



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, 06 kwietnia 2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Angelika Macior

**pt. "SYNTEZA ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECzkOWYCH POCHODZENIA NATURALNEGO
SZCZEPIONYCH Z POWIERZCHNI ORGANICZNYCH"**

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

jako promotora pracy doktorskiej

oraz pod kierunkiem dr. inż. Izabela Zaborniak jako promotora pomocniczego

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

I. 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 a na promotora pomocniczego dr. inż. Izabela Zaborniak.

II. Praca doktorska - wymogi formalne

Dysertacja liczy 123 strony i składa się z trzech głównych części obejmujących: część literaturową, część doświadczalną, oraz finalnej część stanowiącą opis wyników badań wraz

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

✉-mail: jortyl@pk.edu.pl



z dyskusją uzyskanych rezultatów, zakończone podsumowaniem wraz ze wskazaniem wniosków końcowych z zakresu zrealizowanej pracy doktorskiej. W obręb pracy doktorskiej wchodzi dwie sekcje uzupełniające obejmujące pierwszą sekcję zlokalizowaną na początku pracy doktorskiej, no którą składa się : (1) wykaz prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe opisane w postaci rozprawy doktorskiej; (2) wykaz prac naukowych stanowiących dodatkowe osiągnięcia naukowe a także (3) wykaz symboli i skrótów stosowanych w pracy doktorskiej. Druga sekcja uzupełniająca stanowi (1) wykaz literatury; (2) wykaz skrótów i symboli stosowanych w pracy oraz (3) do rozprawy doktorskiej dotoczone zostało też wymagane zapisami ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. prawo o szkolnictwie wyższym i nauce streszczenie w języku angielskim. Bibliografia obejmuje 211 pozycje literaturowe, które zostały dobrane w sposób właściwy.

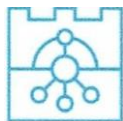
Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Angeliki Macior **stanowi pracę pisemną w ujęciu klasycznym przyjętym dla prac eksperymentalnych**. Tym samym przedłożona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe przyjęte dla tej formy prezentacji rozprawy doktorskiej. Dodatkowo na uwagę zasługuje fakt ponumerowania każdej z publikacji będącej efektem realizacji niniejszej pracy doktorskiej co niewątpliwie ułatwiło śledzenie pracy naukowej Doktorantki wraz z rozwojem zaprezentowanego problemu naukowo-badawczego, będącego przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej.

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 uzyskany przez Panią mgr inż. Angeliki Macior w czasie realizacji niniejszej pracy doktorskiej, dorobek naukowy, no który składa się przede wszystkim 3 publikacje naukowe już opublikowane oraz 1 publikacja będąca w trakcie procesu recenzji w czasopiśmie naukowym. Dodatkowo Doktorantka jest współautorką kolejnych 3 publikacji naukowych w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim IF wynikających z dodatkowej aktywności naukowej. Sumarycznie dano to współczynnik *Impact Factor* równy 30,9 dla wszystkich publikacji wchodzących w skład dorobku naukowego Doktorantki (według bazy Web of Science). Do dorobku Doktorantki należy także zaliczyć 1 zgłoszenie patentowe w UPRP, czynny udział w kilku międzynarodowych konferencjach naukowych, udział w roli współwykonawcy w 3 projektach naukowych, odbycie zagranicznego stażu naukowego na Wydziale Chemicznym University of Padova, Padwa (Włochy). Nie ulega więc wątpliwości, że zarówno zakres prowadzonych badań jak i osiągnięte wymierne efekty publikacyjne świadczą o tym, że Pani mgr inż. Angeliki Macior **wykazuje się bardzo dobrą aktywnością naukową**.

