**AGH**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

**KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW****Dr hab. inż. Kinga Pielichowska, prof. AGH**

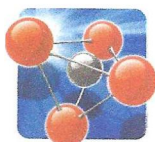
Kraków, 1.06.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Surmacz  
pt. „POLIMERYZACJA RODNIKOWA Z ODWRACALNĄ  
DEZAKTYWACJĄ W MINIEMULSJI”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Surmacz pt. „Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją w miniemulsji” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza w Katedrze Kompozytów Polimerowych. Promotorem pracy był Pan prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz.

**Znaczenie problematyki**

Tematyka przedstawionej do oceny pracy doktorskiej związana jest z syntezą polimerów metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) — tematyka badawcza dotycząca kontrolowanych metod polimeryzacji cieszy się nieprzerwanie od ponad dwudziestu lat niesłabnącym zainteresowaniem, o czym świadczą liczne publikacje w renomowanych czasopismach. Metoda ATRP pozwala na otrzymanie polimerów o dobrze zdefiniowanej średniej masie cząsteczkowej i małym stopniu dyspersji. Zastosowanie metody ATRP niesie ze sobą szerokie możliwości otrzymywania polimerów o określonej budowie, a co za tym idzie również funkcjonalności, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych dziedzinach techniki i medycyny. Pewnym mankamentem klasycznej metody ATRP jest konieczność stosowania kompleksu katalitycznego, najczęściej w postaci związków miedzi, który charakteryzuje się dużą toksycznością. Z tego względu pracuje się obecnie nad układami, w których byłoby możliwe znaczne obniżenie ilości stosowanego kompleksu miedziowego do poziomu rzędu ppm. W przedstawionej do recenzji pracy zaprezentowano metody polimeryzacji rodnikowej z przemianowaniem atomu o obniżonym stężeniu

**wimic**

**Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki**  
**Katedra Biomateriałów i Kompozytów**  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
tel. +48 12 617 44 47, fax +48 12 12 617 33 71  
e-mail: [biomat@agh.edu.pl](mailto:biomat@agh.edu.pl)

katalizatora oraz zaproponowano prowadzenie reakcji w łagodnym środowisku wodnym w obecności antyoksydantów pochodzących z ekstraktów roślinnych, gdzie regeneracja aktywatora zachodzi poprzez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP). W świetle przedstawionych informacji, wybór tematyki badawczej recenzowanej pracy wydaje się być jak najbardziej uzasadniony.

### **Układ rozprawy doktorskiej i zastosowane piśmiennictwo**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Surmacz liczy łącznie 123 strony i składa się z dziewięciu części oraz dwóch publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (Karolina Surmacz, Paweł Błoniarczyk, Paweł Chmielarczyk: „Coffee beverage: A new strategy for the synthesis of polymethacrylates via ATRP”, *Molecules* 2022, 27, 840 [D1]; Karolina Surmacz, Paweł Chmielarczyk: „Low ppm atom transfer radical polymerization in (mini)emulsion systems”, *Materials* 2020, 13, 1717 [D2]) i dwóch publikacji uzupełniających osiągnięcie naukowe (Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Monika Flejszar, Paweł Chmielarczyk: „Triple-functional riboflavin-based molecule for efficient atom transfer radical polymerization in miniemulsion media”, *Journal of Applied Polymer Science* 2020, 137, 49275 [D3]; Izabela Zaborniak, Karolina Surmacz, Paweł Chmielarczyk: „Synthesis of sugar-based macromolecules via sono-ATRP in miniemulsion”, *Polymers for Advanced Technologies* 2020, 31, 1972-1979 [D4]). Na początku pracy przedstawiony został cel i zakres pracy oraz wykaz stosowanych skrótów, który ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią pracy. Zasadnicza część pracy rozpoczyna się od wstępu, po którym zaprezentowana została część literaturowa pracy, następnie część doświadczalna zawierająca zestawienie używanych materiałów, odczynników i aparatury, opis stosowanych metod pomiarowych, opis syntezy polimerów rozgałęzionych w układach dyspersyjnych, polimerów liniowych w roztworach kawy oraz opis syntezy polimerów hydrofobowych w roztworach miniemulsji przygotowanej z naparu herbaty. W rozdziale czwartym zaprezentowano uzyskane wyniki badań wraz z ich opisem i dyskusją, w piątej części pracy znajdują się posumowanie i wnioski. W kolejnych częściach umieszczono bibliografię, streszczenie oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Ostatnią część pracy stanowią oświadczenia współautorów prac stanowiących rozprawę doktorską oraz prac uzupełniających.

