

Kraków, 10.08.2020 r.

dr hab. Jan Zawala, prof. IKiFP PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk
e-mail: nczawala@cyfronet.pl
tel: 12 6395133

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Salvadora Pérez-Huertas'a

pt. **"Study on the surface and rheological properties of gel-type biopolymers formed on cold plasma activated plates"**

Promotor: dr hab. Marta Tomczyńska-Mleko, prof. UP

Promotor pomocniczy: dr hab. Konrad Terpiłowski, prof. UMCS

Tematyka ocenianej pracy doktorskiej wpisuje się w ważny trend badań naukowych, które mają na celu modyfikacje powierzchniowe materiałów, pozwalające nadać im żądane właściwości użytkowe. Badania opisane w pracy doktorskiej dotyczą polimerów, tj. grupy związków chemicznych o ogromnym znaczeniu praktycznym, których właściwości powierzchniowe w większości przypadków, bez odpowiedniej modyfikacji powierzchniowej, nie spełniają specyficznych wymagań pozwalających na ich jeszcze szersze wykorzystanie. Związane jest to głównie ze słabymi właściwościami adhezyjnymi polimerów, będącymi konsekwencją ich niskiej swobodnej energii powierzchniowej.

Oceniana praca doktorska poświęcona jest badaniom wpływu plazmy niskotemperaturowej na właściwości powierzchniowe poli(tetraftalanu etylenu) (PET) oraz filmów biopolimerowych stworzonych na modyfikowanych powierzchniach PET-u oraz szkła. Doktorant wykazał, że plazma niskotemperaturowa jest doskonałą, nieinwazyjną metodą, pozwalającą uzyskiwać pożądane właściwości powierzchniowe polimerów. Opisane w pracy doktorskiej zagadnienia badawcze podjęte przez Doktoranta są, w mojej ocenie, bardzo interesujące z naukowego punktu widzenia. Ponadto, biorąc pod uwagę obecną skalę produkcji i użycia polimerów, badania te mają istotny aspekt praktyczny. Wybór tematyki pracy doktorskiej jest zatem w pełni uzasadniony.

Ocenianą rozprawę stanowi cykl czterech publikacji, poprzedzonych streszczeniem, krótkim wstępem prezentującym przegląd literatury, uzasadnieniem podjęcia tematyki badawczej oraz opisem najważniejszych wyników, uzyskanych przez Doktoranta. Ta część pracy liczy 68 stron, wraz z listą 202 pozycji literaturowych, wykorzystanych do analizy tematu. Analiza ta jest bardzo dokładna i krytyczna i opiera się na najnowszych danych (ponad 40% cytowanych prac opublikowano po 2010 roku). Artykuły tworzące cykl składający się na rozprawę doktorską opublikowano w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Wszystkie publikacje są wieloautorskie, a Doktorant jest ich pierwszym autorem. Z oświadczeń dołączonych do rozprawy doktorskiej wynika, że wkład doktoranta w powstawanie tych prac był wiodący. Ponadto, Doktorant był współautorem czterech innych powiązanych artykułów, które nie zostały dołączone do cyklu. Wszystkie prace składające się na rozprawę doktorską zostały już zrecenzowane przez specjalistów, powołanych przez komitety redakcyjne czasopism, w których te artykuły zostały opublikowane. Sprawia to, że rola recenzenta rozprawy doktorskiej jest znacznie

uproszczona. Zamiast szczegółowej analizy uzyskanych przez Doktoranta wyników skupię się zatem, korzystając z takiej formy rozprawy doktorskiej, na syntetycznej analizie tylko niektórych z nich, moim zdaniem najważniejszych i najbardziej ciekawych.

Podjęte przez doktoranta działania naukowe podzielić można na dwie części. Pierwsza dotyczy badań nad wpływem niskotemperaturowej plazmy (tworzonej w różnych gazach) na właściwości powierzchniowe PET-u, które określano stosując szereg metod eksperymentalnych (pomiar kąta zwilżania, profilometria optyczna, spektroskopia XPS) oraz teoretycznych (analiza swobodnej energii powierzchniowej na podstawie modeli). Druga część pracy dotyczy opracowania nowej metodologii modyfikacji powierzchni biopolimerów, która nazwana została „*indirect plasma treatment*”. Doktorant skupił się w tej części na filmach żelatynowych z dodatkiem albuminy z białka jaja kurzego (EWA), dla których badał pośrednią aktywację, zarówno na powierzchni PET jak i płytek szklanych. W tym przypadku, oprócz wyżej wymienionych technik badawczych, dodatkowo wykonano testy reologiczne aktywowanych hydrożeli.

Badania nad wpływem niskotemperaturowej plazmy na właściwości powierzchniowe płytek PET wykazały, że ma ona bardzo duży wpływ na modyfikację swobodnej energii powierzchniowej. Dodatkowo, cenną obserwacją jest fakt, że użycie plazmy argonowej powoduje, że modyfikowane powierzchnie charakteryzują się mniejszymi wartościami kątów zwilżania oraz że są bardziej odporne na proces „starzenia”, tj. spadek wartości swobodnej energii powierzchniowej w czasie. Badania XPS pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmu tego zjawiska. Związane ono było z chemiczną modyfikacją warstwy powierzchniowej PET, tj. wzrostem ilości powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen. Powodowało to wzrost zwilżalności powierzchni. Efekt ten malał jednak z czasem (dni). Analiza XPS pozwoliła jednoznacznie wykazać, iż różnica w stopniu „starzenia” powierzchni traktowanych plazmą powietrzną i argonową związana jest bezpośrednio z większym i wolniej zmieniającym się w czasie udziałem tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni (praca opublikowana w *Colloids and Surfaces A*).

Wnioski uzyskane w wyżej opisanych badaniach były pre-rekwizytem do najbardziej interesującego, moim zdaniem, aspektu pracy, tj. opracowania metody „*indirect plasma treatment*”. Metoda ta polegała na pośredniej modyfikacji powierzchni filmów biopolimerowych (na bazie EWA i żelatyny), które, ze względu na swój charakter, nie mogły być poddane bezpośredniemu działaniu plazmy. Działanie takie niszczyło ich strukturę. Aby temu zapobiec, Doktorant zaproponował nowe podejście naukowe, które z jednej strony pozwalało na pożądaną modyfikację właściwości powierzchni biopolimeru (aktywację biopolimeru w celu nadania jej odpowiedniej funkcjonalności), a z drugiej było całkowicie bezpieczne dla struktury hydrożeli. Ta nowoczesna, opracowana przez Doktoranta metodologia, której wyniki przedstawiono w pracy opublikowanej w *Food Hydrocolloids* (praca tworząca cykl rozprawy) polegała na tworzeniu filmu biopolimerowego bezpośrednio na ówczynie zaktywowanej plazmą powierzchni PET lub powierzchni szkła (suport). Powodowało to, że uzyskana modyfikacja powierzchni suportu niejako „kopiowana” była na powierzchnię biopolimerowego filmu. Doktorant wykazał, że dzięki tak opracowanej technice można znacząco wpływać na zwilżalność powierzchni biopolimeru, która była największa, kiedy do aktywacji suportu użyto plazmy tlenowej. Ponadto Doktorant wykazał, że w przypadku suportu szklanego, żel biopolimerowy był bardziej szorstki, co jest pożądanym efektem, predysponującym taki polimer do wielu zastosowań użytkowych. Końcowy wniosek w ostatnim akapicie sekcji V., tj. „*Conclusions*”, w którym Doktorant stwierdza, że jego praca to postęp w charakteryzacji oraz modyfikacji właściwości powierzchniowych wrażliwych na temperaturę biopolimerów, jest zatem w pełni uzasadniony.

Bardzo ciekawym aspektem badań nad innowacyjną metodologią „*indirect plasma treatment*” były badania reologiczne, pokazujące jednoznacznie, że aktywacja filmu biopolimerowego na traktowanym ówczasie plazmą suporcie zmienia właściwości mechaniczne takiego filmu. Doktorant wykazuje, że niezależnie od rodzaju suportu, sztywność mechaniczna filmu biopolimerowego znacząco wzrasta. Przypisuje on zmiany we właściwościach mechanicznych zmianom w składzie chemicznym powierzchni, które powodują także modyfikacje w strukturze objętościowej próbki, poprzez migracje aktywowanych „centrów” w głąb żelu. O ile modyfikacja mechaniczna próbki jest bezsprzeczna, ponieważ wskazują na nią bezpośrednio wyniki badań i wyznaczone eksperymentalnie wartości modułu zespolonego (G^*), o tyle interpretacja dopuszczająca modyfikacje właściwości objętościowych biopolimerowego filmu jest moim zdaniem dyskusyjna. Doktorant nie bierze pod uwagę faktu, że obserwowane przez niego właściwości mechaniczne próbki nie muszą wcale wynikać z jednakowych właściwości fizycznych całej jej objętości. Obserwowany efekt może być pewnym efektem uśrednionym lub wypadkową odmiennie różnych przyczynków pochodzących od cienkiej, aktywowanej suportem warstwy powierzchniowej biopolimeru oraz od pozostałej jego masy. Jest to oczywiście przypuszczenie, które można byłoby jednak zweryfikować, przeprowadzając np. badania reologiczne dla filmów żelowych o różnej, systematycznie zmienianej grubości. Czy Doktorant przeprowadzał takie pomiary? Mam nadzieję, że podczas publicznej obrony, odniesie się on do tego aspektu swoich badań. Jest to o tyle zasadne, że nie znalazłem wyników, które w sposób jednoznaczny potwierdzałyby słuszność Jego hipotezy, ani w opisie wyników, ani w cyklu publikacji, składających się na rozprawę.

Biorąc pod uwagę zakres prac eksperymentalnych oraz przebadanych parametrów i wariantów w pracy doktorskiej należy stwierdzić, że zawiera ona szereg bardzo interesujących i ważnych wyników, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i możliwości wykorzystania ich praktyce, głównie, jeśli chodzi o biopolimery, które odpowiednio zmodyfikowane powierzchniowo, mogłyby służyć jako wspaniała alternatywa dla niedegradowanych w naturalnym środowisku tworzyw sztucznych. Doktorantowi, dzięki systematycie prowadzonych badań, udało się kompleksowo i szczegółowo przeanalizować wpływ plazmy niskotemperaturowej na właściwości powierzchniowe PET-u i szkła oraz wykorzystać te dane do opracowania nowej metody aktywacji nieodpornych temperaturowo biopolimerów żelowych. Dobór metod eksperymentalnych oraz obliczeniowych (do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej), interpretacja wyników, ich dyskusja oraz wyciągnięte wnioski świadczą o wysokim poziomie umiejętności Doktoranta, zarówno merytorycznych jak i eksperymentatorskich. Innowacyjny aspekt badań jest bezsprzeczny – opracowania metoda aktywacji biopolimerów jest oryginalna i powinna być rozwijana.

Do najważniejszych, oryginalnych osiągnięć uzyskanych w pracy zaliczam:

- Wykazanie, że rodzaj gazu użytego w plazmie znacząco wpływa na zwilżalność powierzchni PET oraz całkowicie zmienia proces „starzenia” się powierzchni (dla plazmy argonowej spadek wartości swobodnej energii powierzchniowej jest dużo wolniejszy)
- Określenie mechanizmu odpowiedzialnego za wzrost właściwości hydrofilowych powierzchni PET oraz szkła, na podstawie analizy widm XPS (większy udział grup powierzchniowych zawierających tlen)
- Opracowanie innowacyjnej metodologii, pozwalającej na nieinwazyjną modyfikację właściwości powierzchniowych filmów biopolimerowych („*indirect plasma treatment*”)

- Wykazanie, że opracowana metoda „*indirect plasma treatment*” umożliwia także kontrolowane sterowanie właściwościami mechanicznymi filmów biopolimerowych (wniosek o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym)

Merytorycznie recenzowaną pracę doktorską oceniam bardzo dobrze. Na wysoką ocenę składa się zarówno umiejętnie skonstruowany, świadczący o dojrzałości naukowej Doktoranta, plan badań, systematyczność pracy eksperymentalnej, jak również uzyskanie wyników o dużym potencjale aplikacyjnym. Wysoka ocena poparta jest również faktem, że oprócz czterech publikacji tworzących cykl składający się na rozprawę doktorską, wyniki cząstkowe uzyskane przez Doktoranta stały się podstawą w sumie ośmiu artykułów naukowych i 10 prezentacji na konferencjach naukowych w kraju i za granicą.

Podsumowując, przedstawiona praca doktorska pt. „*Study on the surface and rheological properties of gel-type biopolymers formed on cold plasma activated plates*” jest innowacyjna i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Jest bardzo dobrze zrealizowana od strony eksperymentalnej, koncepcyjnej i interpretacyjnej oraz udowadnia, że Doktorant posiada dużą wiedzę i odznacza się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, zarówno w zakresie planowania i prowadzenia doświadczeń, jak i interpretacji wyników. W mojej opinii rozprawa odpowiada warunkom określonym w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym. Z tego względu wnioskuję do Wysockiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pana Salvadora Pérez-Huertas’a do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na wysoką wartość naukową rozprawy doktorskiej wnioskuję również do Wysockiej Rady o jej wyróżnienie.

