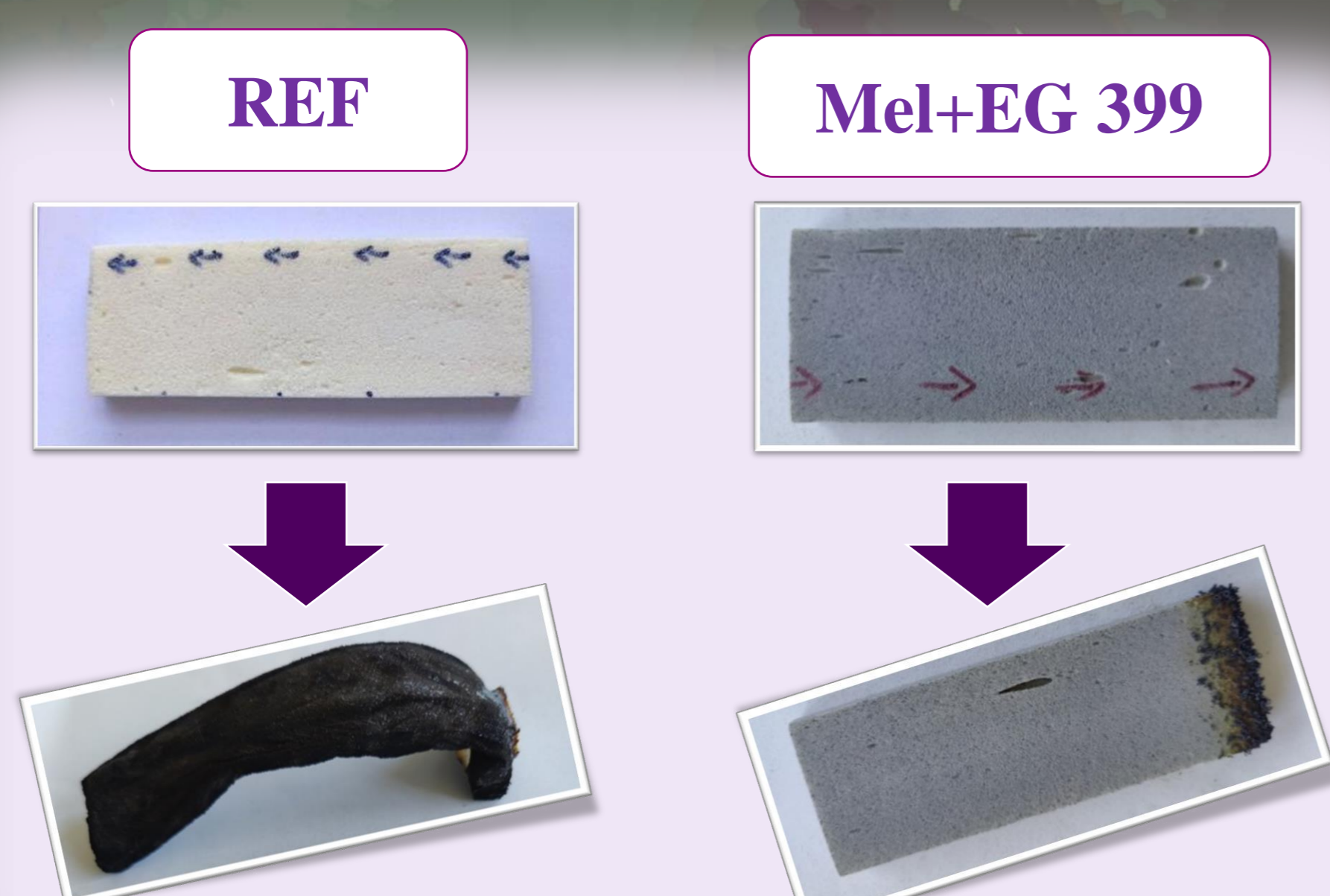
Pianki bez uniepalniacza



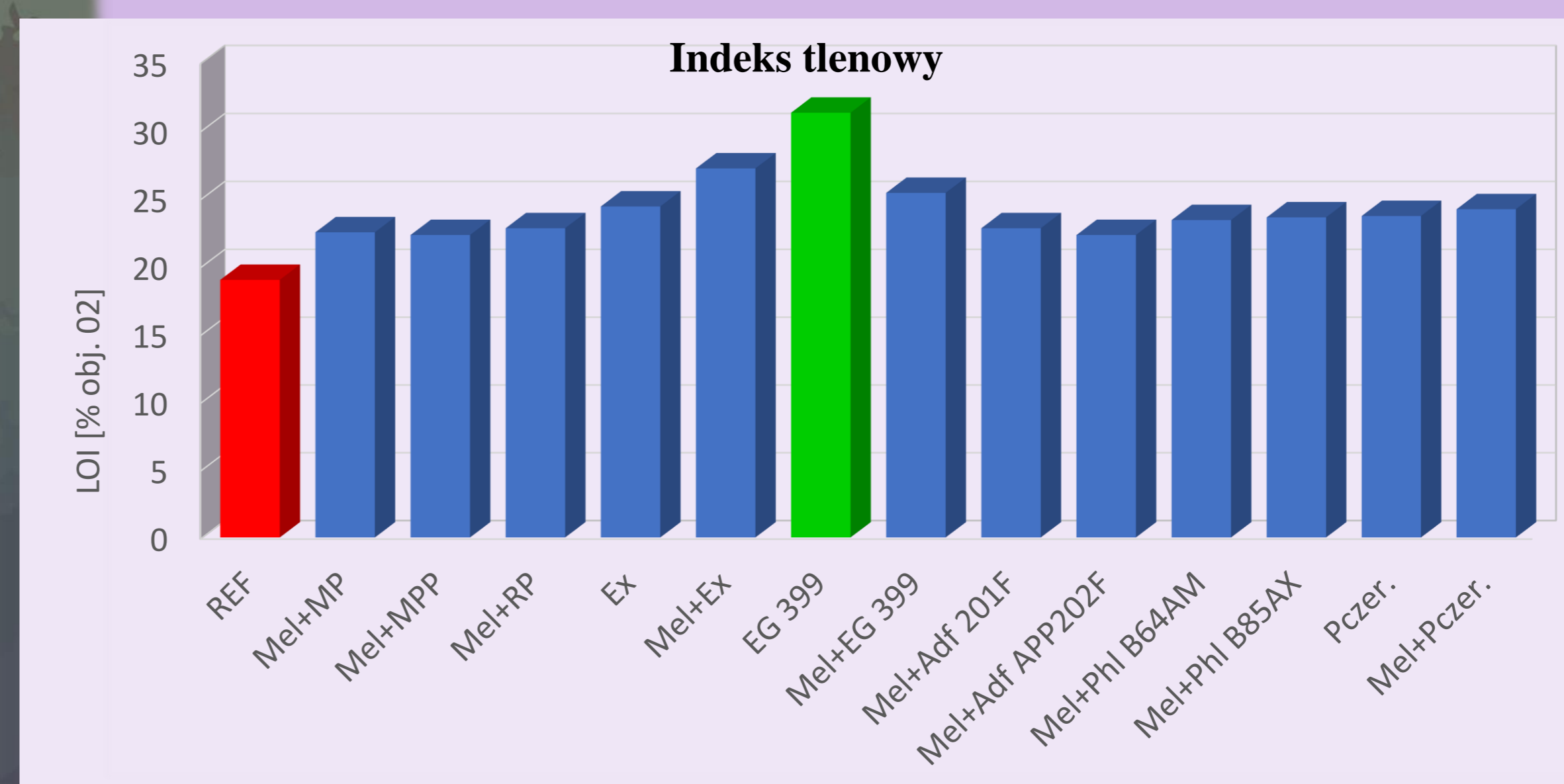
Indeks tlenowy (LOI)

Klasyfikacja ognioodporności [1]:

- LOI < 21% → materiał palny
- 21% < LOI < 28% → materiał samogasnący
- 28% < LOI < 100% → materiał niepalny



Test poziomy

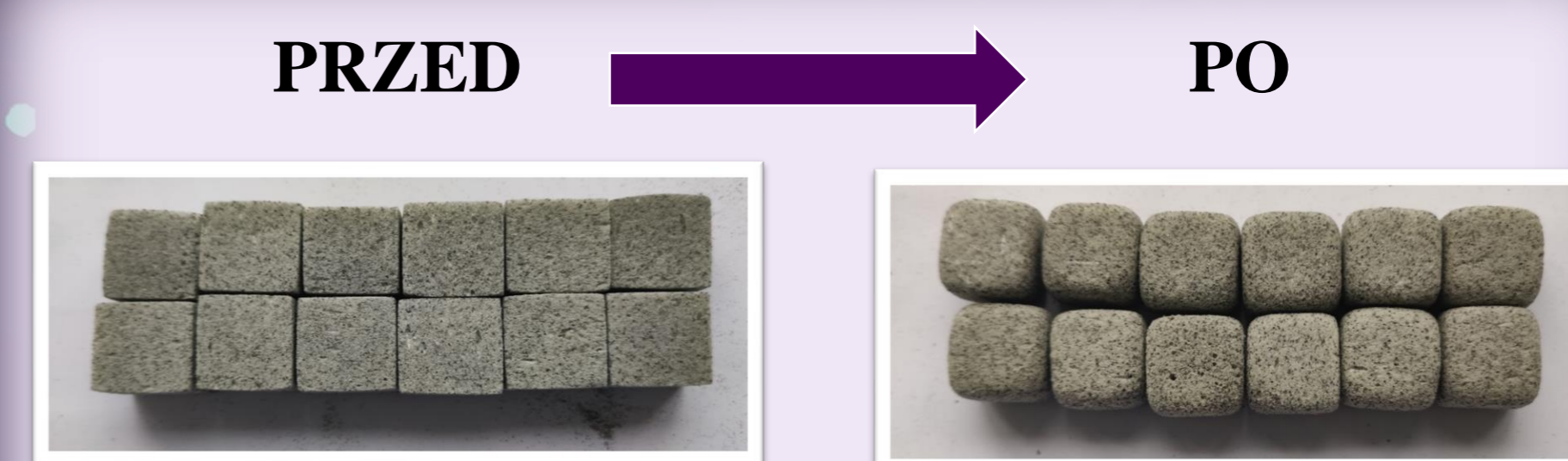


Współczynnik przewodzenia ciepła

Skrót kompozycji	Współczynnik przewodzenia ciepła λ [W/m·K]
REF	0,0249 +/- 1,04%
Mel+MP	0,0267 +/- 0,08%
Mel+MPP	0,0301 +/- 0,09%
Mel+RP	0,0268 +/- 0,05%
Ex	0,0277 +/- 0,06%
Mel+Ex	0,0271 +/- 0,06%
EG 399	0,0245 +/- 0,13%
Mel+EG 399	0,0248 +/- 0,33%
Mel+Adf 201F	0,0275 +/- 0,09%
Mel+Adf APP202F	0,0261 +/- 0,61%
Mel+Phl B64AM	0,0264 +/- 0,04%
Mel+Phl B85AX	0,0263 +/- 0,20%
Pczer.	0,0259 +/- 0,60%
Mel+Pczer.	0,0255 +/- 0,55%

To jedna z **najważniejszych** cech materiałów izolacyjnych. Współczynnik przewodzenia ciepła dla:

- Pianek komercyjnych [2]: **0,023 do 0,035 [W/(m·K)]**
- Otrzymanych pianek: **0,0246 – 0,0304 [W/(m·K)]**



Badanie kruchości

Wnioski

- Otrzymano sztywne pianki poliuretanowe bazujące na polioliu **Rokopol RF 551** z uniepalniaczami. **Najwyższy indeks tlenowy** uzyskano w przypadku kompozycji GE399 (LOI=31,3 % obj. O₂).
- W **teście poziomym** największy ubytek masy występował w przypadku kompozycji referencyjnej, natomiast przy przypadku **kruchości** był to grafit ekspandowany.
- Wartości **współczynnika przewodzenia ciepła** kompozycji piankowych mieszczą się w zakresie (0,0246 – 0,0304 W/(m·K)) stosowanych jako materiały izolacyjne.
- Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że otrzymane sztywne pianki są bezpiecznym materiałem izolacyjnym.

[1] Norwiński, P. Postawa, Ocena palności metodą indeksu tlenowego (LOI) wybranych kompozytów na podstawie polipropylenu, Częstochowa (2016)

[2] Radziszewska-Zielina E., Analiza porównawcza parametrów materiałów termoizolacyjnych mających zastosowanie jako izolacja ścian zewnętrznych, Przegląd budowlany 4/2009, str.33

PARTNERZY KONKURSU

BURY



OPTeam

EKSPERT ROZWIĄZAŃ IT

DOSTER
MASTER