



Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej
Ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

Kraków, 10 lipca 2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Moniki Flejszar

**pt. "Synteza szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz
nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną
dezaktywacją"**

zrealizowanej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza

Recenzja została opracowana na podstawie decyzji
Rady Naukowej Wydziału Chemicznego
Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza

Informacje dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Na promotora pracy powołano prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza.

Dysertacja liczy 463 strony i składa się z czterech głównych części: wprowadzenia obejmującego część literaturową, badania własne, podsumowanie i wnioski, oraz finalnej części stanowiącej wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki. Pierwsze dwie sekcje uzupełniające to lista publikacji stanowiących rozprawę doktorską oraz wykaz skrótów i symboli. Wykaz ten uzupełnia bibliografia obejmująca 133 pozycje literaturowe, które zostały dobrane w sposób właściwy. Do rozprawy doktorskiej dołączone zostało też wymagane zapisami ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. prawo o szkolnictwie wyższym i nauce streszczenie w języku angielskim.



Rozdział stanowiący wprowadzenie stanowi kompleksowy przegląd literaturowy dotyczący tematyki zagadnienia związanego z metodami polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP) ze szczególnym uwzględnieniem polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) jako jednej z głównych technik syntezy dobrze zdefiniowanych polimerów. W tej części pracy doktorskiej opisany został stan techniki w odniesieniu do procesów powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (SI-ATRP) służących docelowo funkcjonalizacji powierzchni organicznych i nieorganicznych co daje czytelnikowi możliwość zapoznania się z najnowszymi osiągnięciami w zakresie tematyki prezentowanej pracy doktorskiej. Ważnym aspektem w tej części pracy jest zwrócenie uwagi iż nie tylko istotny jest rozwój nowych technik ale przede wszystkim podjęcie wysiłku związanego z projektowaniem i optymalizacją szlaków syntetycznych w sposób zrównoważony i przyjazny środowisku zgodny z zasadami „zielonej chemii”.

Analiza literatury pozwoliła Doktorantce na sformułowanie w kolejnym rozdziale zatytułowanym „Badania własne” celu i zakresu badań jednocześnie wskazując, które publikacje naukowe wchodzące w skład cyklu odnoszą się do poszczególnych postawionych celów badawczych. Ten zabieg niezwykle ułatwia czytelnikowi śledzenie ścieżki naukowej realizowanej przez Doktorantkę. W kolejnych rozdziałach następuje omówienie najważniejszych wyników badań dotyczących zagadnień związanych z syntezą szczotek polimerowych z powierzchni nieorganicznych oraz z powierzchni organicznych z wykorzystaniem techniki ATRP. Ten rozdział dysertacji zakończony jest krótkim podsumowaniem i wnioskami płynącymi z przeprowadzonej pracy naukowej.

Ważnym elementem recenzowanej pracy doktorskiej są dwa obszerne załączniki które stanowią odpowiednio: załącznik numer 1 - oświadczenia współautorów prac naukowych oraz załącznik numer 2 stanowiący kopię prac naukowych wchodzących w skład cyklu publikacji będącego podstawą przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej. Załącznik ten stanowi dziesięć publikacji naukowych wraz z materiałem stanowiącym suplementy do wskazanych publikacji i stanowi najobszerniejszą część dysertacji albowiem liczy aż 329 stron.

W dysertacji zawarty jest także wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki w tym zestawienie danych bibliometrycznych obejmujących wartość wskaźnika *Impact*



Factor (IF) dla wszystkich publikacji wchodzących w skład dorobku naukowego Autorki. W tym miejscu należy podkreślić wybitny dorobek naukowy Pani mgr Moniki Flejszar, na który składa się przede wszystkim 10 publikacji naukowych wchodzących w skład cyklu publikacji prezentowanej pracy doktorskiej oraz 5 publikacji naukowych w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim IF wynikających z dodatkowej aktywności naukowej, co sumarycznie dało współczynnik *Impact Factor* równy 69,030 dla wszystkich publikacji wchodzących w skład dorobku naukowego (według bazy Web of Science). Do ponadprzeciętnego dorobku Doktorantki należy także zaliczyć 1 patent krajowy udzielony przez UPRP, czynny udział w kilkunastu międzynarodowych konferencjach naukowych, udział w roli współwykonawcy w 7 projektach naukowych, odbycie dwóch zagranicznych staży naukowych w renomowanych jednostkach naukowych, a także uzyskanie prestiżowego Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców w roku 2022. Nie ulega więc wątpliwości, że zarówno zakres prowadzonych badań jak i osiągnięte wymierne efekty świadczą o tym, że Pani mgr Monika Flejszar **wykazuje się wyróżniającą aktywnością naukową. Należy również podkreślić bogaty, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy Pani mgr Moniki Flejszar.**