Część literaturowa pracy obejmuje 20 stron i zawiera podstawowe informacje dotyczące problematyki badawczej poruszanej w niniejszej dysertacji. Pierwszy rozdział poświęcony został polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), w tym metodom polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu o obniżonym stężeniu katalizatora. W następnym rozdziale omówiono polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu w środowisku wodnym, w szczególności metodę polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem

atomu z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP), polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu z inicjatorami do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR ATRP), kontrolowaną elektrochemicznie polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (eATRP), polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą (SARA ATRP), polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu kontrolowaną ultradźwiękami (sono-ATRP) oraz fotoinicjowaną polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (foto-ATRP). W trzecim podrozdziale części literaturowej przedstawiono informacje dotyczące polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w środowisku miniemulsji. W ostatnim rozdziale tej części pracy przedstawiono informacje odnośnie czynników redukujących pochodzenia naturalnego, takich jak kofeina, apigenina i katechiny. Fragment ten stanowi zestawienie podstawowych informacji dotyczących aktualnej sytuacji i trendów w obszarze badań nad kontrolowanymi metodami polimeryzacji (ATRP), jak i wskazuje na dalsze możliwe ścieżki rozwoju tej dziedziny chemii polimerów. Część literaturowa pracy została poprawnie zaplanowana, stanowi rzeczowe i kompetentne wprowadzenie do zagadnień i problemów poruszanych w dalszych rozdziałach pracy. Wykaz literatury liczy 151 pozycji. Należy zwrócić uwagę, że Doktorantka pisząc pracę korzystała głównie z najnowszych doniesień literaturowych opublikowanych w uznanych czasopismach w ostatniej dekadzie. Dobór źródeł literaturowych jest poprawny i zgodny z omawianą tematyką badawczą.

Podczas lektury tej części pracy można jednak odczuwać pewien niedosyt – wskazane byłoby szersze omówienie niektórych tematów, w szczególności w odniesieniu do podrozdziału 2.1, w którym polimeryzacja ARGET ATRP omówiona została w dwóch krótkich akapitach, a ten właśnie sposób prowadzenia polimeryzacji był wykorzystywany do syntezy polimerów w niniejszej pracy. Wskazane byłoby omówienie tutaj również aktualnych badań opisywanych w literaturze dot. ARGET ATRP, dotyczących np. innych stosowanych czynników redukujących.

Praca napisana jest poprawnym językiem, uwagę zwraca staranna strona edytorska pracy.

Autorka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów:

- str. 17 niezbyt fachowe wydaje się określenie „metale zerowartościowe” — raczej powinno się mówić o metalach na zerowym stopniu utlenienia;
- str. 18. Schematy 3: pisownia „nie” z przymiotnikami;
- str. 24, schematy 5-10: praca napisana jest w języku polskim i należałoby również przetłumaczyć opisy na rysunkach zaczerpniętych z literatury anglojęzycznej.

### **Cel pracy i zastosowana metodyka badawcza**

Zasadniczym celem pracy było opracowanie metodologii pozwalającej na zastosowanie łagodnego środowiska wodnego oraz emulsyjnego do syntezy funkcjonalnych

związków wielkocząsteczkowych technikami polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Zakres realizowanych prac badawczych obejmował:

- przegląd literatury naukowej (w szczególności z ostatnich lat) dotyczącej metod polimeryzacji ATRP w różnych wariantach, w tym z zastosowaniem polimeryzacji w miniemulsji i możliwości stosowania różnych czynników redukujących pochodzenia naturalnego,
- syntezę polimerów rozgałęzionych w roztworach miniemulsji, w tym syntezę szczotek polimerowych z rdzenia bromowanej ryboflawiny oraz synteza polimerów gwiaździstych z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy,
- syntezę polimerów liniowych w roztworach kawy, w tym analizę składu wybranych odmian i mieszanek kawy, badanie mechanizmu ARGET ATRP w ekstrakcie kawowym, syntezę polimetakrylanów w ekstrakcie kawowym, analizę struktury otrzymanych polimetakrylanów oraz syntezę poli(akrylanu n-butylu) w miniemulsji,
- syntezę liniowych polimerów w roztworach wybranych herbat, w tym analizę składu naparu z herbat, polimeryzację w miniemulsji, analizę wpływu stężenia kompleksu katalitycznego,
- syntezę akrylanów i metakrylanów w miniemulsji przygotowanej z naparu czarnej herbaty oraz analizę wpływu rodzaju stosowanej herbaty na efektywność prowadzonej polimeryzacji.

