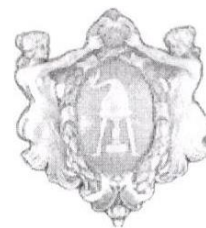




POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW
Prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel.: (22) 234 73 17. tel./fax: (22) 628 27 41
e-mail: pawel.parzuchowski@pw.edu.pl



Warszawa, 04.04.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Angeliki Macior: "Synteza związków wielkocząsteczkowych pochodzenia naturalnego szczepionych z powierzchni organicznych"

Problem kurczenia się zasobów kopalnych, a także zanieczyszczenia środowiska odpadami z tworzyw sztucznych skłaniają zespoły naukowe do ponownego, uważnego przyjrzenia się materiałom pochodzenia naturalnego. Odbywa się to wielotorowo. Trwają prace nad wykorzystaniem surowców odnawialnych do syntezy biotworzyw, w tym biodegradowalnych, takich jak polilaktyd, czy polihydroksyalkaniany. Poszukiwane są też materiały i technologie, których negatywny wpływ na środowisko byłby jak najmniejszy.

Drewno i materiały drzewne od zawsze stanowiły podstawowy materiał konstrukcyjny. Są więc naturalnym kandydatem, gdy chodzi o opracowanie realnej alternatywy dla tworzyw sztucznych. Badania nad strukturą, modyfikacją właściwości drewna oraz w szczególności zagospodarowaniem odpadów przemysłu drzewnego pozostają ciągle jednymi z najbardziej aktualnych tematów, w które doskonale wpisuje się recenzowana rozprawa.

Praca doktorska pani mgr inż. Angeliki Macior została wykonywana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej w zespole prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza uznanego eksperta w dziedzinie kontrolowanej polimeryzacji wolnorodnikowej przy udziale dr inż. Izabeli Zaborniak jako promotora pomocniczego.

Doktorantka za cel pracy postawiła sobie opracowanie metod modyfikacji drewna i surowców drewnopochodnych (ligniny) wykorzystując techniki polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) ze zredukowaną ilością katalizatora lub bez jego użycia.

Obszerna, bo licząca 123 strony, zawierająca 5 tabel, 23 rysunków i schematów i 211 pozycji literaturowych rozprawa doktorska mgr inż. Angeliki Macior została napisana w formie przewodnika

po publikacjach. Zawiera części: literaturową, eksperymentalną i dyskusję wyników. Na końcu umieszczono spis literatury oraz dorobku naukowego Doktorantki. Na uwagę zasługuje również bardzo obszerny spis skrótów i definicji. Pracę czyta się łatwo, choć niektórych kluczowych informacji należy szukać w publikacjach źródłowych i powiązanych z nimi materiałach dodatkowych. Zdaniem recenzenta proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami są nieco zachwiane i można było je rozłożyć nieco inaczej, mniejszy nacisk kładąc na opis procedur syntetycznych, a większy na interpretację wyników badań.

Rozprawa zawiera jasno sformułowany cel badań, a kończy się wnioskami i zwięzłym podsumowaniem w języku polskim i angielskim. Na uwagę zasługuje jej staranna oprawa graficzna.

Motywnym przewodnim przeglądu literatury są zagadnienia związane ze strukturą drewna, składem chemicznym komponentów ściany komórkowej, zmianami właściwości fizyko-mechanicznych i chemicznych drewna pod wpływem czynników fizycznych oraz biologicznych, jak również charakterystyka właściwości technicznych drewna. Odrębną część stanowi wprowadzenie do technik rodnikowej polimeryzacji z odwracalną dezaktywacją, w tym metod polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), jak również zestawienie najnowszych doniesień dotyczących technik ATRP charakteryzujących się niskim stężeniem katalizatora. Ponadto zestawiono dostępne w literaturze doniesienia dotyczące wykorzystania ATRP do modyfikacji lignin i różnych gatunków surowego drewna.

Część literaturowa nie zawiera błędów merytorycznych i jest doskonałym wprowadzeniem w tematykę pracy. Mam tylko dwie uwagi. Po pierwsze, należy ujednolicić terminologię dotyczącą średnich mas molowych polimerów (strona 12). Autorka zamiennie stosuje angielskie określenia "molecular weight" i "molar mass" oraz używa w polskim tłumaczeniu pojęcia "masa cząsteczkowa". Najlepiej posługiwać się zalecanym przez IUPAC terminem "średnia masa molowa polimeru". Ponadto, nazwy takie jak "glikol oligoetylenowy", czy "poli(metakrylan eteru metylowego glikolu polietylenowego)" (strona 12 i 13) nie zostały sformułowane poprawnie.

