

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel.: (0-22) 628 6359; (0-22) 234 7303
fax: (0-22) 234 7279; (0-22) 628 2741
E-mail: zbigniew.florjanczyk@pw.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Warszawa, 05.06.2023

Ocena pracy doktorskiej pt. „Synteza szczotek polimerowych z powierzchni organicznych oraz nieorganicznych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją” przedstawionej przez mgr Monikę Flejszar

Polimeryzacja rodnikowa jest od ponad stu lat podstawową metodą syntezy związków wielkocząsteczkowych występujących w wielu współczesnych tworzywach sztucznych i innych materiałach polimerowych. Reakcje te są zwykle bardzo szybkie i mało selektywne, co sprawia, że finalny produkt stanowi mieszaninę cząsteczek o bardzo zróżnicowanej masie molowej i strukturze. W ostatniej dekadzie ubiegłego wieku pojawiło się kilka rozwiązań, które pozwalają znacznie wydłużyć czas budowy rosnących cząsteczek polimerów i kontrolować ich rozmiar, topologię oraz mikrostrukturę poszczególnych elementów. Wspólną cechą tych procesów jest czasowe wygaszanie aktywności rosnących cząsteczek w wyniku reakcji z reagentami, które bardzo szybko przyłączają się do rosnących rodników i po pewnym czasie są od nich odszczepiane. Jedną z najbardziej popularnych metod jest polimeryzacja, w której rolę czasowego wygaszacza aktywności rodników pełnią atomy fluorowców (najczęściej Br \cdot) zwana ATRP (od angielskiego Atom Transfer Radical Polymerization). Metoda ta odkryta w połowie lat dziewięćdziesiątych przez Krzysztofa Matyjaszewskiego jest stale udoskonalana i obecnie istnieje szereg jej odmian, które pozwalają na zwiększenie efektywności procesu aktywacji rosnących cząstek, syntezę wielu unikalnych materiałów oraz opracowanie bardziej efektywnych i przyjaznych dla środowiska technicznych metod prowadzenia polimeryzacji. Do tego ważnego i aktualnego nurtu badawczego należy recenzowana praca doktorska pani mgr Moniki Flejszar wykonana na Wydziale

Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej pod kierunkiem pana profesora Pawła Chmielarza.

Rozprawa ta została przedstawiona w formie 10 tematycznie powiązanych ze sobą artykułów opublikowanych w latach 2019-2023. Towarzyszy im 38-stronicowy autoreferat, w którym doktorantka w zwięzły sposób przedstawiła ogólną charakterystykę metody ATRP i możliwość jej wykorzystania w syntezie materiałów hybrydowych, a także cel i zakres prowadzonych badań własnych, najciekawsze z uzyskanych wyników oraz najważniejsze wnioski wynikające z jej badań. W skład przedłożonej dokumentacji wchodzi także streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego doktorantki oraz oświadczenia współautorów publikacji o ich wkładzie w powstaniu tych dzieł. Treść tych oświadczeń jednoznacznie wskazuje, że doktorantka ma pełne prawo do wykorzystania wybranych prac jako podstawę do ubiegania się o tytuł naukowy doktora, gdyż to ona i jej promotor odegrali wiodącą rolę w powstaniu większości tych publikacji. Jedyne w dwóch artykułach przeglądowych równie znaczący udział miała też dyplomantka profesora Chmielarza pani inż. Kinga Ślusarczyk.