Praca doktorska wymogi formalne

Rozprawa doktorska Pani mgr Moniki Flejszar stanowi pracę pisemną w postaci zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie 10 artykułów naukowych wchodzących w skład cyklu publikacji prezentowanej pracy doktorskiej. W tym miejscu należy zaznaczyć że wszystkie prace wchodzące w skład cyklu publikacji zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku *Impact Factor* (*Green Chemistry*, pięciokrotnie w *Polymer*, *Journal of Applied Polymer Science*, oraz trzykrotnie w *Materials*) wynoszącym sumarycznie dla wszystkich dziesięciu publikacji $IF = 46,554$. Z analizy znacznika numer 1 stanowiącego zbiór oświadczeń współautorów prac naukowych wchodzących w skład cyklu powiązanych tematycznie publikacji, wynika że wkład Doktorantki wraz z Promotorem w powstanie prac był wiodący i polegał na wyborze metodyki badawczej,



współpracowaniu koncepcji publikacji, przeprowadzeniu eksperymentów dotyczących syntezy polimerów, a także współredagowaniu publikacji, współpracowaniu recenzji i ostatecznej formy pracy. Na podstawie analizy tych informacji wykazane zostało, że **prezentuje ogólną wiedzę, teoretyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.**

Reasumując, **przedłożono do recenzji praca doktorska spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe przyjęte dla tej formy prezentacji rozprawy doktorskiej.** Dodatkowo na uwagę zasługuje fakt starannego ponumerowania każdej z publikacji wschodzącej w skład cyklu publikacyjnego co niewątpliwie ułatwiło śledzenie pracy naukowej Doktorantki wraz z rozwojem zaprezentowanego problemu naukowo-badawczego, będącego przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej.

Praca doktorska - ocena merytoryczna

Tematyka, zakres pracy i interpretacja uzyskanych wyników badań wraz z omówieniem wyników

Wiodącym zagadnieniem przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej jest przede wszystkim opracowanie nowych inspirowanych zasadami „zielonej chemii” technik i metod syntezy szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) i regeneracją aktywatora, pozwalającą na zmniejszenie stężenia stosowanego kompleksu katalitycznego. Jako wprowadzenie do niniejszej tematyki można uznać trzy publikacje oznaczone jako **[D1]**, **[D2]** oraz **[D5]** ([D1] M. Flejszar, P. Chmielarz „Surface-initiated atom transfer radical polymerization for the preparation of well-defined organic-inorganic hybrid nanomaterials”, *Materials* 2019, 12, 3030; [D2] M. Flejszar, P. Chmielarz „Surface modifications of poly(ether ether ketone) via polymerization methods - current status and future prospects”, *Materials* 2020, 13, 999; [D5] K. Ślusarczyk, M. Flejszar, P. Chmielarz „Less is more: A review of μ L-scale of SI-ATRP in polymer brushes synthesis”, *Polymer* 2021, 233, 124212), które stanowią doskonały przegląd literaturowy tematyki stanowiącej przedmiot niniejszej dysertacji.



Podsumowując uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i dodatkowo niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i użytkowego punktu widzenia.