Część literaturowa została bardzo dobrze przygotowana pod względem edycyjnym. Ewentualne korekty stylistyczne i literowe mogłyby dotyczyć następujących sformułowań: strona 15 "ściany budulcowej" powinno być "ściany komórkowej"; strona 16 "metodologię" powinno być "metodykę" (metodologia to nauka o metodach, zaś metodyka to sposób postępowania); strona 21 "poprze" powinno być "poprzez"; strona 25 "kąta mikrowłókien" jest określeniem mało precyzyjnym, powinno

być np. "kąta wzajemnego ułożenia mikrowłókien"; strona 32 "PDMAEMA" - dla poli(metakrylanu 2-(N,N-dimetyloamino)etylu) powszechnie stosuje się: oznaczenie PDMA.

Na część eksperymentalną składa się spis stosowanych odczynników, zwięzły opis stosowanych technik pomiarowych oraz szczegóły dotyczące prowadzenia syntez z udziałem ligniny i szczepienia szczotek polimerowych na powierzchniach próbek drewna.

Procedury pomiarowe i syntetyczne generalnie opisano w sposób jednoznaczny, pozwalający na ich odtworzenie. Pewne drobne nieścisłości i uwagi zestawilem poniżej:

synteza 3.1 (strona 43) - w opisie podano ilość ligniny " 1,6 g, 0,80 mmol", która nie jest indywiduum chemicznym - należało więc podać czego dotyczą liczby moli. W tym przepisie pominięto również fakt usuwania rozpuszczalnika;

procedura 3.4 (strona 44) - nie podano ilości DMF;

synteza 3.2 (strona 44) sformułowanie "włączenie diod LED o długości fali..." powinno być zmienione na: "włączenie diod LED emitujących światło o długości fali";

procedury 4.1, 5.1 i 6.1 (strony 45, 47 i 49) są do siebie bardzo podobne, można było je opisać tylko jeden raz, podobnie procedury 5.2 i 5.3 (strony 47 i 48), w których występuje ten sam błąd literowy "polimeryzacji zatrzymano", co wskazuje, że pewne elementy były kopiowane z jednego przepisu do drugiego.

Trzecia, najbardziej istotna część rozprawy doktorskiej mgr inż. Angeliki Macior dotyczy dyskusji wyników. Podzielona ona została na dwie główne części. Pierwsza z nich opisuje syntezę i właściwości modyfikowanej ligniny, druga zaś, szersza, modyfikacje: różnych gatunków drewna polimerami o właściwościach hydrofobowych, grzybobójczych lub przeciwporostowych oraz analizę właściwości otrzymanych materiałów.

Część dotycząca modyfikacji ligniny stanowi studium pokazujące możliwość zastosowania materiału drzewnego do otrzymywania zaawansowanych systemów dozowania leków. Szkielet ligniny wykorzystano do budowy systemu molekularnego, posiadającego wrażliwe na temperaturę ramiona poli(metakrylanu glikolu oksyetylenowego). W procesie fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej zastąpiono katalizator metaliczny dwuskładnikowym układem fotokatalitycznym składającym się z powszechnie dostępnych, biokompatybilnych związków pochodzenia naturalnego: ryboflawiny w roli fotokatalizatora i kwasu askorbinowego w roli donora elektronu, co sprawiło, że otrzymany materiał charakteryzował się: zwiększoną biogodnością.

Sam proces fotopolimeryzacji, jak i produkty każdego etapu syntezy zostały bardzo dokładnie scharakteryzowane. Na podstawie badań NMR z użyciem wzorca wewnętrznego określono stopień podstawienia ligniny podstawnikami 2-bromoizobutyrylowymi. Określono, że 10 na 11 grup hydroksylowych ligniny zostało zmodyfikowanych. Ponieważ do obliczeń użyto średniej masy molowej ligniny równej 2000 g/mol, w opisie produktów jej podstawienia należało również posługiwać się wartościami średnimi. Wyjściowa lignina posiadała średnio 11 grup OH, i średnio 10/11 z tych grup zostało podstawionych. Z publikacji i przewodnika to jednoznacznie nie wynika.