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



III. Praca doktorska - ocena merytoryczna

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

Celem przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej było opracowanie metodologii otrzymywania związków wielkocząsteczkowych z wykorzystaniem technik polimeryzacji rodnikowej o charakterze kontrolowanym (głównie z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP)) szczepionych z powierzchni organicznych pochodzenia naturalnego. Nowatorskim aspektem prac badawczych prowadzonych przez Doktorantkę w ramach rozprawy doktorskiej było szczepienie polimetakrylanów o właściwościach hydrofobowych, antybakteryjnych oraz przeciwporstowych z różnych gatunków drewna, które stanowiło modyfikowaną powierzchnię organiczną. W tym celu Doktorantka stosowała powierzchniowo inicjowana polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (SI-ATRP). Motywacją do podjęcia niniejszej tematyki badawczej przez Doktorantkę była chęć podjęcia wyzwania jakim jest modyfikacja surowego drewna w celu ulepszania jego właściwości użytkowych w celu poprawy jego odporności na czynniki zewnętrzne wywołujące degradację. Drewno pomimo wysokiej trwałości i estetycznego wyglądu charakteryzuje się wysoką hydrofilowością, co w konsekwencji może właśnie prowadzić do degradacji przez szereg czynników zarówno abiotycznych (chemicznych fizycznych), jak i biotycznych (biologicznych), które często działają jednocześnie. Ze względu na konieczność opracowania przyjaznych dla środowiska technik konserwacji powierzchni drewna bez konieczności stosowania lotnych związków organicznych (LZO), **uwzględniłam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i dodatkowo niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i użytkowego punktu widzenia.**

Pierwszą część przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej stanowi opracowanie teoretyczne na temat budowy strukturalnej i składu chemicznego komponentów ściany komórkowej drewna, zmienności budowy drewna, tzn. zmian właściwości fizyko-mechanicznych i chemicznych pod wpływem czynników fizycznych oraz biologicznych, jak również charakterystyki właściwości technicznych drewna. W tej części pracy Doktorantka omówiła również polimeryzację rodnikową z odwracalną dezaktywacją (RDRP), w tym metodę polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, jak również najnowsze doniesienia na temat technik ATRP charakteryzujących się niskim stężeniem katalizatora. Ponadto Autorka zaprezentowała na podstawie analizy literatury techniki ATRP wykorzystywane dotychczas do

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



modyfikacji elementów ściany komórkowej drewna, tj. ligniny oraz różnorodnych gatunków surowego drewna (europejskich i egzotycznych).

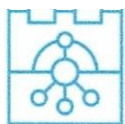
W kolejnej części dysertacji Doktorantka opisała zrealizowane prace badawcze dotyczące modyfikacji ligniny oraz surowego drewna za pomocą technik polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Do modyfikacji ligniny Autorka zastosowała substancje pochodzenia naturalnego w roli czynników kontrolujących syntez szczotek polimerowych z jej rdzenia. Ponadto Doktorantka dokonała szczegółowej analizy mechanizmu i kinetyki ATRP w celu uzyskania optymalnych warunków syntez precyzyjnie zdefiniowanych rozgałęzionych polimerów szczepionych ze wspomnianej struktury ligniny. Uzyskane przez Doktorantkę w efekcie realizacji prac eksperymentalnych makrocząsteczki następnie poddała eksperymentom uwalniania substancji biologicznie czynnej z miceli monomolekularnych, potwierdzając termoczuły charakter uzyskanych finalnych produktów polimerowych. Rezultaty tych prac Autorka opisała w publikacji naukowej oznaczonej akronimem [D1]: I. Zaborniak, **A. Macior**, P. Chmielarz, M.C. Najarro, J. Iruthayaraj: „Lignin-based thermoresponsive macromolecules via vitamin-induced metal-free ATRP”, **Polymer** **2021**, 219, 123537 (IF 2021: 4,4; IF 5-letni: 4,2; Liczba cytowań: 20).

