

prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja  
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów  
e-mail: [krystyna.czaja@uni.opole.pl](mailto:krystyna.czaja@uni.opole.pl)

Opole, czerwiec 2023 r.

**OPINIA  
o rozprawie doktorskiej mgr Moniki FLEJSZAR**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza i przekazanej mi pismem prof. dr hab. inż. Doroty Antos, przewodniczącej tej Rady, z dnia 08 maja 2023 r. Podstawy formalną wykonania recenzji stanowi ponadto umowa z Politechniką Rzeszowską nr NN/530/55/2023 z dnia 23 maja 2023 roku.

Recenzję oparto na przekazanych mi materiałach, czyli zawartości pracy doktorskiej obejmującej głównie autoreferat Doktorantki wraz z załączonymi 10 publikacjami oraz oświadczeniami ich współautorów.

**Informacje ogólne dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego Autorki**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Moniki Flejszar zatytułowana „*Synteza szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją*” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Pawła Chmielarza.

Ocenianą pracę doktorską stanowi monotematyczny cykl 10 publikacji, wymienionych na początku dysertacji. Wykaz ten uzupełnia ponad 60 stron merytorycznego opisu problematyki poruszanej w publikacjach wraz z podsumowaniem i wnioskami oraz bibliografią obejmując 133 pozycje literaturowe i streszczeniami w języku polskim i angielskim zamieszczonymi na końcu, po informacjach charakteryzujących wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki. Moim zdaniem, korzystniejsze byłoby umieszczenie bibliografii i streszczeń bezpośrednio po opisie wyników badań bowiem stanowią one integralną część autoreferatu.

W charakterze załączników zamieszczone są dalej deklaracje współautorów publikacji dotyczące udziału w ich powstaniu oraz kopie 10 publikacji stanowiących rozprawę doktorską.

W autoreferacie, po opisie badań, Autorka zamieściła całościowy wykaz swoich osiągnięć naukowych obejmujący dodatkowo pięć publikacji spoza zakresu pracy doktorskiej, sześć publikacji pokonferencyjnych i współautorstwo jednego zgłoszenia patentowego. Bogata jest także aktywność konferencyjna Doktorantki, wykazała bowiem współautorstwo pięciu komunikatów ustnych (z tego trzy wygłoszone osobiście) i ośmiu posterowych prezentujących wyniki wykonanych badań na konferencjach naukowych w kraju i zagranicą. Dodatkowo, dorobek ten wzbogaca 14 wystąpień na konferencjach jeszcze w okresie odbywania przez nią studiów I i II stopnia. Wykaz ten obejmuje także dwa odbyte, zagraniczne staże naukowe na Uniwersytetach w Konstancji (2 miesiące) i Mediolanie (1 miesiąc) wraz z przedstawionymi tam trzema wykładami na zaproszenie. Dodatkowo w autoreferacie znajduje się informacja o udziale

Doktorantki w charakterze wykonawcy w projektach badawczych uczelnianych (2), regionalnym (1) i dwóch grantach Ministerstwa Edukacji i Nauki skierowanych do kół naukowych a ponadto w trzech projektach Narodowego Centrum Nauki jeszcze w okresie studiów magisterskich.

Przedstawiony materiał zawiera także zestawienie uzyskanych przez mgr Monikę Flejszar kilku stypendiów rektora Politechniki Rzeszowskiej dla najlepszych doktorantów, a co ważne, aktualnie pobieranego stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców.

Kandydatka zestawiała dalej liczne elementy swojej działalności organizacyjno-popularyzatorskiej, z których najważniejsze to pełnienie funkcji przewodniczącej Studenckiego i Doktoranckiego Kola Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej.

W końcu można zapoznać się także z przytoczonymi w autoreferacie danymi bibliometrycznymi Doktorantki obejmującymi wartość wskaźnika *Impact Factor* kolejnych publikacji składających się na cykl pracy doktorskiej i ich sumy ( $IF_{5-letni} = 46,538$ ), oraz te same wielkości w odniesieniu do całego jej dorobku naukowego ( $IF_{5-letni} = 70,830$ ). Ponadto podana jest tam także liczba cytowań wg *Web of Science* (117, w tym 92 bez autocytowań) oraz *Index Hirscha* równy 8.

### **Praca doktorska - wymogi formalne**

Badania zrealizowane przez mgr Monikę Flejszar i przedstawione jako jej praca doktorska opisane zostały w 10 publikacjach oraz w autoreferacie o scharakteryzowanej wyżej zawartości. Artykuły naukowe były opublikowane w latach 2019 do 2023, w bardzo dobrych czasopiśmie zagranicznych, bowiem wartość średnia wskaźnika *Impact Factor* w przeliczeniu na jedną publikację ocenianego cyklu wynosi ok. 4,65.