W przedstawionym cyklu publikacji są w sumie cztery prace przeglądowe, które bezpośrednio wiążą się z tematyką badań własnych i dotyczą takich zagadnień jak wykorzystanie metody ATRP w procesach modyfikacji powierzchni różnych materiałów, postępy w miniaturyzacji syntez i nowe koncepcje wykorzystania reguł „zielonej chemii” w tej metodzie oraz szczegółowe rozwiązania stosowane w modyfikacji powierzchni polieteroeteroketonu. Artykuły te pełnią funkcje rozdziałów zamieszczanych zwykle w części literaturowej klasycznych dysertacji i choć nie są zbyt obszerne to z pewnością stanowią cenne źródło informacji o niektórych aktualnych trendach w chemii i technologii materiałów polimerowych. Autorzy dokonali arbitralnego doboru cytowanych prac i moim zdaniem w niektórych przeglądach zabrakło szeregu opracowań, które wniosły bardzo istotny wkład do rozwoju omawianej tematyki. Na przykład w przeglądzie na temat modyfikacji powierzchni metodą ATRP zabrakło informacji o pionierskiej pracy grupy badaczy japońskich (*Macromolecules* **1998**, 31,5934-5936), przeglądowej pracy Christophera K. Obera i wsp. „50th Anniversary Perspective: Polymer Brushes, Novel Surfaces for Future Material”(*Macromolecules* **2017**,50,4009-4113), która w ciągu 5 lat doczekała się ponad 300 cytowań, a także prac zespołu Pana Profesora Andrzeja Dworaka (np. „Thermoresponsive Polymer Surfaces and their Applications in Tissue Engineering”

Polimery **2018**,63,327 czy wcześniejszej pracy w *ACS Applied Materials and Interfaces* **2013**,5,2197), które doprowadziły do opracowania technologii otrzymywania tkanek skóry na odpowiednio zmodyfikowanych szklanych podłożach.. Oczywiście selekcja odnośników jest nieodzowna, ale do dobrego tonu należy wskazanie, kto pierwszy wpadł na kluczowy pomysł, kto wcześniej opublikował przegląd na podobny temat, a także nie przesadzać z odnośnikami do własnych badań i pamiętać, że również w naszym kraju są ośrodki, które z powodzeniem prowadziły podobne badania. W sumie jednak lektura tych publikacji nie pozostawia wątpliwości, że doktorantka była bardzo dobrze przygotowana teoretycznie do podjęcia badań własnych, a czytelnik może łatwo ocenić jej osobisty wkład do rozwoju naszej wiedzy o różnych materiałach hybrydowych zawierających na powierzchni cienkie warstwy polimerów organicznych.

Wyniki własnych badań doktorantki w tej tematyce zostały przedstawione w sześciu publikacjach. Jako modelowe materiały, na których naszczepiano łańcuchy polimerów wybrane zostały płytki krzemowe oraz arkusze polieteroeteroketonu stosowanego do produkcji implantów kostnych. Chociaż metody modyfikacji obu materiałów z wykorzystaniem techniki ATRP były już wcześniej opisane w literaturze to znalezienie efektywnych metod pozwalających na kontrolowaną syntezę szczotek polimerowych, czyli układów, w których gęstość naniesionych łańcuchów jest tak duża, że przyjmują one konformację rozciągniętą, a nie zwijają się w kłębki pozostaje ciągle bardzo dużym wyzwaniem. Dodatkowym utrudnieniem było dążenie doktorantki do przeprowadzenia modyfikacji w sposób przyjazny dla środowiska.

Większość zaproponowanych przez nią rozwiązań i uzyskane rezultaty oceniam bardzo pozytywnie, a jedynie jeden pomysł wydaje mi się mocno kontrowersyjny. Za szczególnie cenną uważam oryginalną metodę modyfikacji powierzchni płytek krzemowych z wykorzystaniem elektrochemicznej odmiany ATRP. Pozwala ona na prowadzenie procesu w skali mikrolitowej w atmosferze powietrza, w środowisku wodno-alkoholowym przy bardzo niewielkim stężeniu katalizatora miedziowego. Kluczowym pomysłem było tu wprowadzenie tak zwanego inicjatora pomocniczego niezwiązanego z modyfikowaną powierzchnią, dzięki czemu uzyskano pełną kontrolę nad narastaniem szczotek, a dodatkowo można było łatwo monitorować długość powstających łańcuchów. Rozwiązanie to okazało się również bardzo skuteczne w innych testowanych przez doktorantkę wariantach ATRP. Bardzo ważnym osiągnięciem jest też możliwość prowadzenia procesu w warunkach stałego prądu w

układzie dwuelektrodowym oraz drukowanie pewnych obrazów przy odpowiednim doborze powierzchni i kształtu pracujących elektrod. Jest to z pewnością piękna kontynuacja wcześniejszych prac Chmielarza i Sobkowiaka i solidna baza do opracowania realnej technologii.