Zastosowanie odpowiednio dobranych technik badawczych (GPC, <sup>1</sup>H NMR, DLS, HPLC, DPV, FOWA) pozwoliło na sporządzenie charakterystyki otrzymanych polimerów oraz na porównanie efektywności procesów polimeryzacji prowadzonej w wykorzystaniem ekstraktów z różnych gatunków kawy i herbat.

## **Wyniki badań i dyskusja**

W części doświadczalnej niniejszej rozprawy doktorskiej zamieszczono opis używanych materiałów i odczynników, opis używanej aparatury oraz opis preparatyki i syntezy polimerów w miniemulsji. Zestawiono przepisy preparatywne dla poszczególnych syntez, wraz z opisem przygotowania ekstraktów roślinnych.

W pierwszym etapie badań otrzymywano szczotki polimerowe z rdzenia bromowanej ryboflawiny oraz polimery gwiaździste z rdzenia bromowanej sacharozy i laktulozy. Ta część pracy zawiera odniesienie do prac opisanych jednocześnie w pracy doktorskiej dr inż. Izabeli Zaborniak.

W kolejnym rozdziale zawarto wyniki opublikowane w pracy [D1] związane z syntezą polimerów o charakterze hydrofilowym i hydrofobowym otrzymanych w obecności ekstraktów kawowych pozyskanych z różnych odmian kawy, a co za tym idzie różniących się składem chemicznym. Analizie poddano również wpływ stężenia ekstraktów na przebieg

procesu polimeryzacji ARGET ATRP. Warto tutaj podkreślić, że w trakcie procesu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej nie wprowadzano dodatkowych substancji redukujących kompleks dezaktywatora do aktywatora, ponieważ rolę tę miały pełnić antyoksydanty zawarte w ekstraktach kawy. Ilość kofeiny jako kluczowego czynnika redukującego w badanych układach została wyznaczona za pomocą metody DPV i HPLC. W odniesieniu do tej części pracy nasuwają się pytania:

- czy oznaczano stężenia pozostałych składników w ekstraktach z kawy?
- czy brano pod uwagę wpływ innych substancji aktywnych obecnych w ekstraktach z ziaren kawy na przebieg proces ARGET ATRP?
- jaka była powtarzalność wyników w przypadku zastosowania np. ziaren kawy tego samego gatunku, a pochodzącej z innego źródła lub o innym stopniu wypalenia.

W świetle przedstawionych wyników badań wskazujących, że polimeryzacja w roztworze czystej kofeiny prowadzi do obniżenia szybkości polimeryzacji, w tym miejscu wydawałoby się uzasadnione przeprowadzenie porównawczych badań nad przebiegiem procesu ARGET ATRP w obecności czystej kofeiny w kombinacji z innymi substancjami aktywnymi w różnych stężeniach, co pozwoliłoby potwierdzić lub wykluczyć wpływ pozostałych składników zawartych w ekstraktach kawowych na przebieg procesu polimeryzacji.

Kolejny etap badań obejmował syntezę polimetakrylanów w środowisku ekstraktu kawy. Uzyskane wyniki badań wykazały zależność przebiegu polimeryzacji i osiąganych stopni konwersji od rodzaju użytego monomeru metakrylowego. Strukturę chemiczną uzyskanych polimetakrylanów potwierdzono przy wykorzystaniu metody  $^1\text{H}$  NMR.

Wyniki badań pokazały, że przy stężeniu kawy 7,5% proces polimeryzacji miał kontrolowany przebieg, natomiast zastosowanie większego lub mniejszego stężenia kawy prowadziło do otrzymania polimerów o większej dyspersyjności - jak można wytłumaczyć ten efekt?

Kolejną podjętą próbą była synteza poli(akrylanu n-butyli) w roztworze miniemulsji w 10% wodnym ekstrakcie kawy. Zaobserwowano w tym przypadku brak kontroli na procesem polimeryzacji ; w efekcie otrzymano polimer o dużej dyspersyjności. Czy w tym przypadku zbadano również wpływ stężenia ekstraktu kawy na przebieg polimeryzacji?

