

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

**Rzeszów, kwiecień 26, 2023**

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**na stopień doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna**

**Mgr inż. Karoliny Surmacz**

**Promotor: prof. dr hab. Eng. Paweł Chmielarz**

**pod tytułem: POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z ODWRACALNĄ  
DEZAKTYWACJĄ W MINIEMULSJI**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Magister Inżynier Karoliny Surmacz wykonana pod opieką promotora Pana Prof. dr hab. inż. inż. Paweł Chmielarza z Katedry Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie oparta została na cyklu prac.

Praca jest napisana czcionką Times New Roman o wymiarze 12 z zachowaniem 1,5 wierszowego odstępu między kolejnymi wierszami. Skróty zastosowane w pracy zostały wyjaśnione w tekście w miejscu, w którym pojawiają się po raz pierwszy.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Surmacz napisana jest w sposób przejrzysty. Wybór podjętej tematyki dokonany jest w sposób trafny. Temat jest oryginalny i ma znaczenie dla nauki i praktyki chemicznej.

Bardzo wysoko oceniam przedstawienie wyników i prawidłowość układu pracy oraz dobór literatury. Praca stanowi 123 stron i w całej jej treści znajduje się tylko kilka literówek.

Na rozprawę składają się przedstawienie cyklu i zakresu prac, wykaz skrótów stosowanych w pracy oraz wstęp. Część literaturowa podzielona została na przedstawienie polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP); polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w środowisku wodnym; polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji; oraz badania literaturowe dotyczące czynników



redukujących pochodzenia naturalnego. Część doświadczalna podzielona została na materiały i aparaturę; wykaz odczynników stosowanych w badaniach; aparatura i sprzęt laboratoryjny.

Metody pomiarowe stanowią syntezę polimerów rozgałęzionych w układach dyspersyjnych; syntezę polimerów liniowych w roztworach kawy Synteza polimerów hydrofobowych w roztworach miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty.

Z przyjemnością przeczytałem i zrecenzowałem pracę pt. „Dezaktywacja polimeryzacji rodnikowej i odwracalnej w miniemulsji” doktorantki Karoliny Surmacz. Niniejsza praca przedstawia prace eksperymentalne nad nowo odkrytą metodą uzyskiwania regenerowanego aktywatora przeniesienia elektronu - polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ARGET-ATRP) różnych funkcjonalnych makrocząsteczek z zastosowaniem do syntezy antibakteryjnych szczoteczek polimerowych. Zawarte jest również ogólne krytyczne badanie obecnie znanych metod i mechanizmów metodologii ATRP, w tym za pośrednictwem elektrochemicznej, fotoindukowanej, za pośrednictwem ultradźwięków, jak również wspomnianego wcześniej ARGET-ATRP.

Badania eksperymentalne przedstawione w tej pracy dotyczące opracowania nowego ARGET-ATRP były trudne i dobrze przeprowadzone. Bardzo dobrze przedstawiono pomiary porównawcze wpływu różnych stężeń mieszanin przeciwutleniaczy na szybkość polimeryzacji, rozkład masy cząsteczkowej syntetyzowanych polimerów, wydajność inicjacji oraz budowę wykresów kinetycznych pierwszego rzędu. Opisano pierwszy etap polimeryzacji miniemulsyjnej z wykorzystaniem ARGET-ATRP, w którym aktywator kompleksu miedzi(I)aminy ( $\text{CuI/L}$ ) reaguje z 2-bromoizomaślanem etylu, inicjując propagację rodników, tworząc jednocześnie fluorowcowany dezaktywator ( $\text{X-CuI/L}$ ). Kluczem do ARGET-ATRP i przełomowym odkryciem tej pracy eksperymentalnej było znalezienie nowej klasy przeciwutleniaczy zdolnych do regeneracji aktywatora poprzez redukcję fluorowcowanego dezaktywatora (tj.  $\text{X-CuII/L} \rightarrow \text{CuI/L}$ ) w celu kontynuacji polimeryzacji monomerów. Przeciwutleniacze, które do tej pory były wykorzystywane do regeneracji, to kwas askorbinowy, ryboflawina i cukry, takie jak glukoza. Jak wspomniano wcześniej, poszukiwano nowej klasy przeciwutleniaczy, które: 1. byłyby w stanie regenerować aktywator poprzez przeniesienie elektronów oraz 2. Przeciwutleniacze byłyby łatwo dostępne i przyjazne dla środowiska, przenosząc te badania w sferę zielonej chemii. Wybranymi przeciwutleniaczami były dwie odmiany ziaren kawy, w szczególności arabica i arabica/robusta (50:50). Głównym