Drugim bardzo znaczącym osiągnięciem jest opracowanie efektywnych metod syntezy szczotek polimerowych w środowisku wodnym lub wodno-organicznym z wykorzystaniem jednego z monomerów (metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) jako czynnika redukującego i źródła interesujących grup funkcyjnych pozwalających na zmianę właściwości materiałów w zależności od pH. Ten monomer był już stosowany przez innych badaczy, ale zaproponowane rozwiązania szczegółowe takie jak na przykład wprowadzenie światła laserowego jako dodatkowego czynnika stymulującego proces tworzą na pewno nową wartość i mogą mieć istotne znaczenie dla przyszłych praktycznych rozwiązań.

Bardzo obiecująco wyglądają również rezultaty modyfikacji powierzchni polieteroetroketonu, z wykorzystaniem technik SARA- i FOTO- ATRP, które po raz pierwszy udało się przeprowadzić przy niskim stężeniu katalizatora miedziowego (~200ppm), uzyskując szeroką gamę materiałów pokrytych warstwami polimerów o właściwościach hydrofilowych, które mają korzystny wpływ na proces biomineralizacji fosforanów wapnia. Wydaje się, że w tym wypadku warto w przyszłości sięgnąć po monomery akrylowe zawierające w grupach estrowych mery tlenku etylenu, gdyż jak wynika z wspomnianych już prac grupy profesora Dworaka, otrzymane z nich szczotki pozwalają na bardzo prostą i precyzyjną kontrolę powinowactwa zaszczipionych warstw do wody. Ponadto mery tlenku etylenu bardzo korzystnie wpływają na biogodność implantów, co może mieć znaczenie w późniejszych eksperymentach *in vivo*.

Znacznie mniej entuzjazmu wzbudza we mnie entuzjastyczne podejście doktorantki do idei użycia szlachetnych trunków jako proekologicznych i ekonomicznych rozpuszczalników w metodzie ATRP. Takie podejście miałyby sens, gdyby jakaś rzadka substancja mająca wpływ na ich smak i bukiet była też odpowiedzialna za pomyślny przebieg reakcji. Tym czasem wszystko wskazuje na to, że chodzi tu głównie o alkohol etylowy, kwas askorbinowy, glukozę i siarczyny dodawane do wielu win jako antyutleniacze. Takie mieszanki można łatwo sporządzić ze znacznie tańszych komercyjnie dostępnych surowców, a szlachetne trunki zostawić na celebrowanie skutecznie wdrożonej technologii. Rozumiem, że

pewne obserwacje poczynione w tych eksperymentach miały inspirujący wpływ na pewne rozwiązania (np. ideę podwójnego układu reduktorów), ale nadmierne rozwijanie tego wątku poprzez sięganie po kolejne gatunki trunków nie wydaje mi się celowe. Idea użycia różnych napojów spożywczych jako rozpuszczalników jest niewątpliwie modna i lansowana w wielu ośrodkach, ale moim zdaniem solidne zespoły naukowe, zwłaszcza z uczelni technicznych powinny patrzeć na to zagadnienie bardziej realistycznie. Przede wszystkim trzeba się zastanowić, czy wprowadzanie do układu zbędnych substancji obecnych w produktach fermentacji jest zgodne z zasadami zielonej chemii i czy nie pojawią się dodatkowe problemy z utylizacją mieszaniny poreakcyjnej. Na dodatek efektywna kontrola procesu w tych układach jest możliwa tylko przy niezbyt dużej konwersji monomerów i pojawi się problem z odzyskiwaniem lub utylizacją tych cennych i na ogół dość toksycznych substancji. To jest generalnie słaby punkt metody ATRP, ale akurat w wypadku polimeryzacji na powierzchni płytek lub arkuszy sytuacja jest trochę lepsza, gdyż produkt reakcji można stosunkowo łatwo wydobyć z reaktora i po prostu przemyć.