Z analizy zapisów zawartych w deklaracjach współautorów publikacji wynika, że wkład Doktorantki wraz z Promotorem w powstanie każdej z 10 publikacji był nie mniejszy niż 60% i polegał na opracowaniu koncepcji oraz wyborze metodyki badań, przeprowadzeniu syntezy polimerów, analizie zbiorczej uzyskanych wyników sfinalizowanej zredagowaniem manuskryptów i opracowaniem odpowiedzi na recenzje (a nie współpracowaniem czy współopracowaniem recenzji jak zapisano w oświadczeniach Doktorantki). Udział pozostałych autorów, jednostkowo, nie był większy niż 15 % (zazwyczaj do 10%) i polegał najczęściej na wsparciu głównie w zakresie specjalistycznych analiz oraz współdziałanie w opracowaniu wyników. Dodatkowo o znaczącej roli Doktorantki w powstanie całego cyklu 10 publikacji świadczy fakt, że jest ona pierwszym autorem ośmiu z nich a w dwóch plasuje się na drugiej pozycji. Z kolei autorem do korespondencji wszystkich 10 publikacji charakteryzowanego cyklu jest Promotor omawianej rozprawy doktorskiej.

### **Ocena merytoryczna pracy doktorskiej**

Analiza zawartości autoreferatu i załączonych publikacji dowodzi, że praca doktorska mgr Moniki Fejszar dotyczy opracowania koncepcji i przeprowadzania badań syntezy materiałów hybrydowych stanowiących hydrofilowe lub hydrofobowe makrocząsteczki szczepione do odpowiednio sfunkcjonalizowanej powierzchni nieorganicznego lub organicznego podłoża z utworzeniem tzw. szczotki polimerowej typu 2D. Dla wytworzenia układów o ściśle zdefiniowanej, jednolitej topologii, do syntezy takich szczotek Doktorantka stosowała różne warianty kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) koncentrując swoją uwagę na modyfikacji układu reakcyjnego zgodnie z zasadami „zielonej chemii”. Tematyka ta wpisuje się w aktualne trendy badań związanych z rozwojem sektora chemicznego w kierunku jego transformacji ekologicznej oraz energetycznej.

Autoreferat po kilkunastu stronach wykazie stosowanych skrótów zawiera wprowadzenie do tematyki pracy (17 stron) obejmujące krótką charakterystykę metod polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP), w szczególności odmiany z przeniesieniem atomu (ATRP) i

korzystną regeneracją aktywatora a także różnymi wariantami szczepienia na powierzchni (SI-ATRP). Ta ostatnia metoda, umożliwiająca syntezy organiczno-nieorganicznych nanomateriałów hybrydowych typu podłoże-powłoka, została dodatkowo szerzej opisana w artykule przeglądowym **D1**, gdzie omówiono najnowsze osiągnięcia w zakresie syntezy i modyfikacji nanocząstek krzemionki, złota, żelaza i cynku, a także materiałów pochodzenia naturalnego, takich jak nanoceluloza, do powierzchni których przyłączano makrocząsteczki polimeru. Podkreślono tam aktualność, rolę i znaczenie poszukiwania nowych metod otrzymywania dobrze zdefiniowanych układów organiczno-nieorganicznych o budowie podłoże-powłoka oraz skuteczność stosowania w tym zakresie metody SI-ATRP. W autoreferacie dodatkowo przytoczono szereg przykładów powierzchniowej modyfikacji polimerów, w tym polieteroeteroketonu, opisanej także w artykule przeglądowym **D2** oraz substancji biologicznych, w tym białek, polisacharydów czy liposomów.

W drugiej części wprowadzenia Doktorantka charakteryzuje 12 zasad „zielonej chemii” oraz kierunki i przykłady ich zastosowania w syntezach polimerów metodą ATRP a szczególnie w technice polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją. Tematyka dotycząca ekologicznego podejścia do syntezy polimerów, w szczególności w zakresie stosowania dostępnych, tanich i przyjaznych środowisku rozpuszczalników, takich jak nieuzdatniona woda, oleje roślinne, napoje alkoholowe, naturalne ekstrakty czy podłoża biologiczne, została jeszcze rozwinięta w artykule przeglądowym **D10**. Zwrócono tam także uwagę, że niektóre z tych niekonwencjonalnych rozpuszczalników mogą pełnić dodatkowe role, jako ligandy, elektrolity, czynniki redukujące lub zmiatacze tlenu, pozwalając na prowadzenie reakcji w temperaturze otoczenia i bez konieczności dokładnego odtleniania układu reakcyjnego, a w końcu także realizację syntezy w szczególnie małej objętości reakcyjnej. Zagadnieniom środowiskowym, w tym możliwości wyraźnego zmniejszenia objętości reakcyjnej aż do skali mikrolitowej, w syntezie polimerów szczepionych do sfunkcjonalizowanych powierzchni z zastosowaniem techniki SI-ATRP, dodatkowo fotoinicjowanej światłem słonecznym tj. bez konieczności użycia kompleksu katalitycznego, poświęcona została kolejna publikacja przeglądowa **D5**.

W sumie, zawarta w autoreferacie, a szczególnie w czterech publikacjach przeglądowych, szeroka (kilkuset odnośników literaturowych) analiza stanu badań dotyczących wytwarzania materiałów polimerowych o różnej strukturze i topologii, szczepionych do różnych podłoży, przy zastosowaniu odmian metody ATRP i ograniczonym wpływie na środowisko, wraz z przytoczeniem kierunków potencjalnego zastosowania takich układów stanowi nie tylko doskonale kompendium wiedzy w tym zakresie, ale też jest świetnym wprowadzeniem i uzasadnieniem kierunku oraz zakresu badań podjętych przez Doktorantkę.

Badania eksperymentalne Doktorantki, niezależnie od autoreferatu, zostały szczegółowo opisane w pozostałych sześciu publikacjach, które najogólniej dotyczyły opracowania sposobu i warunków polimeryzacji wybranych monomerów z grupy akrylanów, metakrylanów oraz akryloamidów, inicjowanej z odpowiednio sfunkcjonalizowanej powierzchni płytek krzemowych (**D3, D4, D7, D8 i D9**) lub polieteroeteroketonu (PEEK) – **D6**, z zastosowaniem powierzchniowo inicjowanej i kontrolowanej metody ATRP z regeneracją aktywatora, przy obniżonym udziale katalizatora miedziowego a nawet całkowitej jego eliminacji. Doktorantka w swoich badaniach dążyła do otrzymania pożądaných, kontrolowanych warstw utworzonych z łańcuchów polimerowych o właściwościach hydrofilowych lub hydrofobowych, szczepionych do podłoża, w warunkach przyjaznych dla środowiska i uzasadnionych ekonomicznie.

Już w publikacji **D3** opisany został korzystny wpływ dodania tzw. pomocniczego inicjatora (tu 2-bromoizomaślanu etylu; EBiB) do środowiska polimeryzacji akrylanu 2-etyloheksylu lub akrylanu t-butylu ze sfunkcjonalizowanej powierzchni płytek krzemowych, metodą elektrochemicznie kontrolowanej metody SI-seATRP. W rezultacie opisanych badań możliwe

okazało się użycie ponad 1000-krotne mniejszej ilości katalizatora metalicznego (nawet kilka ppm) przy kontrolowanym wzroście szczepionych łańcuchów polimerowych, co miało wpływ na grubość ich warstwy na powierzchni podłoża krzemowego. Dlatego, w kolejnych badaniach, stosowano czysto ten dodatkowy inicjator pomocniczy (EBiB).

Istotną część pracy Doktorantki stanowią badania homopolimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu a szczególnie polimeryzacji tego monomeru inicjowanej z powierzchni płytek krzemowych metodą SI-ATRP inicjowanej światłem, w warunkach przyjaznych dla środowiska [D4 i D8]. I tak, oceniana została skuteczność prowadzenia tej reakcji w środowisku wodnym, wodno-etanolowym oraz z niekonwencjonalnym użyciem kilku dostępnych komercyjnie alkoholi. Co ciekawe, użycie tych ostatnich wpłynęło na wzrost efektywności badanej polimeryzacji przy zachowaniu jednorodności molekularnej powstałych makrocząsteczek. Doktorantka stwierdziła, że korzystny wpływ komercyjnych alkoholi wynika z zawartych w nich substancji przeciwutleniających, które zabezpieczają aktywną formę katalizatora przed dezaktywacją. Co istotne, Doktorantka stwierdziła przy tym, że użyty monomer - trzeciorzędowa amina, w badanej reakcji pełni dodatkową rolę czynnika redukującego. Konsekwencją było opracowanie stosunkowo prostej a szczególnie przyjaznej dla środowiska i oszczędnej metody syntezy warstw z poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) o grubości przekraczającej nawet 330 nm, szczepionych do podłoża z płytki krzemowej przy zminimalizowanym (30 ppm) udziale katalizatora, a korzystając z podwójnej roli monomeru, także bez użycia dodatkowego czynnika redukującego. Ponadto skuteczna polimeryzacja wymienionego monomeru z powierzchni płytki krzemowej była prowadzona w środowisku wodnym, w atmosferze powietrza, w temperaturze otoczenia oraz w mikrolitrowej objętości reakcyjnej. W końcu, na podstawie pomiarów grubości warstwy polimerowej z użyciem mikroskopu sil atomowych (AFM), Doktorantka stwierdziła, że otrzymane szczotki wykazują zdolność zmiany tej grubości w roztworach o różnym pH, co wskazuje na potencjalną możliwość ich zastosowania w systemach uwalniania leków.