przeciwutleniaczem zawartym w tych ziarnach kawy była kofeina, a drugorzędowe przeciwutleniacze obejmowały kwasy chlorogenowe, kafestol, kahweol i trygonelinę, jak określono w tej pracy za pomocą  $^1\text{H NMR}$ . W pracy podano również stężenia przeciwutleniaczy zawartych w roztworach ziaren kawy, mierzone metodą różnicowej voltamperometrii impulsowej i HPLC. W niniejszej pracy dodano mieszanki ziaren kawy (optymalna Arabica/Robusta (50:50) 7,5%) jako aktywator regenerujący przeciwutleniacze do polimeryzacji 2-(dimetyloamino)metakrylanu etylu (DMAEMA), a także poli(oligo(glikolu etylenowego)) metakrylan eteru metylowego (POEGMA) i poli(metakrylan glicydylu) (PGMA). Przeprowadzono również badanie mające na celu określenie, który roztwór ziarna kawy (Arabica czy Arabica/Robusta (50:50)) był optymalny do polimeryzacji DMAEMA pod względem procentowej wydajności polimeru, szybkości polimeryzacji i rozkładu masy cząsteczkowej. Stwierdzono, że tutaj Arabica/Robusta (50:50) ma lepsze właściwości przeciwutleniające. Ponadto przetestowano również kilka różnych procentów Arabiki/Robusty (50:50) (5% , 7,5% i 10%) pod względem procentowej wydajności polimeru, szybkości polimeryzacji i rozkładu masy cząsteczkowej, gdzie 7,5% określono jako optymalne. Innym interesującym odkryciem w tej pracy było to, że DMAEMA działa również jako reduktor dezaktywatora X-CuII/L, więc w tym systemie DMAEMA i (głównie) kofeina działają wspólnie, oferując dwukanałową kontrolę ARGET-ATRP. Utlenioną cząsteczkę kofeiny zidentyfikowano również jako kwas 1,3,7-trimetylomoczowy, powstały w wyniku reakcji rodników kofeiny z wodą. Imponujący zbiór prac eksperymentalnych przedstawionych w tej rozprawie opisuje pomyślny rozwój nowego kierunku w dziedzinie ARGET-ATRP. Oprócz prac eksperymentalnych nad polimeryzacją rodnikową z regenerowanym aktywatorem z przeniesieniem atomu (ARGET-ATRP), praca ta zawiera pełny opis i krytyczną analizę kilku innych metodologii ATRP, w tym ATRP za pośrednictwem elektrochemicznej (eATRP), fotoindukowanej ATRP (foto-ATRP) i ATRP za pośrednictwem ultradźwięków (sono-ATRP), jak również wcześniej wykonywany przez tę grupę ARGET-ATRP przy użyciu ryboflawiny i regeneratora aktywatora antyoksydantów. Opis zawiera aktualną analizę różnych metodologii i, co ważne, wskazuje na przyszłą potrzebę rozwoju systemów ATRP, które wykorzystują przyjazne dla środowiska nietoksyczne odczynniki. Ta praca jest dobrze napisana, a opisane w niej badania są ważnym udoskonaleniem ARGET-ATRP w kierunku celu, jakim jest osiągnięcie wydajnych systemów ATRP, które również zmierzają w kierunku bycia „przyjaznymi dla środowiska”. Uważam, że ta nowa metodologia wykorzystująca łatwo

dostępne przeciwutleniacze, takie jak kofeina, jako aktywatory-regeneratory jest nowatorska i posłuży jako podstawa do dalszych badań w tej dziedzinie. Po zapoznaniu się z pracą i wynikającymi z niej recenzowanymi publikacjami, mam przyjemność wesprzeć Karolinę Surmacz w uzyskaniu stopnia doktora nauk inżyneryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Analiza dotychczasowych osiągnięć naukowo-badawczych Pani mgr inż. Karoliny Surmacz 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. Karolina Surmacz 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. Karoliny Surmacz 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. Karolinie Surmacz stopnia doktora nauk inżyneryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Jednocześnie składam wniosek o jej wyróżnienie, z uwagi na wysoką wartość naukową i istotny wkład uzyskanych wyników w rozwój nauk inżyneryjno-technicznych.

**Z poważaniem**

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

University of Rzeszów

Uniwersytet Rzeszowski  
Dziekanat Kolegium Nauk Medycznych  
al. mjr. W. Kopisto 2a, 35-959 Rzeszów  
tel. +48 17 851 68 75  
e-mail: dziekanatcm@ur.edu.pl

Uniwersytet Rzeszowski  
Prodziekan Kolegium Nauk Medycznych  
dr hab. n. med. David Aebisher, prof. UR