Kolejny etap badań stanowiły badania procesu syntezy polimerów liniowych w roztworach różnego rodzaju herbat — czarnej, czerwonej i zielonej. Na wstępie dokonano analizy składu naparów herbat oraz oznaczono stężenie poszczególnych składników, takich jak kwas gallusowy, teobromina, katechina, teofilina i teina. Następnie przeprowadzono próbę polimeryzacji akrylanu n-butyli. W odróżnieniu od podjętej wcześniej próby polimeryzacji w środowisku ekstraktu kawy, w ekstrakcie herbaty proces polimeryzacji przebiegał w sposób kontrolowany, w efekcie czego otrzymano polimery o małej dyspersyjności. Badany był również wpływ stężenia kompleksu katalitycznego w mieszaninie reakcyjnej, w tym

stężenia antyoksydantów, na przebieg reakcji polimeryzacji w miniemulsji, gdzie dowiedziono, że polimeryzacja przebiega w sposób kontrolowany przy stężeniu kompleksu katalitycznego 120 ppm.

Następnie przeprowadzono syntezę wybranych akrylanów i metakrylanów w miniemulsji w środowisku ekstraktów z czarnej herbaty, gdzie potwierdzono największą efektywność procesu w obecności ekstraktu z tej właśnie odmiany herbaty. Proszę o wyjaśnienie, czy podjęto próbę zbadania, które ze związków obecnych w ekstrakcie z czarnej herbaty mają kluczowe znaczenie w odniesieniu do przebiegu procesu polimeryzacji?

Część doświadczalna została poprawnie zaplanowana, a uzyskane wyniki odpowiednio opracowane i właściwie zinterpretowane. Dowiedziono, że ekstrakty z kawy i herbaty zawierające w swoim składzie dużą ilość antyoksydantów, które w mieszaninie reakcyjnej pełnią rolę reduktorów aktywatora, pozwalają na znaczne zmniejszenie stężenia kompleksu katalitycznego, co jest istotne m.in. w odniesieniu do kwestii ekologicznych.

Powyższe uwagi krytyczne i komentarze — do dyskusji podczas obrony pracy - nie wpływają jednak na jednoznacznie pozytywną ocenę całej pracy, w której poprawnie zaplanowane i przeprowadzone badania doprowadziły do zrealizowania postawionego na początku celu pracy. Doktorantka przeprowadziła szereg syntez metodą ARGET ATRP w obecności ekstraktów uzyskanych z różnych odmian kawy i herbaty oraz przy różnych stężeniach ekstraktów, czym dowiodła skuteczność zastosowania wybranych związków zawartych w ww. ekstraktach, jako czynników redukujących w ARGET ATRP. Na szczególną uwagę zasługuje nowatorskie podejście do zaprezentowanej tematyki, pozwalające na znaczną redukcję stężenia związków miedzi przy jednoczesnym zastosowaniu związków pochodzenia naturalnego w procesach polimeryzacji ATRP. Opis zrealizowanych prac wskazuje, że mgr inż. Karolina Surmacz swobodnie porusza się w obszarze syntezy polimerów, w szczególności w odniesieniu do kontrolowanych metod polimeryzacji, jak również w odniesieniu do charakterystyki materiałów polimerowych przy użyciu różnych technik badawczych. Wskazuje to na właściwe teoretyczne przygotowanie do prac badawczych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę w uprawianej dyscyplinie nauki.

Głównym osiągnięciem Doktorantki stanowiącym jednocześnie oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jest potwierdzenie możliwości prowadzenie kontrolowanej polimeryzacji w obecności wybranych ekstraktów roślinnych, co pozwoliło na zmniejszenie ilości kompleksu katalitycznego w mieszaninie reakcyjnej.

## Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań, opisane w recenzowanej pracy, mają duże znaczenie naukowe i wnoszą istotny wkład w wiedzę w zakresie nowych kontrolowanych metod otrzymywania polimerów z wykorzystaniem ekstraktów roślinnych. Uzyskana wiedza stanowi element nowości naukowej i pozwoli na dalsze obniżenie stężenia kompleksu katalitycznego, co jest istotne m.in. w kontekście ekologicznym i w efekcie może przyczynić się do możliwości szerszego zastosowania metod kontrolowanej polimeryzacji w praktyce przemysłowej. W przyszłości może to zostać wykorzystane do otrzymywania polimerów o znacznie polepszonych właściwościach, co będzie wynikało z możliwości kontrolowania reakcji. Tematyka rozprawy dobrze wpisuje się w aktualne trendy w badaniach nad kontrolowanymi metodami polimeryzacji.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Surmacz pt. „Polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją w miniemulsji” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. — Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020 poz. 85, wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Surmacz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Kinga Prelichowska*