Korzystając z dotychczasowych doświadczeń, w kolejnej publikacji [D7] Doktorantka rozszerzyła swoje badania także na inne monomery z grupy akrylanów, metakrylanów, i akryloamidów, z zastosowaniem tym razem elektrochemicznie kontrolowanej polimeryzacji Si-seATRP. W tym celu użyła, pracujący w warunkach stałego natężenia prądu, uproszczony układ dwuelektrodowy, eliminując elektrodę odniesienia. Eksperymenty prowadzone były głównie w rozpuszczalniku organicznym (DMF) ze względu na brak rozpuszczalności w wodzie stosowanych reagentów, przy ograniczonym udziale katalizatora (300 ppm), w atmosferze powietrza i dodatkowo w szczególnie małej objętości reakcyjnej (rzędu kilku mikrolitrów). Co ważne, Doktorantka stwierdziła, że poprzez odpowiedni dobór powierzchni i kształtu elektrody pracującej możliwe było uzyskanie założonego wzoru warstwy polimerowej na powierzchni płytki krzemowej.

W kolejności, dążąc do wyeliminowania rozpuszczalnika organicznego w syntezie powierzchniowych warstw z polimerów hydrofobowych, na podstawie własnych doświadczeń ze skutecznym użyciem komercyjnych alkoholi w syntezie polimerów [D4], w kolejnej publikacji [D9] Doktorantka testowała różne gatunki wina stosując je jako fazę dyspergującą i stwierdziła, że przeciwutleniacze zawarte w czerwonym winie wytrawnym, jako wewnętrzne substancje redukujące, biorą udział w badanej polimeryzacji zgodnie z mechanizmem ATRP, umożliwiając cykliczną regenerację aktywatora a w konsekwencji korzystne zmniejszenie ilości stosowanego katalizatora do poziomu rzędu ppm.

Scharakteryzowany wyżej zakres badań dotyczący opracowania syntezy materiałów hybrydowych w formie hydrofilowych lub hydrofobowych łańcuchów polimerowych szczepionych do powierzchni płytek krzemowych w warunkach uwzględniających zasady

„zielonej chemii” - w mojej ocenie - był wystarczający dla pracy doktorskiej. Szczególnie, że badania te obejmowały zwykle ocenę; kontrolowanego przebiegu procesu wraz ze strukturalną i fizykochemiczną charakterystyką otrzymanych szczotek polimerowych przy wykorzystaniu wielu, nowoczesnych technik analitycznych (szczegółowe wyniki w tym zakresie są zwykle zawarte w obszernych suplementach do kolejnych publikacji).

Tymczasem, Doktorantka w oparciu o dokonany przegląd prac dotyczących powierzchniowej modyfikacji polieteroeteroketonu (PEEK) [D2] stosowanego do wytwarzania implantów kostnych oraz doświadczenie zdobyte podczas prac w zakresie otrzymywania i charakterystyki szczotek na podłożu nieorganicznym, podjęła badania nad syntezą szczotek polimerowych na powierzchni tego organicznego podłoża [D6]. Celem tych badań była hydrofilizacja powierzchni polieteroeteroketonu, którego hydrofobowy charakter ogranicza integrację implantu z tkanką kostną, poprzez pokrycie tej powierzchni warstwą hydrofilowego polimeru. I tak, badania obejmowały wytworzenie szczotek polimerowych w wyniku polimeryzacji stosowanego już we wcześniejszych pracach metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu oraz akrylanu 2-hydroksyetylu, inicjowanej ze sfunkcjonalizowanej powierzchni polieteroeteroketonu. Zamierzeniem Autorki było, aby funkcyjne grupy aminowe lub hydroksylowe obecne w powierzchniowej warstwie polimerowej wpłynęły na poprawę właściwości biologicznych PEEK. Badania prowadzone były z zastosowaniem powierzchniowo inicjowanej metody ATRP z regeneracją aktywatora (SI-SARA ATRP) jak również bezmetaliczną techniką foto-ATRP, testując kilka kompleksów katalitycznych wraz z oceną kinetyki reakcji i właściwości strukturalno-molekularnych powierzchniowych polimerów. W rezultacie Doktorantka otrzymała dobrze zdefiniowane szczotki polimerowe z warstwą, której hydrofilowy charakter potwierdzono oznaczonymi wartościami kąta zwilżania wodą. W końcu, skuteczność przeprowadzonej powierzchniowej modyfikacji polieteroeteroketonu Doktorantka udowodniła w przeprowadzonych testach mineralizacji fosforanem wapnia. W sumie uzyskane wyniki okazały się na tyle obiecujące, że Doktorantka zaproponowała kierunek dalszych badań modyfikacji powierzchni PEEK uwzględniających użycie jeszcze innych monomerów wraz z opracowaniem optymalnego układu reakcyjnego.