Wśród modyfikowanych przez Doktorantkę materiałów technikami powierzchniowo inicjowanej seATRP wyróżniono substraty nieorganiczne czyli płytki krzemowe pełniące rolę tak zwanego substratu modelowego. W toku zrealizowanych eksperymentów wyniki badań dotyczących niniejszego zagadnienia zostały opisane i opublikowane w publikacji **[D3]**, (M. Flejszar, P.Chmielarz, K. Wolski, G. Grześ, S. Zapotoczny: „Polymer brushes via surface-initiated electrochemically-mediated ATRP: Role of sacrificial initiator in polymerization of acrylates on silicon substrates”, *Materials* 2020, 13, 3559). W ramach przeprowadzonych badań Doktorantka wykazała że wprowadzenie inicjatora pomocniczego (ang. *sacrificial initiator*) w postaci 2-bromoizomaslanu etylu (EBiB), znacznie przyspiesza polimeryzację w stosunku do układu inicjowanego tylko z powierzchni nieorganicznej. W wyniku prowadzonych syntez Autorka uzyskała materiały o charakterystyce hydrofilowej - szczepiąc z powierzchni płytek krzemowych poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) PHEA, oraz amfifilowej - dobudowując blok poli(akrylanu tert-butyłu) PtBA.

Dodatek inicjatora pomocniczego do mieszaniny reakcyjnej nie tylko pozwolił na zwiększenie kontroli nad polimeryzacją, ale umożliwił również analizę postępu reakcji w czasie rzeczywistym oraz wyznaczenie liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n) powstającego polimeru. Z tego względu kolejne syntezы szczotek polimerowych realizowane przez Doktorantkę i opisane w kolejnej pracy oznaczonej jako **[D4]** (M. Flejszar, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski: „Following principles of green chemistry: Low ppm photo-ATRP of DMAEMA in water/ethanol mixture”, *Polymer* 2021, 228, 123905) prowadzono już w obecności 2-bromoizomaslanu etylu (EBiB) wykorzystując do tego celu techniki foto-ATRP w środowisku wodnym, etanolu i mieszaninie woda-alkohol oraz komercyjnie dostępnych napojach alkoholowych.

Przedmiotem badań Doktorantki była także synteza szczotek poliakrylanów i polimetakrylanów szczepionych z powierzchni organicznych, takich jak arkusze polieteroeteroketonu (PEEK) stosując techniki ATRP ze zmniejszonym stężeniem katalizatora, co zostało zaprezentowane w pracy **[D6]** (M. Flejszar, P. Chmielarz,



M. Gieβl, K.Wolski, J. Smenda, S. Zapotoczny, H. Cölfen „A new opportunity for the preparation of PEEK-based bone implant materials: From SARA ATRP to photo-ATRP”, *Polymer* 2022, 242, 124587). Modyfikacja powierzchni polieteroeteroketonu (PEEK) miała za zadanie szczepienie biokompatybilnych makrocząsteczek w celu zmniejszenia jego hydrofobowości, a w efekcie przyspieszenie procesu osteointegracji potencjalnego implantu wykonanego ze zmodyfikowanego materiału.

Odmiernym zaproponowanym przez Doktorantkę sposobem syntezy materiałów hybrydowych opartych na wykorzystaniu koncepcji ATRP jest projektowanie procesów kontrolowanych dyfuzyjnie w skali mikrolitrowej co zostało opisane w pracach oznaczonych jako **[D7]** oraz **[D8]** ([D7] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P.Chmielarz, K. Wolski, A. A. Isse, A. Gennaro, M. Wytrwal-Sarna, M. Oszejca: „Working electrode geometry effect: A new concept for fabrication of patterned polymer brushes via SI-seATRP at ambient conditions”, *Polymer* 2022, 255, 125098; [D8] M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P.Chmielarz, J. Smenda, Karol Wolski, M. Wytrwal-Sarna, M. Oszejca „SI-ATRP on the lab bench: A facile recipe for oxygen-tolerant PDMAEMA brushes synthesis using microliter volumes of reagents”, *Polymer* 2022, 257, 125268.). Jako efekt zrealizowanych prac opracowana została przez Doktorantkę uproszczona procedura syntezy pH-czułych szczotek polimerowych uwzględniająca użycie mikrolitrowych objętości mieszaniny reakcyjnej, a także możliwość prowadzenia modyfikacji bezpośrednio na stole laboratoryjnym, bez konieczności zapewniania atmosfery beztlenowej. W tym kontekście opracowano metodologię kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, w której rolę czynnika redukującego kompleks zdezaktywowany do aktywatora pełni wyłącznie monomer.