Proces wzrostu łańcuchów polimetakrylanowych kontrolowano pobierając próbki i analizując je technikami NMR oraz GPC. Zoptymalizowano przy tym stężenie monomeru oraz stosunek masy monomeru do inicjatora celem uzyskania produktów polimerowych o różnych masach molowych i jak największym ich rozrzucie.

Jako modelowy związek aktywny do badań uwalniania substancji aktywnej wykorzystano kurkuminę. Otrzymane dane wskazują, że docelowy polimerowy charakteryzował się dość wysoką, kłopotliwą z praktycznego punktu widzenia, wartością dolnej krytycznej temperatury rozpuszczalności (LCST) ok. 70 °C. Jakże względy zadecydowały o wyborze monomeru z podstawnikami oligo(oksyetylenowymi), zamiast innego, o niższej temperaturze przemiany docelowego polimeru? Czy zaobserwowano wpływ rdzenia ligninowego na LCST łańcuchów polimetakrylanowych?

Tę część pracy należy ocenić bardzo pozytywnie, ale stanowi ona jedynie wstęp do poważnych badań aplikacyjnych. Czy prace te będą kontynuowane?

Dalsza część rozprawy stanowi zwarty tematycznie opis modyfikacji różnych gatunków drewna materiałami polimerowymi szczepionymi z powierzchni. Zmodyfikowano komponenty ściany komórkowej surowego drewna siedmiu gatunków europejskich: jodły, jesionu, dębu, modrzewia, wiśni, klonu i orzecha oraz 2 gatunków egzotycznych: jatoby i merbau przez kowalencyjne przyłączenie polimerów o właściwościach hydrofobowych (szczotki polimerowe poli(akrylanu *n*-butylu), kopolimeru blokowego poli(akrylanu *n*-butylu-*co*-aktylanu *tert*-butylu) oraz poli(metakrylanu metylu)), antybakteryjnych (czwartorzędowy poli(metakrylan 2-(*N,N*-dimetyloaminoetylu)) oraz przeciwporstowych (poli(metakrylan glikolu oksyetylenowego) stosując techniki SI-ATRP charakteryzujące się niskim stężeniem katalizatora. Szczepienie polimerów z powierzchni drewna prowadzono dwuetapowo. W pierwszym kroku na drodze estryfikacji grup hydroksylowych pochodzących z komponentów ściany komórkowej otrzymywano α -bromoestry,

które następnie stanowiły element struktur inicjujących pozwalających na przebieg polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu.

Podobnie, jak w przypadku modyfikacji ligniny duży nacisk położono na potwierdzenie kowalencyjnego związania struktur polimerowych z powierzchnią drewna. Przy analizach posiłkowano się polimerami otrzymywanymi równolegle w roztworze i szczepionych na powierzchni płytek krzemowych. Dzięki temu zachowano pełną kontrolę nad długością szczepionych łańcuchów oraz nad grubością szczepionej warstwy. Spośród technik analitycznych stosowanych do analizy docelowych próbek modyfikowanego drewna należy wymienić: spektroskopię FT-IR ATR, spektroskopię Ramana, jak również spektrometrię mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS), czy techniki mające na celu obrazowanie morfologii powierzchni, jak: mikroskopię skaningową, mikroskopię sit atomowych (AFM) oraz elipsometrię. Szeroki przekrój stosowanych metod jednoznacznie potwierdził skuteczność przeprowadzonych modyfikacji.

Z praktycznego punktu widzenia najistotniejsza jest ostatnia część dyskusji wyników omawiająca właściwości modyfikowanego drewna. Hydrofobizacja próbek miała za zadanie ochronę drewna przed czynnikami atmosferycznymi przez redukcję absorpcji wody przez materiał. Pomiar kąta zwilżania oraz testy adsorpcji wody, roztworu kwasu siarkowego i roztworu soli, potwierdziły oczekiwania doktorantki. Przeprowadzone badania wykazały, że próbki drewna modyfikowane kopolimerami o strukturze akrylanów są najbardziej odporne na absorpcję wody i roztworów o odczynie kwasowym. Równie ważne było zabezpieczenie powierzchni drewna przed czynnikami biologicznymi. Porowatą powierzchnię drewna poddano funkcjonalizacji polimerem akrylowym z podstawnikami amoniowymi. Aktywność przeciwbakteryjną otrzymanych materiałów zweryfikowano na podstawie analizy liczby bakterii metodą płytkową oraz przez obliczenie stopnia zahamowania wzrostu bakterii testowych. Wyniki analiz wykazały na silne właściwości antibakteryjne względem bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*) i nieco niższe dla bardziej opornego szczepu bakterii Gram-ujemnych (*Escherichia coli*). Właściwości przeciwporostowe uzyskano w przypadku szczepienia szczotek polimerowych złożonych z hydrofilowych podjednostek poli(metakrylanu eteru monometylowego glikolu oksyetylenowego) (OEGMA) oraz hydrofobowych poli(akrylanu n-butylu). Tego typu połączenie pozwalało jednocześnie na zwiększoną odporność na adsorpcję białek roślinnych (hydrofilowe podjednostki OEGMA stanowią barierę ochronną, zapobiegając niepożądaną adsorpcji białek), jak i na utratę bioaktywności białek wskutek znacznych zmian konformacji po adsorpcji na hydrofobowej

