

Białystok, 19.05.2021 r

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Pączkowskiego
pt. „Synteza i badanie właściwości funkcjonalnych, porowatych mikrosfer polimerowych”

Praca doktorska Pana mgr. Przemysława Pączkowskiego wykonana została w Katedrze Chemii Polimerów Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Gawdzik oraz promotora pomocniczego dr hab. Marty Grochowicz.

Dorobek badawczy Pana Pączkowskiego w zakresie przedstawionej pracy stanowią cztery artykuły naukowe opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i dobrym współczynniku oddziaływania, trzy prace monograficzne oraz jedna praca w przygotowaniu (w recenzji). Dodatkowo doktorant jest współautorem 4 prac w czasopismach z listy JRC, 10 wystąpień konferencyjnych (postery – 6 i komunikaty - 2) prezentowanych na konferencjach i seminariach o zasięgu ogólnopolskim (4) i międzynarodowym (6).

Mikrosfery polimerowe będące przedmiotem przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej skupiają obecnie uwagę badaczy ze względu na zakres potencjalnych aplikacji. Zagadnienia podjęte w rozprawie mgr. Przemysława Pączkowskiego wskazują na te zastosowania, dobrze wpisując się w nowoczesne trendy badawcze takie jak poszukiwania nowych materiałów polimerowych mogących znaleźć zastosowanie w technikach analitycznych.

Tematyka przedłożonej pracy dotyczy opracowania metodyki otrzymywania i modyfikacji porowatych mikrosfer oraz ich zastosowania jako faz stacjonarnych kolumn chromatograficznych do wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Dostarczona do recenzji praca obejmuje 178 stron jednolitego manuskryptu. Zawartość została podzielona w sposób klasyczny na „Wprowadzenie” (3 strony), „Cel i zakres pracy” (1 strona), „Część literaturową” (46 stron), „Część doświadczalną” (129 stron), „Wyniki badań i ich omówienie” (62 stron) oraz „Podsumowanie” (2 strony). W skład rozprawy wchodzi również: „Streszczenie w języku polskim i angielskim” (2 strony), Wykaz skrótów (3 strony), „Spis ilustracji i tabel” (łącznie 5 stron). W końcowej części pracy znajduje się „Wykaz dorobku naukowego” Doktoranta (2 strony) oraz spis piśmiennictwa (12 stron, 265 pozycji).

W krótkim wprowadzeniu autor przedstawił terminologię oraz wymienił główne nurty zastosowań mikrosfer polimerowych będących przedmiotem rozprawy. „Cel i zakres pracy” zawiera jasno przedstawione zagadnienia, które były badane, wraz z kluczowymi parametrami, które wpływają na uzyskanie mikrostruktur o określonej porowatości i morfologii mogących znaleźć zastosowanie jako fazy stacjonarne w chromatografii.

Wprowadzeniem do badań własnych jest część literaturowa. Autor rozpoczyna od wyjaśnienia czym są mikrosfery polimerowe i jakimi metodami polimeryzacji można je otrzymać. Spośród szeregu dostępnych technik Doktorant szczególną uwagę zwrócił na polimeryzację prowadzoną w dyspersji, która pozwala na uzyskanie struktur polimerowych o zakładanych mikrometrycznych rozmiarach. Omówił on mechanizmy opisujące formowanie się polimerowych cząstek: samonukleację, nukleację agregacyjną, koagulacyjną oraz micelną. Doktorant przedstawił również zastosowanie połączonych technik spęszczania i polimeryzacji, które prowadzą do uzyskania ziaren o małym rozrzucie wielkości cząstek i porowatej strukturze wewnętrznej. W kolejnych rozdziałach mgr Pączkowski omówił czynniki wpływające na tworzenie się mikrocząstek polimerowych o porowatej strukturze, takie jak rodzaj rozpuszczalnika, temperatura, inicjator. Przedstawił właściwości jakimi powinny charakteryzować się fazy stacjonarne stosowane w chromatografii cieczowej. Obszerny fragment części literaturowej stanowią rozdziały dotyczące wprowadzania grup funkcyjnych na powierzchnię cząstek polimerowych. Doktorant przedstawił szereg metod prowadzących do uzyskania reaktywnych grup funkcyjnych w wyniku klasycznych reakcji chemii organicznej tj. hydroliza, estryfikacja, amidowanie, redukcja czy utlenianie. W zestawieniu wymienił również reakcje addycji do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, węgiel-azot oraz węgiel-tlen jak również przedstawił szereg reakcji typu „klik”. Reakcje te mogą być prowadzone *in situ* w trakcie polimeryzacji lub w wyniku post-modyfikacji na utworzonym już polimerze. Doktorant szczegółowo omówił przykłady modyfikacji chlorometylowej pochodnej polistyrenu oraz metody otwarcia pierścienia epoksydowego poli(metakrylanu glicydydu). W ostatniej części przeglądu literaturowego Doktorant przedstawił wypełnienia stosowane do rozdziałów metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Podsumowując uważam, że tekst dotyczący doniesień literaturowych oraz zagadnień będących niezbędnym wprowadzeniem do części eksperymentalnej przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest bardzo interesujący i dobrze zredagowany zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim.

Badania będące przedmiotem rozprawy są cennym uzupełnieniem badań prowadzonych od szeregu lat w grupie profesor Barbary Gawdzik.

„Część badawcza” poprzedzona została spisem odczynników i aparatury pomiarowej oraz sprzętu laboratoryjnego stosowanego w pracy. Składa się na nią 7 podrozdziałów. W pierwszym Doktorant przedstawił syntezę i metodologię otrzymywania mikrosfer polimerowych na bazie polistyrenu do której zastosował metodę polimeryzacji dyspersyjnej. Polistyrenowe ziarna poddawał on spęczeniu i kolejnej polimeryzacji, która prowadziła do uzyskania struktury usieciowanej oraz do wprowadzenia reaktywnych grup funkcyjnych. Pan mgr Pączkowski zoptymalizował proces otrzymywania mikrosfer poprzez dobór stosunku monomeru funkcyjnego do monomeru sieciującego. Zbadał on również wpływ ilości i rodzaju rozpuszczalnika na porowatość mikrosfer. Kolejnym etapem było usunięcie z wnętrza mikrosfery liniowego polistyrenu. Do tego celu zastosował on tetrahydrofuran.

Wyzwaniem syntetycznym były modyfikacje powierzchni mikrosfer polimerowych polegające na reakcji pierścienia epoksydowego glicydydu i dalszych przekształceniach za pomocą reakcji typu „klik”. Do otwarcia pierścienia zastosował on reakcje z cyklopentadienylem sodem w wyniku czego w układzie pojawił się sprzężony reaktywny dien ulegający cykoaddycji Dielsa-Adlera z różnymi dienofilami (np. bezwodnikiem kwasu maleinowego, bismalemidem, malemidową pochodną fluorescencyjną). Otwarcie pierścienia Doktorant zrealizował dodatkowo poprzez reakcję hydrolizy



czy reakcję z chlorkiem kwasu metakrylowego. Tą drugą pochodną poddał reakcji z kwasem 2-tiopropionowym uzyskując na powierzchni mikrosfer grupy karboksylowe. Otrzymane mikrosfery zostały scharakteryzowane za pomocą szeregu metod: FT-IR, analiza elementarna. Doktorant wyznaczył również liczbę epoksydową, liczbę kwasową i hydroksylową dla produktów zawierających określone grupy funkcyjne na powierzchni w celu udowodnienia przeprowadzonych modyfikacji. Do tej części pracy mam kilka uwag i pytań: Czy działanie ultradźwięków nie powodowało niszczenia, pękania mikrosfer str. 86 (np. podczas przygotowania próbek do pomiaru wielkości cząstek)? Proszę o wyjaśnienie dlaczego Doktorant postuluje powstawanie rozgałęzień wynikających z przeniesienia rodnika na wzrastający łańcuch polimerowy; str. 99?

Na zestawieniach widm FT-IR Doktorant mógłby zamieścić wartości częstości drgań wiązań, które omawia. Niestety niektórych sygnałów nie sposób jest dostrzec na przedstawionych rysunkach. Do opisu widm IR wkradło się kilka niefortunnych sformułowań, wybrane cytuję: str. 95 „pasma drgań rozciągających wiązania nienasyconego w pierścieniu aromatycznym”, to są drgania wiązań C-H przy pierścieniu aromatycznym (w pierścieniu aromatycznym nie ma wiązań nienasyconych, elektrony są zdelokalizowane na całym pierścieniu); str. 108 „pochodzących od nienasyconego aromatycznego ugrupowania cyklopentadienylowego”, które nie jest aromatyczne. Nie mogę zgodzić się z Doktorantem, że na podstawie przedstawionych analiz widm FT-IR można założyć, że wszystkie grupy epoksydowe (str. 103) i inne dalej; uległy przekształceniu w wyniku poszczególnych reakcji. Intensywności niektórych sygnałów są niewielkie, a pasma drgań nakładają się na siebie w zakresie „finger print”. Doktorant niewątpliwie przeprowadził opisane modyfikacje (co potwierdzone zostało analizami CHNS, czy wyznaczeniem liczby kwasowej i hydroksylowej, badaniami termogravimetrycznymi oraz różnicami we właściwościach), jednakże nie zachodziły one ilościowo, choćby ze względu na zatłoczenie przestrzenne wynikające z ograniczonego pęcznienia. Obecność grup epoksydowych w produktach można by było udowodnić przez wyznaczenie liczby epoksydowej również dla innych zmodyfikowanych mikrosfer GE-10-MAC, GE-10-OH, a nie tylko dla GE-10-CP (oksirany są nadal obecne w tym produkcie). Dodatkowe informacje można by uzyskać wykonując ^1H - i ^{13}C -NMR w ciele stałym mikrosfer przed i po modyfikacji, choć i w przypadku tej analizy potwierdzenie całkowitej modyfikacji nie byłoby możliwe. Doktorant odnosi się w tekście do własnej publikacji, do której recenzent nie ma dostępu, tym samym niemożliwa jest weryfikacja niektórych poruszanych zagadnień (np. str. 102). Niejasnym jest czy doktorant wykonał wspomniane analizy Ramana omawianych w rozprawie produktów?

Na rysunku 34 Autor przedstawił trzy drogi prowadzące do otrzymania grup karboksylowych na powierzchni mikrosfer, natomiast liczba kwasowa była wyznaczana dla dwóch z nich. Czy przeprowadzona była synteza i analiza produktu otrzymanego w wyniku drogi 7.3.1? Czy to jest jedynie wskazanie możliwości syntezy? Jest to proces dwuetapowy, który mogłoby prowadzić do uzyskania większej ilości grup COOH na powierzchni w porównaniu do opisanego procesu wymagającego trzech etapów syntezy. Proszę o komentarz.

W kolejnej części badań własnych mgr Przemysław Pączkowski badał morfologię oraz strukturę porowatą uzyskanych materiałów. Do tego celu wykorzystał mikroskop optyczny, analizę kształtu i wielkości cząstek, skaningową mikroskopię elektronową oraz mikroskopię sił atomowych. Technikę sorpcji azotu oraz odwróconą chromatografię wykluczania ISEC zastosował on do porównania parametrów takich jak powierzchnia właściwa, objętość i średnica porów oraz rozkład

ich wielkości. Badania dotyczyły wpływu monomeru sieciującego, ilości ziaren polistyrenowych, ilości i rodzaju rozpuszczalnika porotwórczego oraz modyfikacji chemicznych na wspomniane parametry. Dodatkowo wyznaczone zostały współczynniki pęcznienia na podstawie objętości suchych i zwilżonych mikrosfer polimerowych w różnych rozpuszczalnikach. Pytanie do tej części: Czy Doktorant badał strukturę porowatą ziaren polistyrenowych? Czy może mieć ona wpływ na wielkość i rodzaj porów występujących w materiale końcowym, oczywiście przed modyfikacją chemiczną powierzchni?

Cennym uzupełnieniem analiz fizykochemicznych modyfikowanych powierzchniowo mikrosfer są badania termograwimetryczne prowadzone w atmosferze utleniającej (powietrze) oraz gazu obojętnego (He). Doktorant przedstawił dane potwierdzające wpływ ilości czynnika sieciującego (EGDMA) jak i przeprowadzonych na powierzchni modyfikacji chemicznych na trwałość termiczną uzyskanych mikrosfer. Pasma drgań wiązań gazowych produktów rozkładu przedstawione na rysunkach 76-78 FT-IR, dodatkowo potwierdzają wprowadzenie nowych ugrupowań w wyniku reakcji z grupą epoksydową i procesów następnych.

Ostatni rozdział badań własnych poświęcony został właściwościom chromatograficznym uzyskanych materiałów, co było głównym celem pracy. Kolumny chromatograficzne wypełnione zostały mikrosferami polimerowymi, za pomocą układu acetonitryl w buforze fosforanowym badano rozdziały chromatograficzne serii związków z różnych szeregów homologicznych: alkanów, arenów, amin, estrów, ketonów i eterów. Pomimo ogromu włożonej, w tej części pracy dyskusja jest raczej skromna. Podsumowana ona została stwierdzeniem, że zastosowanie syntezowanych wypełnień pozwala na użycie większej ilości „zielonego” rozpuszczalnika nieorganicznego do omawianych rozdziałów. Zabrakło elementów pokazujących przewagę uzyskanych faz stacjonarnych w stosunku do dostępnych na rynku wypełnień. W jakim stopniu i w jakim aspekcie przeprowadzone modyfikacje na powierzchni mikrosfer przyczyniły się do uzyskania lepszych/gorszych parametrów rozdziału i jakich substancji?

Uzyskane wyniki badań fizykochemicznych są komplementarne i wskazują na modyfikacje powierzchniowe oraz rolę czynników takich jak ilość i rodzaj rozpuszczalnika czy ilość monomeru sieciującego na kształt i morfologię badanych wypełnień chromatograficznych.

Przedstawione badania wnoszą cenne informacje na temat możliwości syntezy i modyfikacji mikrosfer polimerowych. Wprowadzenie różnych grup funkcyjnych na ich powierzchnię prowadzi do poszerzenia spektrum zastosowań tych materiałów, nie tylko zastosowania jako faz stacjonarnych w HPLC.

Pragnę zauważyć, że zakres wykonanej przez Doktoranta pracy badawczej, tj. synteza mikrosfer polimerowych, ich modyfikacje oraz analiza wyników badań fizykochemicznych wymagała interdyscyplinarnej wiedzy teoretycznej i umiejętności preparatywnych. Doktorant wykazał się znajomością różnorodnych technik analitycznych, na podstawie których potrafił opracować wyniki. Szeroko zakrojone badania fizykochemiczne zostały przeprowadzone z należytą starannością z użyciem technik spektralnych takich jak FT-IR oraz analizy elementarnej, chromatografii żelowej, termograwimetrii i innych. Przedstawiona została ogromna ilość badań pozwalająca na poznanie właściwości otrzymanych materiałów oraz wyciągnięcie bardziej szczegółowych wniosków dotyczących zastosowania tych układów w zaawansowanych badaniach



chromatograficznych do rozdzielenia złożonych mieszanin związków organicznych. Interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń merytorycznych.

Na wyróżnienie zasługuje interdyscyplinarność przedstawionych w pracy badań oraz edytorski aspekt pracy. Jestem pod ogromnym wrażeniem staranności z jaką została ona wykonana oraz dbałości Doktoranta o szczegóły, które ułatwiają śledzenie toku rozumowania.

Do tekstu rozprawy zakradła się pewna, niewielka (co warto podkreślić) liczba nieścisłości i błędów, których kilka z obowiązku recenzenta wymieniam. Pierwsze uwagi dotyczą nomenklatury: w 2009 roku w czasopiśmie *Pure and Applied Chemistry* pojawiła się rekomendacja IUPAC dotycząca stosowania pojęcia dyspersyjność w miejsce polidispersyjności (Robert F.T. Stepto „Dispersity in polymer science” DOI: 10.1351/PAC-REC-08-05-02). Zgodnie z zaleceniami na str. 19 i dalej w całej pracy zamiast polidispersyjność powinno być dyspersyjność, współczynnik dyspersji. Monodispersyjność jest też nazwą niezalecaną przez IUPAC. Nitroksydy według IUPAC powinny być nazywane rodnikami aminoksyłowymi (aminoksyl), ze względu na to, że człon nitro błędnie sugeruje obecność grupy nitrowej w związku (str. 45). Doktorant mylnie stosuje pojęcie monomer w przypadku jednostek powtarzalnych polimeru. W polimerach są mery czyli jednostki powtarzalne powstałe z monomeru. Przedrostek merkaptto nie jest zalecany przez IUPAC – powinno stosować się przedrostek tio-, np. kwas 3-tiopropionowy a nie 3-merkaptopropionowy (str. 65 i inne). Na str. 24 jest napisane „czterofunkcyjny komonomer DVB i EGDMA”, a powinno być dwufunkcyjny. Na str. 54 poli(GMA) w podpisie pod rysunkiem jest połączeniem pełnej nazwy i skrótu. W pracy znalazły się również nieliczne błędy literowe, wynikające z odmiany czasowników i rzeczowników a i e zamiast ą i ę. Doktorant nie uniknął również żargonu laboratoryjnego jak „kliknięcie” str. 51, 52. „szczyptę inhibitora” str. 78. Cudzystów przy „click” raz jest polski raz angielski „click” np. str. 52, rys 27.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska pana mgr Przemysława Pączkowskiego zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej, co zostało dodatkowo udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopismach o zasięgu międzynarodowym znajdującymi się na liście filadelfijskiej. Stanowi ona ważny wkład w rozwój chemii polimerów. Zamieszczone uwagi mają charakter formalny oraz wynikają z zainteresowania wynikami pracy. Nie mają one wpływu na bardzo dobrą ocenę merytoryczną badań przedstawionych w ramach rozprawy.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pana mgr Przemysława Pączkowskiego pt. „Synteza i badanie właściwości funkcjonalnych, porowatych mikrosfer polimerowych” spełnia wszystkie wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r i zwracam się do szanownej Komisji ds. stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne Wydziału Chemii UMCS o dopuszczenie Pana mgr Przemysława Pączkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska, prof. UwB