Nowatorski aspekt prac prowadzonych przez Doktorantkę związanych ze szczepieniem szczotek polimerowych z powierzchni płaskich zakładał opracowanie nowych metod syntezy materiałów hybrydowych inspirowanych zasadami "zielonej chemii" z wykorzystaniem niekonwencjonalnych rozpuszczalników, jako ekologicznych i korzystnych ekonomicznie rozwiązań. Ten zakres prac opisano w publikacjach z cyklu oznaczonych jako **[D9]** oraz **[D10]** ([D9] M. Flejszar, P. Chmielarz „Red is the new green: Dry wine-based miniemulsion as eco-friendly reaction medium for sustainable atom transfer radical polymerization”, *Journal of Applied Polymer*

Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej

ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
e-mail: jortyl@pk.edu.pl
tel.: +48 511970329



Science 2023, 140, e53367; [D10] K. Ślusarczyk, M. Flejszar, P. Chmielarz „From non-conventional ideas to multifunctional solvents inspired by green chemistry: A fancy or sustainable macromolecular chemistry?”, Green Chemistry 2023, 25, 522-542.)
W publikacji [D9] Doktorantka skupiła się na opracowaniu procedury polimeryzacji monomerów nie mieszających się z wodą, wykorzystując miniemulsję wytworzoną z udziałem wina wytrawnego.

W efekcie zrealizowanych prac eksperymentalnych Doktorantka zaproponowała szereg rozwiązań pozwalających na przyjazną środowisku, kontrolowaną syntez funkcjonalnych szczotek polimerowych szczepionych z uprzednio bromowanej powierzchni modyfikowanego substratu organicznego lub nieorganicznego. **Oceniając całość pracy stwierdzam, że stanowi ona oryginalne i kompleksowe podejście do projektowania oraz otrzymywania materiałów polimerowych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją.**

Sposób przedstawienia wyników badań wraz z ich omówieniem, w tym przy zastosowanych różnorodnych metodach badawczych oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki zarówno w zakresie inżynierii chemicznej, chemii jak i inżynierii materiałowej.

W związku z powyższym uważam, że przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr Flejszar prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie inżynieria chemiczna o czym świadczy bardzo wysoki poziom merytoryczny prezentowanych wyników oraz niewątpliwie dowodzi umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.

Praca doktorska - ocena merytoryczna

Uwagi krytyczne i pytania

Nie mam istotnych uwag krytycznych do rozprawy doktorskiej Pani mgr Moniki Flejszar. Praca ta została przygotowana bardzo starannie zarówno pod względem merytorycznym jak i edytorskim. Stanowi też niewątpliwie przyczynek do poszerzenia wiedzy na temat syntezy materiałów polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną



dezaktywacją. Recenzowana praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie oraz uwagi polemiczne. Usterki edytorskie dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, które wynikają w moim przekonaniu z objętości przygotowywanego materiału, który sumarycznie wynosi ponad 450 stron wraz ze wszystkimi załącznikami stanowiącymi publikacje naukowe i materiały stanowiące suplementy do załączonych publikacji.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymieniałbym następujące:

- 1) Procesy fotochemiczne wymagają dostarczania odpowiedniej ilości światła, które jest wykorzystywane do inicjacji reakcji. Ważne jest, aby używać: odpowiedniego źródła światła i dostosować: jego intensywność do konkretnego procesu. W związku z powyższym iż część prac eksperymentalnych była realizowana z wykorzystaniem techniki foto-ATRP to moje pytania głównie dotyczą warunków prowadzenia procesów.

- 1.1. Różne rodzaje źródeł światła mogą mieć: różne charakterystyki emitowanego światła, takie jak spektrum, intensywność: czy rozkład światła. Wybór odpowiedniego źródła światła jest istotny dla efektywności procesu fotochemicznego. W pracach [D4] oraz [D6] Doktorantka wykorzystowała źródło światła w postaci diod LED o długości fali $\lambda_{\max}=460\text{nm}$ (oraz nieznannej intensywności). Czym kierowano się w wyborze takiej długości fali we wspomnianych pracach?

- 1.2. Czy wykonywano pomiar intensywności światła padającego na naczynie reakcyjne, czy uwzględniono odległość źródła światła od naczynia reakcyjnego?