powierzchni poli(akrylanu butylu). Analiza intensywności jonów pochodzenia białkowego CN⁻ i CNO⁻ techniką ToF-SIMS dla powierzchni modyfikowanej POEGMA wykazała niski poziom adsorpcji białek, potwierdzając odporność na to zjawisko.

Podsumowując, pani mgr inż. Angeliki Macior wykazała, że techniki ATRP stanowią wszechstronne narzędzia do modyfikacji komponentów ściany komórkowej drewna. W wyniku realizacji pracy doktorskiej otrzymano materiały drzewne, charakteryzujące się dodatkowymi funkcjonalnościami o potencjalnych zastosowaniach konstrukcyjnych oraz jako narzędzie do kontrolowanego dozowania substancji aktywnych do organizmu. Praca ma wysoki walor poznawczy. Modyfikacje zostały doskonale zaplanowane i wykonane, otrzymane materiały zaś bardzo dobrze scharakteryzowane.

Podczas czytania rozprawy nasunęło mi się kilka wątpliwości. Nie są to uwagi krytyczne, ale chciałbym, aby w trakcie obrony Doktorantka wyraziła swoją opinię na ich temat.

1. Procedury syntetyczne opisane w rozprawie wymagają użycia znacznych ilości etanolu, benzenu, chlorku etylenu, THF, pirydyny itd. oraz energii (ekstrakcja ciągła, płukanie ultradźwiękowe itd.). Czy materiał opracowany wg opisanej w pracy metodyki można wciąż nazwać ekologicznym? Czy można oszacować ślad węglowy całego procesu?

2. Modyfikacja powierzchni drewna jest tak subtelna, że nawet przy dużych powiększeniach nie można dostrzec granic międzyfazowych. Czy w takim razie otrzymane materiały można nazwać materiałami kompozytowymi?

3. W ostatnim czasie mocno nagłaśniany jest problem obecności w wielu środowiskach mikro- i nanoplastików, w tym w organizmie człowieka. Jaki może być potencjalny wpływ otrzymanych w pracy materiałów na powstawanie tego rodzaju zanieczyszczeń?

Pani mgr inż. Angelika Macior jest współautorem 7 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, o łącznym współczynniku oddziaływania Impact Factor - 30,9, jednego zgłoszenia patentowego i 5 ustnych wystąpień na konferencjach i seminariach. Odbyła miesięczny staż zagraniczny na Uniwersytecie w Padwie. Była też wykonawcą trzech projektów badawczych. Prace naukowe doktorantki opublikowano w czasopiśmie o wysokich współczynnikach oddziaływania, co świadczy o ich wysokim poziomie naukowym. Doktorantka wykazała, że sprawnie posługuje się wieloma technikami badawczymi i potrafi na ich podstawie formułować wnioski. Pozwala to stwierdzić, że mgr inż. Angelika Macior posiada predyspozycje do pracy naukowej.

Moje uwagi dotyczące rozprawy doktorskiej nie wpływają na zdecydowanie pozytywną ocen merytoryczną pracy. Po uwzględnieniu takich elementów, jak aspekt poznawczy i aplikacyjny,

uważam, że stanowi ona istotny wkład w rozwój wiedzy na temat zaawansowanych materiałów polimerowych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia ustawowe kryteria stawiane pracom doktorskim przez ustaw z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 r. poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej o nadanie mgr inż. Angelice Macior stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Jednocześnie, biorąc pod uwagę znaczny dorobek naukowy Doktorantki oraz potencjał aplikacyjny otrzymanych wyników wnioskuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Kierownik
Katedry Chemii i Technologii Polimerów

prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski