

Dr hab. n. med. David Aebisher, prof. UR
Zakład Fotomedycyny i Chemii Fizycznej
Instytut Nauk Medycznych
Kolegium Nauk Medycznych
Uniwersytet Rzeszowski
Warzywna 1A, 35-310 Rzeszów
e-mail: daebisher@ur.edu.pl

Rzeszów, 8 kwiecień 2024

Recenzja rozprawy doktorskiej na stopień doktora

w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych

w dyscyplinie inżynieria chemiczna

Mgr. inż. ANGELIKI MACIOR

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. PAWEŁ CHMIELARZ

Promotor pomocniczy: dr. inż. Izabela Zaborniak

**Tytuł rozprawy doktorskiej: SYNTEZA ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH
POCHODZENIANATURALNEGO SZCZEPIONYCH Z POWIERZCHNI ORGANICZNYCH**

Przedstawiona do mojej recenzji rozprawa doktorska **Pani Magister inżynier Angeliki Macior** została wykonana i przygotowana pod opieką promotora **Pana Profesora dr hab. inż. inż. Pawła Chmielarza** z Katedry Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie oraz pod opieką promotora pomocniczego **Pani doktor inż. Izabeli Zaborniak**.

Wykaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe w przedstawionej do mojej opinii rozprawie doktorskiej **Pani Magister inżynier Angeliki Macior** obejmuje 4 publikacje o zasięgu międzynarodowym. W tym cyklu złożonym z 4 publikacji **Doktorantka Pani Magister inżynier Angelika Macior** jest pierwszym autorem w dwóch publikacjach i drugim autorem w dwóch kolejnych publikacjach. Wszystkie 4 publikacje były recenzowane w redakcjach edytorskich renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, były to Polymer, Molecules and ACS Applied Polymer Materials. **W zakresie tego cyklu publikacji Doktorantka uzyskała imponujący rezultat rocznego wskaźnika Impact Factor wynoszącego 18.4 punkty IF oraz 36 cytowań od 2021 roku.** Ponadto **Doktorantka Pani Magister inżynier Angelika Macior** w załączonym do rozprawy wykazie prac naukowych stanowiących dodatkowe osiągnięcia naukowe umieściła 3 prace z rezultatem **łącznie**

wskaźnika Impact Factor wynoszący 12.5 punktów IF oraz 11 cytowań. Uzyskana liczba cytowań autorskich wszystkich prac Pani **Magister inżynier Angeliki Macior** pozwoliła na uzyskanie indexu Hirsha 5.

Pani Mgr inż. Angelika Macior jest bardzo aktywnym członkiem społeczności akademickiej co potwierdza przynależność do kilku organizacji na Politechnice Rzeszowskiej i innych na poziomie ogólnopolskim i poziomie międzynarodowym. **Pani Magister inżynier Angelika Macior** była i pozostaje na dzień dzisiejszy członkiem Studenckiego i Doktoranckiego Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej „IPSUM”, członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego - sekcja „Elektrochemia” oraz sekcji „Polimery” a także członkiem European Chemical Society.

Do osiągnięć w zakresie twórczym a jednocześnie komercyjnym **Doktorantki Pani Magister inżynier Angeliki Macior** należy zaliczyć współautorstwo zgłoszenia patentowego o tytule „Polimery gwiaździste, sposób otrzymywania polimerów gwiaździstych oraz ich zastosowanie”.

Przedstawiona do mojej recenzji praca jest oprawionym wydrukiem komputerowym w formie monografii, liczy 123 strony i jest napisana czcionką Times New Romano wymiarze 12 z zachowaniem 1,5 wierszowego odstępu pomiędzy kolejnymi wierszami. Bardzo wysoko oceniam prace edytorską doktorantki jak i znajomość analizy statystycznej.

Przede wszystkim bardzo wysoko doceniam przedstawienie wyników i prawidłowość układu pracy oraz dobór literatury. Układ rozprawy sprawia że jest ona bardzo logicznie ułożona a całość bardzo starannie wyedytowana. Rozprawa składa się z ośmiu części, którymi są: Wstęp, Część Literaturowa, Część Eksperymentalna, Wyniki badań i dyskusja wyników, Podsumowanie i wnioski, Literatura, Streszczenie i Wykaz osiągnięć naukowych.

W pracy cytowane jest 211 pozycji, które są proporcjonalnie rozłożone w poszczególnych częściach dzieła. Rozprawa zawiera również Wykaz symboli i skrótów zastosowanych w pracy doktorskiej, co znacznie ułatwia czytanie. Jednobrzmiące streszczenia zamieszczone są w dwóch językach w polskim i angielskim. Struktura streszczenia i treść dobrze oddaje przebieg i wyniki pracy własnej doktorantki. Część Eksperymentalna przedstawia horyzont nowych i ciekawych badań wykonanych przez doktorantkę . **Pani Magister inżynier Angelika Macior** solidnie i dokładnie przedstawiła wstęp do tematyki w części literaturowej, która

ukierunkowała nurt dalszych części pracy. Część literaturowa przedstawiona jest na szesnastu stronach i zawiera 170 cytowań pozycji literaturowych, które są proporcjonalnie rozłożone w podrozdziałach takich jak: skład chemiczny i budowa strukturalna drewna, zmienność budowy oraz właściwości fizykochemiczne i chemiczne drewna pod wpływem czynników biologicznych oraz fizycznych, charakterystyka właściwości technicznych drewna jako materiału warsztatowego oraz konstrukcyjnego, metoda modyfikacji struktury drewna w celu ulepszenia właściwości użytkowych, polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją oraz techniki polimeryzacja rodnikowej z przeniesieniem atomu stosowane do modyfikacji ligniny.

Część doświadczalna rozpoczyna się starannym wykazem odczynników zastosowanych w syntezach i analizach w niniejszej pracy badawczej i wykazem aparatury wraz ze sprzętem laboratoryjnym. Do najważniejszych technik użytych w pracy badawczej należy chromatografia żelowa, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, analiza dynamicznego rozpraszania światła, spektroskopia Ramana, spektroskopia w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego, spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów, skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, woltamperometria cykliczna, elektroliza preparatywna, mikroskopia sit atomowych i elipsometria. Opisane dokładnie są również metodologie tj. kąta zwilżania wody, pomiaru absorpcji wody, roztworu wodnego kwasu i soli, analiza właściwości przeciwbakteryjnych modyfikowanego drewna, wyznaczanie minimalnego stężenia hamującego czyli minimalne działanie bakteriobójcze, analiza statystyczna, profilometr optyczny 3D oraz procedura szczepienia szczotek.

Rozprawa doktorska mgr inż. Angeliki Macior została przygotowana w oparciu o wyniki własnych badań przedstawionych w cyklu publikacji.

[1] Izabela Zaborniak, Angelika Macior, Paweł Chmielarz, Marleny Caceres Najarro, Joseph Iruthayaraj: „**Lignin-based thermoresponsive macromolecules via vitamin-induced metal-free ATRP**”, **Polymer** 2021, 219, 123537. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123537

Impact Factor₂₀₂₁: 4,4; Impact Factor_{5-letni}: 4,2; Liczba cytowań: 20

[2] Izabela Zaborniak, Angelika Macior, Paweł Chmielarz[‡], Joanna Smenda, Karol Wolski: „**Hydrophobic modification of fir wood surface via low ppm ATRP strategy**”, **Polymer** **2021**, 228, 123942. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123942

Impact Factor₂₀₂₁: 4,4; Impact Factor_{5-letni}: 4,2; Liczba cytowań: 9

[3] Angelika Macior, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz[‡], Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Ciszkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „**A new protocol for ash wood modification: Synthesis of hydrophobic and antibacterial brushes from the wood surface**”, **Molecules** **2022**, 27, 890 (invited research article). DOI:10.3390/molecules27030890

Impact Factor₂₀₂₂ 4,6; Impact Factor_{5-letni}: 4,9; Liczba cytowań: 7

[4] Angelika Macior, Izabela Zaborniak, Karol Wolski, Kaja Spilarewicz, Joanna Raczkowska, Natalia Janiszewska, Kamil Awsiuk, Paweł Chmielarz[‡]: „**Synthesis of hydrophobic and antifouling wood-polymer materials through SI-ATRP: Explore a versatile engineering pathway for the functionalization of diverse wood types**”, **ACS Applied Polymer Materials**, w recenzji. DOI: n/a[†] Impact Factor₂₀₂₂: 5,0; Impact Factor_{5-letni}: 5,1; Liczba cytowań: n/a

Doktorantka przedstawiła bardzo ciekawe wyniki badań w oparciu o dobrze dobrany model eksperymentalny z wykorzystaniem wysokiej klasy aparatury naukowo-badawczej. Ważnym rezultatem badań prezentowanych w ramach rozprawy doktorskiej jest zastosowanie szczepienia hydrofobowych szczotek polimerowych. Zadaniem tej modyfikacji była redukcja absorpcji wody w strukturze drewna. Wykonanie tej preparatywnej procedury ma za zadanie chronić drewno przed czynnikami atmosferycznymi. Ochrona drewna wykonana w ten sposób może służyć przez drugi okres użytkowania drewna czy jego wyrobów. Zagadnienie to jest ważne i jest innowacyjne w tej dziedzinie nauki. Wiadomo jest, że przechowywanie drewna w wilgotnych warunkach powoduje pęcznienie drugorzędowych ścian komórkowych i prowadzi do powolnej hydrolizy węglowodanów, co skutkuje rozluźnieniem jego włóknistej struktury i degradacją. Z drugiej strony poddanie drewna suszeniu powoduje ekstremalny skurcz i wówczas drewno ma tendencję do pęknięcia, wypaczania i kruszenia się. Zatem innowacja jest użyteczna w praktyce ale także i może znaleźć zastosowanie w renowacji czy ochronie zabytków.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej **Doktorantka Pani Magister inżynier Angelika Macior** zaprezentowała wyniki, które głównie dotyczyły badań nad modyfikacją komponentów ściany komórkowej drewna oraz surowego drewna technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm) lub bez udziału metalicznego katalizatora. W przedstawionej metodologii modyfikacji ligniny oraz szczepienia związków wielkocząsteczkowych z naturalnych włókien surowego drewna Doktorantka wskazała innowacyjną koncepcję ulepszenia właściwości oraz wydłużenia czasu użytkowania materiałów drewnianych i drewnopochodnych.

Doktorantka Pani Magister inżynier Angelika Macior prowadziła badania dotyczące możliwości wykorzystania szeroko dostępnej ligniny do syntezy związków wielkocząsteczkowych, jako struktur wielofunkcyjnych do zastosowań w systemach dostarczania leków do komórek docelowych z możliwością kontrolowanego ich uwalniania. W tym procesie wykorzystano proces modyfikacji ligniny szczepiąc termoczułe polimery - POEGMA z jej struktury, stosując fotoindukowaną polimeryzację rodnikową zastępując metaliczny katalizator dwuskładnikowym układem fotokatalitycznym składającym się z witamin - B2 (ryboflawina) w roli fotokatalizatora oraz C (kwas askorbinowy) w roli donora elektronu.

Doktorantka Pani Magister inżynier Angelika Macior zmodyfikowała komponenty ściany komórkowej surowego drewna (7 gatunków europejskich - jodła, jesion, dąb, modrzew, wiśnia, klon i orzech oraz 2 gatunków egzotycznych - jatoba i merbau) poprzez kowalencyjne przyłączenie polimerów o właściwościach hydrofobowych (szczotki polimerowe PnBA, PnBA-b-PtBA oraz PMMA), antybakteryjnych (PDMAEMA po czwartorzędowaniu grup aminowych obecnych w łańcuchach bocznych podjednostek monomeru) oraz przeciwporostowych (POEGMA) stosując techniki SI-ATRP ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm).

Proces ten był możliwy dzięki obecności grup hydroksylowych pochodzących z komponentów ściany komórkowej drewna - celulozy, hemicelulozy oraz ligniny, które przekształcono na drodze estryfikacji do α -bromoestrów, umożliwiając tym samym wprowadzenie struktur inicjujących przebieg polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Grubości szczotek polimerowych wyznaczono stosując mikroskopię sit atomowych i elipsometrię.

Z przyjemnością przeczytałem i zrecenzowałem prace pt. **SYNTEZA ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH POCHODZENIA TURALNEGO SZCZEPIONYCH Z POWIERZCHNI ORGANICZNYCH**. Przedstawiona rozprawa doktorska omawia monotematyczny materiał, który obejmuje wyniki badań opublikowanych przez Doktorantkę. Cykl publikacji ma charakter innowacyjny w zakresie części eksperymentalnej. Analiza dotychczasowych osiągnięć naukowo-badawczych **Pani mgr inż. Angeliki Macior** w postaci przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej upoważnia mnie jako Recenzenta do wyrażenia mojej wysoce pozytywnej opinii o wykonanej pracy. Innowacyjność badań i konsekwencja naukowa Doktorantki poparta jest zdolnością do przejrzystego przedstawiania wyników i formułowania wniosków. Rozprawa doktorska udowadnia, że **mgr inż. Angelika Macior** jest pracownikiem nauki w pełni zdolnym do realizowania samodzielnych i twórczych koncepcji naukowych.

Na podstawie wymienionych przeze mnie stwierdzeń i wniosków poznawczych powyższej rozprawy doktorskiej uważam, że rozprawa doktorska **Pani mgr inż. Angeliki Macior** spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. z 2022 r., poz. 574 ze zm.)

W związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Politechniki Rzeszowskiej o kontynuowanie postępowania o nadanie **Pani mgr inż. Angelice Macior** stopnia doktora **w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna**. Jednocześnie składam wniosek o jej wyróżnienie, z uwagi na wysoką wartość naukową i istotny wkład uzyskanych wyników w rozwój **dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna**.

Z poważaniem

Dr hab. n. med. David Aebisher, prof. UR

University of Rzeszów

Prekan Kolegium Nauk Medycznych Uniwersytet Rzeszowski
Kierownik Zakładu Fotomedycyny i Chemii Fizycznej

n, med. David Aebisher, prof. UR

dr hab. n. med. David Aebisher, prof. UR