Wszystkie te czynniki mają zasadnicze znaczenie w procesach fotochemicznych, które mogą być optymalizowane pod kątem warunków prowadzenia procesu. Dlatego też: dodatkowe pytanie czy Doktorantka prowadziła prace mające na celu optymalizację warunków prowadzenia procesu foto-ATRP z uwzględnieniem takich czynników jak czas naświetlania, intensywność światła i długość: fali, tak aby uzyskać optymalne wyniki



- 2) Niektóre procesy fotochemiczne wymagają stałej lub kontrolowanej temperatury. W takich przypadkach konieczne może być stosowanie odpowiednich termostatów lub chłodzenia, aby utrzymać optymalne warunki reakcji.
- 2.1. Czy fotoreaktor który dość słabo jest opisany w pracach, w których wykorzystuje się technik foto-ATRP był w jakiś sposób termostatowany?
- 2.2. Czy prowadzono prace mające na celu określenie warunków temperaturowych wpływających na opracowane techniki prowadzenia syntezy szczotek polimerowych z różnych powierzchni płaskich?
- 3) W pracy doktorskiej wskazanych zostało wiele potencjalnych kierunków rozwoju technik otrzymywania szczotek polimerowych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją, jednak tutaj prosiłabym Autorkę o przedstawienie, które z opracowanych przełomowych osiągnięć prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej mają możliwość przemysłowego zastosowania? Prosiłabym o krytyczne odniesienie się do swoich osiągnięć i w niemniejszym podsumowaniu prosiłabym uwzględnić tutaj skalowalność opracowanych i stosowanych technik przykładowo czy technika uproszczonej elektrochemicznie kontrolowanej ATRP może mieć przemysłowe zastosowanie jeśli tak to jakie kierunki zastosowania oraz dla jakich materiałów tej metody Autorka uważa za potencjalnie obiecujące?

Wymienione przeze mnie drobne niedociągnięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Z kolei postawione pytania są zaproszeniem do dyskusji naukowej w trakcie publicznej obrony.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji dysertacja Pani mgr Moniki Flejszar zawiera szereg elementów nowości naukowej tym samym stanowi istotny wkład w rozwój dziedziny nauk inżynierijno-technicznych. Ponadto oceniana praca

Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej

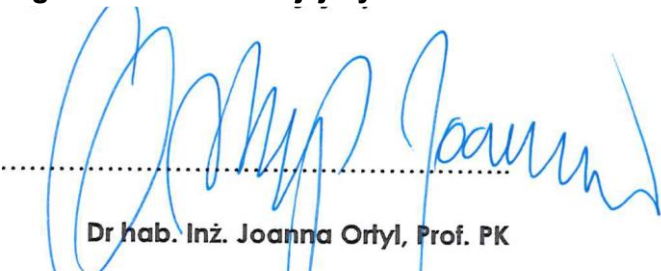
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
e-mail: jortyl@pk.edu.pl
tel.: +48 511970329



doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a zatem spełnia wymogi formalne zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w przez Ustaw Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U.z 2022 r. poz. 574ze zm.) **formułuję więc na tej podstawie wnioski do rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr Moniki Flejszar do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.**

Dodatkowo zważywszy, że przedłożona do recenzji praca doktorska jest: 1) bardzo bogata metodycznie, 2) stanowi przyczynek do poszerzenia wiedzy na temat metod syntezy szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją; 3) dostarcza nowych i wartościowych informacji no temat nowych kierunków rozwoju technik inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu; 4) wskazuje, że pozyskana wiedza może być zastosowana praktycznie; 5) prezentuje wyniki, z których wszystkie zostały opublikowane a więc przeszła wnikliwy proces recenzji w renomowanych czasopismach, a ponadto, 6) doktorantka ze swobodą wykorzystuje różnorodne narzędzia badawcze stosowane nie tylko w chemii czy inżynierii materiałowej, ale również w inżynierii chemicznej, **biorąc powyższe pod uwagę z pełnym przekonaniem stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr Moniki Flejszar z uwagi na wysoki poziom naukowy oraz wybitny dorobek naukowy Doktorantki zasługuje na wyróżnienie. Dlatego też zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.**



.....

Dr hab. Inż. Joanna Ortyl, Prof. PK

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej