

Prof. dr hab. inż. Janusz W. Sikora
Katedra Technologii
i Przetwórstwa Procesów Polimerowych
Wydział Mechaniczny
Politechnika Lubelska

Lublin, dnia 17 maja 2021 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Pączkowskiego
pt.: **"Synteza i badanie właściwości funkcjonalnych,
porowatych mikrosfer polimerowych"**

Niniejszą recenzję wykonałem na podstawie uchwały Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curii-Skłodowskiej w Lublinie i pisma Dyrektora Instytutu prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk z dnia 3 marca 2021 r. z załączoną Umową o dzieło oraz egzemplarzem rozprawy doktorskiej. W swojej recenzji przyjąłem kryteria wynikające z Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r., poz. 261), Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668).

1. Zakres rozprawy

Recenzowana rozprawa, mająca charakter doświadczalno-teoretyczny, została napisana na 178 stronach i składa się z podziękowania, spisu treści, streszczenia, wykazów skrótów i symboli, wprowadzenia, celu i zakresu pracy, 11 rozdziałów, podsumowania, spisu ilustracji i tabel, wykazu dorobku naukowego oraz bibliografii. Rozprawa była dofinansowana przez Dziekana Wydziału Chemii UMCS z subwencji badawczej i obejmuje problematykę badawczą dotyczącą otrzymywania monodispersyjnych, porowatych mikrosfer polimerowych, chemicznej modyfikacji powierzchni tych mikrosfer oraz zastosowania ich do wypełnienia kolumn w technice analitycznej - wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

Celem rozprawy jest opracowanie metod syntezy i otrzymania nowych porowatych mikrosfer o sfunkcjonalizowanych powierzchniach, a także sprawdzenie możliwości ich aplikacji jako wypełnienia kolumn w wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Dysertacja została podzielona na trzy części. Część pierwsza obejmuje

rozdziały od 1 do 4, część druga rozdziały od 5 do 9, a część trzecia rozdziały od 10 do 11.

Rozdział pierwszy dotyczy analizy metod otrzymywania mikrosfer polimerowych. Autor wskazuje wiele metod, ale dokładniej omawia tylko trzy: polimeryzację rodnikową, dyspersyjną oraz spęczniania. Rozdział ten został podzielony na jeden podrozdział, co przeczy zasadom podziału.

Rozdział drugi zawiera krótką charakterystykę zależności uzyskanej struktury porowatej przede wszystkim od rodzaju rozpuszczalnika oraz temperatury procesu polimeryzacji, jak również wskazuje w sposób jakościowy cechy jakimi powinny charakteryzować się mikrosfery w zastosowaniach do wypełnień kolumn w chromatografii.

W rozdziale trzecim Doktorant skupił swoją uwagę na omówieniu sposobów otrzymywania funkcjonalnych polimerów, głównie za sprawą funkcjonalizacji postpolimeryzacyjnej, w tym koncepcji chemii „click” uwzględniającej reakcje nukleofilowego otwierania pierścienia, cykloaddycji Dielsa-Aldera oraz addycji Tio-Michaela.

Z kolei, w krótkim rozdziale 4 zostały wymienione techniki separacyjne stosowane w chemii analitycznej, z akcentem na techniki chromatograficzne i wskazaniem wad oraz zalet kolumn krzemionkowych i polimerowych.

Rozdział piąty rozpoczyna część doświadczalną i dotyczy opisu stosowanych w badaniach odczynników chemicznych, aparatury pomiarowej oraz sprzętu laboratoryjnego.

W kolejnym rozdziale, szóstym, Doktorant przedstawił sposób otrzymania porowatych mikrosfer polimerowych - polistyrenowych, stosując technikę rodnikowej polimeryzacji dyspersyjnej, a następnie spęcznianie w obecności metakrylanu glicydylu (GMA) oraz dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) w obecności różnych rozpuszczalników porotwórczych.

Funkcjonalizacja otrzymanych mikrosfer (GE10) za pomocą reakcji nukleofilowego otwierania pierścienia epoksydowego cyklopentadienylo sodem, hydrolizy i chlorkiem metakryloilu, reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera bezwodnikiem kwasu maleinowego, bismaleimidu oraz markerem fluorescencyjnym, jak również reakcji addycji Tio-Michaela kwasem 2-merkaptopropionowym, jest tematem rozdziału siódmego.

W rozdziale ósmym Autor wskazał techniki badawcze, metodologię dotyczącą charakterystyki otrzymanych mikrosfer polimerowych w celu określenia ich składu, budowy chemicznej, występowania grup epoksydowych, karboksylowych i hydroksylowych, kształtu i wielkości cząstek, porowatości, pęcznienia oraz właściwości cieplnych.

Rozdział dziewiąty dotyczy metodologii wyznaczenia właściwości chromatograficznych otrzymanych mikrosfer metodą wysokosprawnej chromatografii ciekowej oraz wskazuje na przygotowanie kolumn, jak również faz ruchomych i roztworów związków testowych.

Wyniki badań i ich omówienie zawiera rozdział 10 oraz 11. Przy czym w rozdziale 10 zostały przedstawione wyniki określające budowę chemiczną, morfologię oraz ciężar cząsteczkowy otrzymanego ziarna PS czyli mikrosfer polistyrenowych.

I w końcu najobszerniejszy rozdział 11 charakteryzuje mikrosfery otrzymane w sposób uwzględniony w rozdziale 7, przed i po procesie modyfikacji w zakresie budowy chemicznej, liczby epoksydowej, hydroksylowej i kwasowej, morfologii, struktury porowatej (w tym wpływ monomeru sieciującego, ilości ziarna PS, rozpuszczalnika porotwórczego, chemicznej modyfikacji powierzchni), współczynnika pęcznienia. Rozdział ten kończy się określeniem właściwości cieplnych oraz właściwości chromatograficznych porowatych mikrosfer.

Pracę zamyka podsumowanie, wspomniany wcześniej spis ilustracji, spis tabel, wykaz dorobku naukowego oraz spis 265 pozycji literatury cytowanej.

Rozprawa zawiera liczne tabele i ilustracje w postaci rysunków, wykresów oraz zdjęć. Cytowana literatura obejmuje krajowe i zagraniczne publikacje naukowe oraz książki. W wykazie literatury znajduje się 4 pozycje, których Doktorant jest współautorem.

Można uznać, że przedstawiona do recenzji rozprawa ma klasyczny układ, na który składa się część literaturowa i część doświadczalna, chociaż nie popieram zamysłu Autora polegającego na wyraźnym rozdzieleniu części doświadczalnej od wyników badań i ich omówienia oraz osobiście uważam, że streszczenie zamyka pracę i powinno zostać umieszczone na końcu dysertacji.

2. Ocena merytoryczna

Tytuł pracy „**Synteza i badanie właściwości funkcjonalnych, porowatych mikrosfer polimerowych**” odpowiada jej treści, chociaż właściwszym byłoby użycie w tytule słowa „badania”. Cel postawiony przez Doktoranta uznaję za właściwie sformułowany, jasny i przejrzysty dotyczący zagadnień nowych i istotnych, choć brakuje mi zdefiniowanych też badawczych, które ułatwiają precyzowanie celu badawczego i zakresu rozprawy. Realizacja celu wymaga przeprowadzenia rozległych badań doświadczalnych i ich analizy. Zgodnie ze zdefiniowanym celem Doktorant prawidłowo ustalił plan i metodykę prowadzonych badań. Cel rozprawy dotyczy zagadnień aktualnych i wciąż rozwijanych w tej dziedzinie chemii polimerów, których rozwiązanie prowadzi do coraz bardziej nowatorskich zastosowań, wymienię tu chociażby medycynę, analitykę medyczną, elektronikę, chromatografię i biotechnologię. W dysertacji zabrakło mi tego praktycznego aspektu.

Badania nowych sposobów wprowadzania grup funkcyjnych do polimerów, wpisują się jak najbardziej w aktualne trendy poszukiwań materiałów o nowych właściwościach chemicznych, fizycznych, fotochemicznych, czy też farmakologicznych. Coraz bardziej zaczyna zwracać się uwagę na cechy i funkcjonalności polimerów wynikające z obecności różnych grup funkcyjnych

w makrocząsteczce, niż ze specyfiki samej makrocząsteczki, a przyczyną tego jest poszukiwanie nowych, niespotykanych w innych materiałach właściwości polimerów. Praca Pana mgr Przemysława Pączkowskiego, wpisuje się w powyższy trend, jest zdecydowanie dobrym, potrzebnym i właściwym kierunkiem prowadzenia badań naukowych ale również prac badawczo-rozwojowych.

Analiza aktualnego stanu dostępnej literatury i wiedzy dotycząca tematu rozprawy przedstawiona została w sposób wystarczający. Doktorant nawiązał w niej do podstaw otrzymywania monodispersyjnych, porowatych mikrosfer polimerowych, modyfikacji chemicznej polimerów oraz zastosowania porowatych mikrosfer o zmodyfikowanych powierzchniach w wysokosprawnej chromatografii cieczowej. W analizie tej nie ustrzegł się jednak pewnych nieścisłości i uproszczeń, do których można zaliczyć:

1. str. 11, 95 i inne: zamienne stosowanie masy cząsteczkowej i ciężaru cząsteczkowego,
2. nie odkodowany (przeze mnie) po dziś dzień sposób cytowania literatury, nie jest to ani powszechnie przyjęty sposób cytowania w następującej po sobie kolejności ani sposób cytowania w kolejności alfabetycznej,
3. używanie form osobowych czyli „my” , str. 18, 22, 43, 55,
4. stosowanie pojęć nie do końca uznanych w nauce np. „metoda jest świetna” – str. 32, „rozpuszczalnik jest dobry bądź zły” – str. 38, 137,
5. omówienie wpływu tylko kilku czynników na mechanizm powstawania struktury porowatej z podanej większej jej liczby – str. 35,
6. rozpoczęcie punktu od rysunku – str. 43,
7. tzw. literówki, np. na str. 44,
8. błędy składu polegające na pozostawieniu na końcu wiersza pojedynczych liter – str. 44, 45, 52, 53, 58, 60, 62, 63.

Te uchybienia mają jednak w większości charakter edytorski i marginalny.

W części tej, jak już wspomniano, Doktorant oparł się na 265 pozycjach literatury, opublikowanych w dużej mierze w uznanych czasopismach, to jednak brakuje mi najnowszej literatury. Z ostatnich pięciu lat Autor przywołał 7 pozycji, tyle samo ile pozycji mających ponad pięćdziesiąt lat. Niewątpliwie uwzględnienie większej liczby publikacji z ostatnich lat spowodowałoby, że zakres merytoryczny recenzowanej rozprawy byłby bogatszy. Dodatkowo, mój niedosyt budzi brak podsumowania części literaturowej i dość gwałtowne oraz niespodziewane przejście do części doświadczałnej. Zebranie i zwięzłe przedstawienie najważniejszych kwestii wynikających z tej części rozprawy pozwoliłyby wprowadzić czytelnika w zakres merytoryczny części doświadczałnej i wynikowej.

Wymienione powyżej uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej oceny tej części dysertacji.

Część doświadczałna oraz wyniki badań zostały wykonane w przekonaniu Recenzenta, w sposób nie budzący zastrzeżeń. Na podkreślenie zasługuje duży zakres rzetelnie przeprowadzonych prac oraz staranne opracowanie otrzymanych

wyników badań. Charakterystyka i metodyka badań przedstawione są skrupulatnie. Przy czym Doktorant również i w tym przypadku nie uchronił się od kilku niedoskonałości np.:

- rozdział 5 nie rozpoczyna się od tekstu, a od wymieniania odczynników chemicznych,
- podobnie, jak w poprzedzającej części występują dość liczne analogiczne błędy składu,
- zauważyłem brak odpowiedniej interpunkcji np. na str. 68, 69,
- tytuł rozdziału 7.1 zawiera „literówkę”,
- stosowanie pojęć nie do końca uznanych w nauce np. „szczypta inhibitora” – str. 78,
- opis w rozdziale 8 nie zawiera punktu znajdującego się w jego zakresie, chodzi o analizę w zakresie możliwości zastosowania otrzymanych mikrosfer jako wypełnienia w HPLC,
- zamienne stosowanie masy cząsteczkowej i ciężaru cząsteczkowego str. 99, 132, 134,
- w analizie na str. 139 brak mi odniesienia się do materiałów GE3 i GE5,
- używanie form osobowych czyli „my”, str. 121, 129, 140.

Podobnie jak poprzednio, uważam że niedociągnięcia te mają charakter edytorski i marginalny i nie wpływają w sposób istotny na wartość merytoryczną rozprawy.

Do oryginalnych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

- zaprezentowany sposób wprowadzenia grup winylowych na powierzchnię materiału,
- wykazanie metodami naukowymi, że zmiana polarności materiału i rozdział mieszaniny związków następuje szybciej i z mniejszym udziałem fazy organicznej, co pociąga za sobą oszczędności i pozytywny wpływ na aspekt środowiskowy,
- wykazanie, że zastosowanie otrzymanego materiału w chromatografii poprawia jej charakterystykę w tym przede wszystkim szybkość,
- potwierdzono możliwość reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera na powierzchni materiału wyłącznie dzięki obecności ugrupowań Cp wprowadzonych w wyniku reakcji mikrosfer z NaCp,
- modyfikacja poprawia właściwości termiczne materiałów,
- zastosowanie polimeryzacji jednokrotnego spęczniania umożliwia otrzymanie monodispersyjnego ziarna.

Wartość merytoryczną rozprawy oceniam wysoko. Uzyskane wyniki są oryginalne i odnajduję w nich istotne znaczenie poznawcze i użytkowe. Stanowią poważny wkład Doktoranta w rozwój dyscypliny nauki chemicznej - chemia polimerów, i świadczą o Jego pewnej już dojrzałości naukowej.

Wymienione i inne niedociągnięcia nie wpływają na wartość merytoryczną oraz osiągnięcia rozprawy, mają bowiem charakter porządkowy, drobnych

nieporadności, braku konsekwencji w nazewnictwie i niedokładności w szacie edytorskiej rozprawy.

Doktorant jest współautorem ośmiu publikacji naukowych, wszystkie znajdują się na tzw. liście ministerialnej a sumaryczna liczba punktów wynosi 830. Dodatkowo, Pan Przemysław Pączkowski wziął udział w 10 konferencjach międzynarodowych i krajowych, prezentując przede wszystkim poster.

Po przeczytaniu dysertacji, nurtują mnie jeszcze trzy pytania do Doktoranta:

- 1) Jak rozumie Doktorant użyte w dysertacji pojęcie termoodporność, str. 143.
- 2) Proszę wyjaśnić co skłoniło Doktoranta do wybrania kopolimeru GMA-EGDMA (GE10) i PS do badań.
- 3) Czy według Autora rozkład wielkości ziaren PS i rozkład wielkości porów (PSD) są tożsame? tak wynika z zapisu na stronie 96.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana rozprawa doktorska ma charakter oryginalnej pracy naukowej, łączącej w sobie elementy poznawcze oraz użytkowe. Zrealizowana i przedstawiona jest zgodnie z metodologią wykonywania prac naukowych. Uzyskane wyniki badań potwierdzają słuszność przyjętego celu rozprawy.

Autor wykazał się **umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz znajomością**, niezbędnej do realizacji tematu rozprawy **ogólnej wiedzy teoretycznej**, którą wykorzystał w należyтым stopniu podczas analizy i syntezy wyników badań oraz prowadzenia doświadczeń w warunkach laboratoryjnych.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr Przemysława Pączkowskiego pt.: **"Synteza i badanie właściwości funkcjonalnych, porowatych mikrosfer polimerowych"** stanowi **oryginalne rozwiązanie problemu naukowego** określonego w tytule rozprawy oraz spełnia – w świetle obowiązujących przepisów – wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Tak więc, stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Prof. dr hab. inż. Janusz W. Sikora