W dalszej części opisu prac eksperymentalnych Doktorantka **zaprezentowała autorską metodologię modyfikacji surowego drewna**. Wspominana opracowana przez Doktorantkę procedura obejmowała funkcjonalizację różnych gatunków surowego drewna w wyniku estryfikacji obecnych w ich strukturze grup hydroksylowych do α -bromoestrów, wbudowując tym samym miejsca inicjacji ATRP. Opracowana koncepcja przewidywała również możliwość szczepienia łańcuchów polimerowych o różnorodnej charakterystyce z otrzymanych bromowanych struktur drewna. Na tym etapie Doktorantka podjęła szeroko zakrojone badania nad otrzymaniem kompozytów typu drewno-polimer o charakterystyce hydrofobowej, przeciwbakteryjnej oraz przeciwporostowej, w tym celu przeprowadziła szczegółową analizę struktury chemicznej oraz właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych materiałów. Wyniki zrealizowanych prac zostały opublikowane w trzech pracach naukowych [D2]: I. Zaborniak, **A. Macior**, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski: „Hydrophobic modification of fir wood surface via low ppm ATRP strategy”, **Polymer** **2021**, 228, 123942. (IF 2021: 4,4; IF 5-letni: 4,2; Liczba cytowań: 9); [D3] **A. Macior**, Izabela Zaborniak, Paweł Chmielarz, Joanna Smenda, Karol Wolski, Ewa Cizkowicz, Katarzyna Lecka-Szlachta: „A new protocol for ash wood modification: Synthesis of hydrophobic and antibacterial brushes from the wood surface”, **Molecules** **2022**, 27, 890. (IF 2022 4,6 ; IF 5-letni: 4,9; Liczba cytowań: 7) oraz przedłożone do publikacji do redakcji [D4] **A. Macior**, I. Zaborniak, K. Wolski, K. Spilarewicz, J. Raczowska,

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



N.Janiszevska, K. Awasuk, P. 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.**

W efekcie zrealizowanych prac eksperymentalnych Doktorantka zaproponowała szereg rozwiązań, których przydatność można uznać jako **innowacyjną metodologię otrzymywania produktów typu drewno-polimer udowadniając przy tym, iż stosowane w niniejszej pracy doktorskiej przez Doktorantkę techniki ATRP stanowią wszechstronne i przyjazne dla środowiska narzędzie do modyfikacji komponentów ściany komórkowej drewna.** W ten sposób Doktorantka udowodniła aplikacyjny charakter zastosowania technik ATRP w kontekście zastosowania ich z wykorzystaniem materiału jakim jest drewno czyniąc go cennym materiałem do szerszego zakresu zastosowań o kontrolowanych właściwościach hydrofobowych i przeciwporostowych.

Oceniając całość pracy stwierdzam, że **stanowi ona oryginalne i kompleksowe podejście do opracowania nowej metodologii modyfikacji zarówno komponentów ściany komórkowej drewna tj. ligniny, jak i surowego drewna, stosując w tym celu techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowanym stężeniem katalizatora (low ppm) lub bez udziału metalicznego katalizatora.**

Sposób przedstawienia wyników badań wraz z ich omówieniem, w tym przy zastosowanych różnorodnych metod badawczych oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki w zakresie inżynierii chemicznej.

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

IV. Proco doktorska - ocena merytoryczna **Uwagi krytyczne i pytania**

Nie mam istotnych uwag krytycznych do rozprawy doktorskiej **Pani mgr inż. Angelika Macior.** Proco 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 z wykorzystaniem

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: ortyl@pk.edu.pl



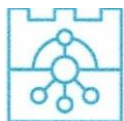
polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją. Recenzowana praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych niedociągnięć i niezręcznych sformułowań, które stanowią bardziej usterki edytorskie niż uwagi o charakterze merytorycznym. Niemniej jednak do obowiązków recenzenta należy również wskazanie pewnych niezgodności, uwag czy też pytań, które nasunęły się podczas lektury pracy doktorskiej. Dlatego też, z uwag merytorycznych i polemicznych wymieniałabym następujące:

- 1) W prezentowanej pracy [D1] wykorzystano proces modyfikacji ligniny temoczułymi polimerami poprzez zastosowanie fotoindukowanej ATRP (metal-free ATRP) bez udziału metalicznego kompleksu katalitycznego, stosując witaminy tj. ryboflawin (witamina B2) w roli fotokatalizatora oraz kwas askorbinowy (witamina C) w roli łagodnego czynnika redukującego. Czy Doktorantka może odnieść się do innych metod dotychczas opisanych w literaturze dotyczących modyfikacji ligniny z wykorzystaniem techniki ATRP. Jakiej są przewagi opracowanego systemu opartego na wykorzystaniu techniki metal-free ATRP z wykorzystaniem światła niebieskiego 460 nm oraz witamin nad technikami opisanymi dotychczas w literaturze, które Doktorantka przywołuje w części literaturowej niniejszej pracy (strona 31).
- 2) Proszę o odniesienie się do fragmentu w którym Doktorantka na stronie 54 pisze: „Ponadto podjęto badania elektrochemiczne celem wskazania możliwości zastosowania uzyskanej struktury w roli inicjatora ATRP poprzez wyznaczenie stałej szybkości elektrochemicznego procesu katalitycznego (EC^1). Wyznaczona wartość wyniosła $1,67 (\pm 0,23) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, co wskazuje na wysoką efektywność uzyskanego inicjatora w ATRP.” - proszę o dokładne przedstawienie metodologii badań elektrochemicznych mających na celu określenie przydatności dobranych komponentów w systemie foto-inicjującym złożonym z KL-Br10 oraz ryboflawiny i kwasu askorbinowego, niewiele miejsca poświęcono temu zagadnieniu w przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej a wydaje się to być kluczowym aspektem w doborze poszczególnych składników w celu uzyskania efektywnej foto-inicjacji techniką metal-free ATRP.
- 3) Czy w prowadzonych pracach w jakiś sposób wyznaczano lub próbowano wyznaczyć liczbę miejsc inicjacji na przygotowanym makro-inicjatorze o rdzeniu drewna (po procesie estryfikacji inicjatorem ATRP (drewno-Br))?
- 4) Czy rodzaj drewna (Doktorantka badała bowiem 7 gatunków europejskich - jodła, jesion, dąb, modrzew, wiśnia, klon i orzech oraz 2 gatunki egzotyczne - jatoba i merbau) stosowanego w procesie estryfikacji inicjatorem ATRP, które później docelowo pełniło

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



rolę mokrójnicjatora-ATRP (drewno-Br) miał wpływ na efektywność procesu estryfikacji, liczbę miejsc inicjacji lub no efektywność prowadzonych procesów szczepienia polimerów. Czy pochodzenie oraz tym samym różnorodność chemiczna drewna miała jakiś widoczny wpływ no efektywność prowadzonych procesów? Czy na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można mówić o tym że dany gatunek drewna (odpowiednio oczywiście zmodyfikowane drewno-Br), jest łatwiejszym lub trudniejszym materiałem w procesach szczepienia szczotek? Czy na tym etapie badań można podać tego typu wnioski podsumowujące?

- 5) W pracy doktorskiej wykorzystano dwie techniki ATRP (m.in.: SARA ATRP; Ag^o ARGET ATRP) do modyfikacji powierzchni drewna prowadzących do szczepienia szczotek polimerowych, jednak tutaj prosiłabym Autorkę o przedstawienie, która z opracowanych metodologii prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej wykazuje możliwość przemysłowego zastosowania?

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

V. Wniosek końcowy

Podsumowując niniejszą ocenę rozprawy doktorskiej uważam, że zarówno struktura pracy oraz prezentowane treści nie budzą zastrzeżeń. Poruszone w niej zagadnienia stanowią oryginalne podejście do problemu badawczego i są ważne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Liczba przeprowadzonych eksperymentów oraz całe spektrum zastosowanych technik badawczych potwierdzają wiedzę i umiejętności Doktoranta do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. **Stwierdzam, że przedłożona do recenzji dysertacja Pani mgr inż. Angelika Macior zawiera szereg elementów nowości naukowej tym samym stanowi istotny wkład w rozwój dziedziny nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.** Ponadto, przedłożona do oceny rozprawa doktorska **stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i technologicznego**, 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 Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym

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



i nauce z 20 lipca 2018 r. (Dz.U.z 2022 r. poz. 574ze zm.) **formułuję więc na tej podstawie wniosek do rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr inż. Angelika Macior do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.**

Dodatkowo zważywszy, że przedłożona do recenzji praca doktorska jest: 1) bogata metodycznie; 2) stanowi przyczynek do poszerzenia wiedzy no temat metod modyfikacji powierzchni organicznych typu drewno z wykorzystaniem technik ATRP; 3) dostarcza nowych i wartościowych informacji no temat nowych kierunków zastosowania technik inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu; 4) wskazuje, że pozyskana wiedza może być zastosowana praktycznie; 5) prezentuje wyniki, które zostały opublikowane a więc przeszła wnikliwy proces recenzji w renomowanych czasopismach; stwierdzam, że niniejsza praca doktorska Pani mgr inż. Angelika Macior zasługuje no 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