Ta wątpliwość, a także wcześniejsze uwagi dotyczące dobrych praktyk w pisaniu prac przeglądowych nie zmieniają mojej bardzo wysokiej opinii o poziomie naukowym recenzowanej rozprawy. Są one wyrazem mojej troski o dalszy pomyślny rozwój i utalentowanej doktorantki i całego zespołu naukowego, któremu z życzliwością kibicuję od wielu lat.

Szczegółowa analiza poszczególnych prac oryginalnych i dołączonych suplementów pokazuje wyraźnie, że spełniają one standardy obowiązujące w najlepszych ośrodkach zajmujących się chemią i technologią polimerów. Cykl badań rozpoczyna zwykle staranna analiza kinetyki procesu i ustalenie warunków, w których proces może być istotnie kontrolowany. Wykorzystano tu wiele interesujących szczegółowych rozwiązań dotyczących doboru reduktorów jak i fizycznych metod wspierania procesu aktywacji rosnących cząsteczek. Proces nabudowania warstw i ich struktura były z kolei śledzone z wykorzystaniem techniki mikroskopii sił atomowych (AFM) we współpracy z zespołem profesora Szczepana Zapotocznego, który jest jednym z najwybitniejszych specjalistów w tej dziedzinie. W miarę potrzeby wykorzystywano też inne niezbędne techniki takiej jak NMR, chromatografia żelowa, XPS czy mniej lub bardziej zaawansowane metody elektrochemiczne. Cennym elementem tej pracy są też ciekawe pomysły inżynierskie

dotyczące technicznych aspektów prowadzenia procesu (np. stopniowe zmiany ilości tlenu w kolejnych etapach reakcji, czy dobór geometrii pracujących elektrod).

Zebrany materiał doświadczalny jest bardzo bogaty i został on profesjonalnie przedstawiony w artykułach i o obszernych materiałach uzupełniających zgodnie z współczesnymi wymogami obowiązujących w znanych międzynarodowych oficynach wydawniczych. Wszystkie rezultaty zostały profesjonalnie i rzetelnie przedyskutowane, tak że czytelnik łatwo widzi i zalety jak również pewne ograniczenia proponowanych rozwiązań. Mocną stroną tej pracy jest też piękna szata graficzna, a zwłaszcza schematy ideowe dla różnych wariantów prowadzenia procesu, dzięki czemu nawet mniej wprawny czytelnik ma szansę nie tylko zainteresować się proponowanymi rozwiązaniami, ale także zrozumieć ich istotę.

Po zapoznaniu się z tą rozprawą nie mam najmniejszych wątpliwości, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 3 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 r. poz. 1669 ze zmianami) oraz Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2018 r. poz. 1668 ze zmianami), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim.

Jej autorka w pełni zasługuje na nadanie tytułu naukowego doktora i z pełnym przekonaniem zwracam się do Rady Dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Rzeszowskiej dopuszczenie pani mgr. Moniki Flejszar do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam także, że niezwykle szeroki zakres zrealizowanych badań, znaczący wkład doktorantki do rozwoju ważnej współczesnej metody polimeryzacji i opracowania efektywnych metod syntezy ważnych nowoczesnych materiałów hybrydowych stanowią poważną przesłankę do wyróżnienia tej rozprawy doktorskiej. Publikacje wchodzące w jej skład ukazały się w cenionych czasopismach notowanych na listach JCR i mimo krótkiego czasu życia są już cytowane przez innych badaczy (65 niezależnych cytowań), ze znanych ośrodków zajmujących się materiałami polimerowymi. Można więc sądzić, że jej rozprawa doktorska jest bardzo dobrą wizytówką polskiej nauki. W swym dorobku naukowym doktorantka ma jeszcze 7 innych wartościowych publikacji, 1 zgłoszenie patentowe i 30 prezentacji na konferencjach naukowych. Brała aktywny udział w kilku projektach naukowych, odbyła dwa zagraniczne staże naukowe. Za swoją działalność naukową uzyskała szereg nagród, w tym niezwykle prestiżowe Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców. Jest więc niewątpliwie utalentowaną i bardzo

aktywną młodą badaczką, która spełniła pokładane w niej nadzieje i moim zdaniem w pełni zasługuje na wyróżnienie na obecnym etapie jej kariery zawodowej.

Zbigniew Flajmunt.