W związku z ocenianą dysertacją nasuwają mi się następujące uwagi i pytania do Doktorantki:

- Proszy o wyjaśnienie używanego w pracy pojęcia: gradientowe szczotki polimerowe wraz z określeniem sposobu oraz praktycznego celu ich wytwarzania.
- Proszę o wskazanie kierunków zastosowanie wzorzystych materiałów hybrydowych.
- Na podstawie nabytego doświadczenia w zakresie syntezy, szczególnie w małej, mikrolitrowej skali, istotnej dla ekonomiki badań, proszę o ocenę możliwości oraz warunków przemysłowego wdrożenia technologii wytwarzania wybranych materiałów polimerowych spośród otrzymanych w ramach pracy doktorskiej, uzasadniając kilkakrotnie przytaczane w publikacjach i autoreferacie stwierdzenie odnośnie do łatwości przeskalowania procedury opracowanej metody syntezy.
- Proszę o ocenę realności aplikacyjnego wykorzystania komercyjnych alkoholi w procesach przemysłowego wytwarzania np. powłok, klejów, włókien czy nawet implantów, jak podano w podsumowaniu publikacji [D9] dodatkowo uzasadniając ten wniosek łatwym skalowaniem stosowanej techniki badawczej.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Moniki Flejszar, choć przedstawiona w formie cyklu 10 publikacji, w tym takich o charakterze przeglądowym (4) oraz prezentujących wyniki prac eksperymentalnych (6) uzupełnionych autoreferatem, stanowi zwarte osiągnięcie naukowe a zatem spełnia wymogi formalne, określone w obowiązujących przepisach

ustawowych. W publikacjach opisane zostały nowatorskie i warte kontynuacji kierunki badań, a opisane tam wyniki wraz z ich dyskusją i wnioskami zostały już poddane pozytywnej ocenie niezależnych recenzentów odpowiednich czasopism. Z kolei, autoreferat jest opracowany bardzo starannie, z nielicznymi tylko potknięciami edytorskimi, stanowiąc dobry przewodnik dla oceny bogatego materiału przedstawionego w publikacjach.

### **Wnioski końcowe**

Kończąc stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr Moniki Flejszar pt: „*Synteza szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją*” dowodzi wysokich kompetencji Autorki w zakresie syntezy nanomateriałów polimerowych w formie szczotki szczepionej do nieorganicznego lub organicznego podłoża z zastosowaniem nowoczesnej metody polimeryzacji ATRP przy ograniczonym udziale katalizatora oraz dodatkowo w warunkach przyjaznych środowisku. Bez wątpliwości stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Moniki Flejszar w pełni spełnia warunki określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami (Dz.U. z 2023 r. poz.742), zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto pragnę podkreślić, że praca doktorska pani mgr Moniki Flejszar: 1) zawiera szeroki zakres wykonanych badań, 2) stanowi przyczynek do poszerzenia wiedzy na temat metod syntezy materiałów polimerowych o różnej topologii przy uwzględnieniu współczesnych wyzwań środowiskowych; 3) dostarcza nowych i wartościowych informacji na temat projektowania syntezy organiczno-nieorganicznych szczotek polimerowych; 4) wskazuje, że pozyskana wiedza może być zastosowana praktycznie; 5) prezentuje wyniki, z których większość została opublikowana, a ponadto, 6) Doktorantka ze swobodą wykorzystuje różnorodne narzędzia badawcze stosowane nie tylko w naukach chemicznych. Biorąc powyższe pod uwagę wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej zgodnie z *Kryteriami wyróżniania prac doktorskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej*.

