

dr hab. inż. Beata Anna Jędrzejewska

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej i Fizykochemii Materiałów
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
tel.: 52 374 90 34, e-mail: beata@utp.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Aleksandry Korbut pt.: „Zastosowanie polimerów naturalnych i syntetycznych do wytwarzania nanostruktur zawierających barwniki”, wykonanej w Zakładzie Inżynierii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Prof. dr. hab. inż. Jacka Pięłowskiego i dr inż. Eweliny Ortyl

Tematyka podjęta przez mgr inż. Aleksandrę Korbut w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, skupia się na zsyntezowaniu i badaniach fizykochemicznych stabilnych struktur o wymiarach mikro- i nanometrycznych na bazie polimerów naturalnych i syntetycznych, zawierających układy fotochromowe zdolne do fotoizomeryzacji *trans/cis*. W bardziej ścisłym ujęciu przedmiotem badań Doktorantki są monomery, homopolimery i kopolimery metakrylowe oraz polimery naturalne modyfikowane barwnikami azowymi w celu nadania im właściwości fotochromowych, a także materiały hybrydowe typu gość-gospodarz zawierające barwniki azowe wprowadzone do matrycy siloksanowej. Otrzymane materiały fotoaktywne są nie tylko interesującym obiektem w zakresie badań naukowych o charakterze podstawowym, ale mają również znaczny potencjał aplikacyjny w wielu nowoczesnych technologiach.

Poszukiwania nowych materiałów stanowią jedną z najważniejszych cech współczesnej cywilizacji. Szczególnie ważne są materiały polimerowe o specyficznych właściwościach ze względu na ich duży potencjał aplikacyjny. Znajdują one zastosowanie m.in. w elektronice, optoelektronice, mechanice czy medycynie. W tej grupie materiałów szczególnym zainteresowaniem cieszą się polimery zawierające organiczne jednostki fotoaktywne podatne na odwracalne zmiany geometrii pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii, a wśród nich polimery zawierające azowe ugrupowania chromoforowe. Jedną z najważniejszych i najbardziej znanych właściwości aromatycznych związków azowych jest izomeryzacja *trans-cis* indukowana przez promieniowanie UV-Vis. Izomeryzacja *trans-cis* chromoforów azowych związanych kowalencyjnie z łańcuchami polimerowymi może powodować istotne zmiany powierzchni i wewnętrznej struktury polimeru. Właściwości fotoaktywne materiału, które zależą od budowy chemicznej szkieletu makrocząsteczki, rodzaju chromoforu i miejsca jego przyłączenia do matrycy polimerowej determinują jego zastosowanie. Konieczność przetwarzania i magazynowania coraz większej ilości informacji, wymusza opracowanie nowych materiałów zdolnych do przechowywania większej ilości danych przy jednoczesnej miniaturyzacji urządzeń magazynujących. Dlatego współczesne poszukiwania

skoncentrowane są na zapisach, nie tylko na powierzchni nośnika, ale zapisach zakodowanych w postaci wzorów trójwymiarowych. Innym ważnym obszarem zastosowań fotochromowych nanostruktur polimerowych jest biomedycyna. Również w tym przypadku rodzaj i właściwości materiału determinują jego zastosowanie, np. mikrosfery mogą być wykorzystywane jako nośniki leków, których szybkość uwalniania do organizmu uzależniona jest od typu matrycy polimerowej.

Ze względu na różnorodność potencjalnych zastosowań, począwszy od technologii optycznych poprzez nanotechnologię po biomedycynę uzasadnione jest prowadzenie badań mających na celu poszukiwanie nowych materiałów oraz zrozumienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami materiału fotoaktywnego. Wymaga to odpowiedzi na szereg pytań dotyczących czynników, które mogą decydować o morfologii otrzymanywanych mikro- lub nanostruktur oraz ich reakcji na bodziec zewnętrzny, w tym przypadku światło.

W tym kontekście problematyka pracy wpisuje się w zakres aktualnej i ważnej tematyki badawczej dotyczącej syntezy i charakterystyki właściwości fizykochemicznych fotochromowych materiałów polimerowych i jest kontynuacją oraz, jak pokazuje dorobek naukowy Doktorantki, rozwinięciem badań prowadzonych od wielu lat w Zakładzie Inżynierii i Technologii Polimerów.

Całość materiału dysertacji mieści się na 178 stronach, przy czym zachowane zostały właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi jej częściami. Praca skonstruowana jest według klasycznego wzorca i zawiera wstęp teoretyczny, jasno określony cel pracy, opis użytych materiałów i stosowanych metod badawczych, omówienie wyników badań ze szczegółową ich dyskusją, podsumowanie i wnioski oraz obszerny spis cytowanej literatury (185 pozycji). Dodatkowo na końcu pracy znajduje się wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Obejmuje on 2 artykuły w czasopismach posiadających współczynnik wpływu IF, 2 artykuły o zasięgu lokalnym, 7 doniesień naukowych w materiałach pokonferencyjnych oraz 2 komunikaty i 10 posterów przedstawionych na międzynarodowych i krajowych konferencjach, a także 6 patentów i 8 zgłoszeń patentowych. Dorobek ten świadczy o tym, że tematyka badawcza realizowana przez mgr inż. Aleksandrę Korbut jest bardzo aktualna, a opisane w pracy wyniki mają dużą wartość poznawczą i aplikacyjną.

Część literaturowa napisana jest kompetentnie i składa się z kilku podrozdziałów omawiających: zjawisko fotochromizmu z uwzględnieniem zwięzłej charakterystyki związków fotochromowych sklasyfikowanych w oparciu o mechanizm odpowiedzialny za występowanie tego zjawiska, właściwości azobenzenu wraz z opisem mechanizmu fotoizomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego, azobenzenowe materiały fotochromowe z uwzględnieniem klasyfikacji polimerowych materiałów fotochromowych, charakterystyki azopolimerów i ich zastosowania do zapisu powierzchniowych siatek dyfrakcyjnych. Kolejny podrozdział części teoretycznej pracy dotyczy nanostruktur polimerowych, tj. ich klasyfikacji i charakterystyki pod względem właściwości i zastosowania. Ponadto w podrozdziale tym omówione zostały metody formowania nanostruktur polimerowych takie jak templatowa, micelizacji, elektroprzędzenia, emulsyjna z odparowaniem rozpuszczalnika oraz samoorganizacji koloidalnych sfer. Część teoretyczną kończy podrozdział, w którym Doktorantka przedstawia informacje na temat podziału kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych.

Część literaturowa pracy opracowana została starannie, chociaż czasami odnosi się wrażenie, że problematyka jest przedstawiona zbyt hasłowo. Została skonstruowana w oparciu o 153 pozycje literaturowe. Są to głównie artykuły naukowe z dziedziny badań Doktorantki przez co praca może stanowić dobry przegląd aktualnego stanu wiedzy dla rozpoczynających w tej dziedzinie działalność naukową. Wykorzystanie przy konstruowaniu pracy tak licznych prac świadczy o bardzo dobrej znajomości przedmiotu badań przez mgr inż. Aleksandrę Korbut. Niemniej należy w tym miejscu zaznaczyć, że w wielu miejscach brak jest stosownych odnośników literaturowych.

Drugi rozdział pracy zatytułowany „Badania własne” rozpoczyna się od sformułowania celu i zakresu prowadzonych badań. Zostały one przedstawione w sposób prosty i przejrzysty, co znacznie pomaga ocenić ich realizację w dalszej części pracy. Otrzymanie szeregu barwników organicznych, monomerów, homopolimerów i kopolimerów o zaplanowanej strukturze chemicznej, wykorzystanie ich do formowania mikro- i nanostruktur polimerowych o różnej morfologii oraz optymalizacja prowadzenia procesów ich wytwarzania stanowiło cel podstawowy rozprawy. Kolejnym ważnym celem było przebadanie właściwości fotochromowych otrzymanych materiałów oraz ocena ich zdolności do tworzenia powierzchniowej siatki dyfrakcyjnej w cienkich filmach polimerowych i w warstwie nanoobjektów. W dalszej części rozdziału „Badania własne” Doktorantka charakteryzuje niezbędne do syntez oraz prowadzonych badań odczynniki chemiczne oraz opisuje stosowaną aparaturę, techniki pomiarowe i metody obliczeniowe. Podrozdział ten napisany jest w sposób klarowny. Opisane w pracy syntez oparte są na typowych reakcjach chemii organicznej i komercyjnych substratach przez co nie stanowią same w sobie osiągnięcia metodologiczne. Również koncepcja wprowadzenia ugrupowania azobenzenowego do monomeru nie jest oryginalna. Ponadto słabo umotywowany jest wybór sposobu modyfikacji budowy chemicznej chromoforu, tj. podstawnika wprowadzanego do cząsteczki barwnika. Stąd pytania: Jaką rolę miała pełnić grupa aldehydowa w modyfikowanym metakrylanie? Dlaczego do modyfikacji chitozanu nie użyto barwników azowych o tej samej budowie chemicznej? Proszę o komentarz w tej kwestii. Niemniej należy podkreślić, że opisane w pracy barwniki, monomery, homopolimery i kopolimery zawierające ugrupowanie fotochromowe nie były opisane w literaturze, co jest istotne.

W kolejnym rozdziale Doktorantka opisuje wyniki przeprowadzonych badań. Przedmiotem badań była grupa homopolimerów i kopolimerów metakrylowych modyfikowanych barwnikami azobenzenowymi, pochodnymi sulfamerazyny lub aldehydu salicylowego, które wykazują właściwości fotochemiczne zbliżone do stilbenu, hybrydowe materiały siloksanowe zawierające fotoaktywny barwnik SMERe oraz chitozan modyfikowany chlorkiem oktanoilu i barwnikami azobenzenowymi. Badania prowadzone były w sposób kompleksowy, charakterystyczny dla klasycznych badań chemicznych. Objęły one syntezę związków, ustalenie struktury i określenia niezbędnych właściwości fizykochemicznych w oparciu o dostępne techniki pomiarowe (spektroskopia NMR, UV-Vis, chromatografia żelowa, dynamiczne rozpraszanie światła (DSL), mikroskopia (AFM, SEM)). Badania fotochemiczne z zastosowaniem spektroskopii UV-vis pozwoliły na zweryfikowanie fotochromowych właściwości otrzymanych materiałów poprzez określenie stopnia fotoizomeryzacji *trans-cis*, wyznaczenie parametrów kinetycznych tej reakcji oraz ustalenie czasu niezbędnego do osiągnięcia stanu fotostacjonarnego. Ponadto wykonane pomiary spektroskopowe posłużyły do określenia kinetyki

procesu relaksacji termicznej badanych materiałów a pomiary elipsometryczne do badania modulacji współczynnika załamania światła. W dalszych etapach badań Doktorantka zweryfikowała zdolność fotochromowych homopolimerów i kopolimerów do formowania powierzchniowych siatek dyfrakcyjnych oraz określiła wydajność dyfrakcji w materiałach polimerowych. Badania eksperymentalne poprzedziły obliczenia teoretyczne, które dotyczyły optymalizacji geometrii barwników i merów występujących w polimerach oraz wyznaczenia podstawowych parametrów fizykochemicznych charakterystycznych dla badanych związków.

Należy podkreślić, że cel pracy oraz wyznaczone zadania badawcze były konsekwentnie realizowane przez Doktorantkę w ramach prac eksperymentalnych i teoretycznych. Wymagało to zaawansowanego warsztatu badawczego oraz znajomości wielu technik badawczych zarówno z zakresu chemii podstawowej, jak i chemii materiałów. Jednocześnie część badań, tj. pomiary grubości otrzymanych filmów polimerowych oraz zapis powierzchniowych siatek dyfrakcyjnych, wykonane zostały na Uniwersytecie Angers we Francji w ramach dwumiesięcznego stażu, co zasługuje na uznanie.

Najważniejsze wnioski sformułowane przez Doktorantkę na podstawie uzyskanych podczas realizacji niniejszej pracy wyników są następujące:

- Obliczenia kwantowo-chemiczne pokazały, że metakrylowe chromofory azobenzenowe zawierające pochodną sulfamerazyny wykazują większe różnice objętości molowej, momentu dipolowego, polaryzowalności i energii potencjalnej pomiędzy formą *trans* i *cis* w porównaniu do pochodnych aldehydu salicylowego. Jednocześnie pochodne sulfamerazyny mają mniejsze wartości różnicy pierwszej hiperpolaryzowalności, co jest niekorzystne z punktu widzenia ich zastosowania w optyce nieliniowej.
- Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych pokazały również, że dodatek komonomeru wpływa na zmniejszenie sztywności i wytrzymałości mechanicznej uzyskanego polimeru.
- Otrzymane w wyniku wolnorodnikowej homopolimeryzacji i kopolimeryzacji materiały należą do grupy oligomerów. Właściwości otrzymanych kopolimerów zależą od rodzaju i zawartości niechromoforowego komonomeru w polimerze.
- Do syntezy materiałów chromoforowych można wykorzystać naturalne związki wielkocząsteczkowe. Modyfikacja chitozanu za pomocą chlorku oktanoilu lub 4-hydroksybenzaldehydu prowadzi do otrzymania pochodnych o dobrej rozpuszczalności w typowych rozpuszczalnikach, co rozszerza zakres dalszych modyfikacji i zastosowań.
- Badania nad syntezą nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych metodą zol-żel doprowadziły do otrzymania materiałów, w których chromofor wprowadzono do matrycy siloksanowej bez tworzenia wiązania kowalencyjnego pomiędzy matrycą a barwnikiem.
- Azobenzenowe chromofory wbudowane w struktury polimerów i materiałów hybrydowych ulegają reakcji fotoizomeryzacji *trans-cis*, czego efektem jest zmiana współczynnika załamania światła materiału.
- Otrzymane azopolimery metakrylowe wykazują zdolność do zapisu powierzchniowych siatek dyfrakcyjnych.

- Opracowane polimery metakrylowe mogą być wykorzystane do formowania sferycznych struktur metodą micelizacji oraz dwufazowych cząstek Janusa metoda emulsyjną. Natomiast modyfikowany chitozan może być użyty do formowania mikrosfer zarówno metodą emulsyjną, jak i metodą elektrorozpylania.
- Otrzymane nanosfery azopolimerowe wykazują zdolność do zmiany kształtu pod wpływem naświetlania.
- Otrzymane materiały charakteryzują się dużymi zmianami właściwości w wyniku fotoizomeryzacji *trans-cis*. Zmiany te pozwalają uznać, że materiały te mogą mieć potencjalne zastosowanie w optycznym zapisie informacji.

W ogólnym ujęciu rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Korbut jest interesująca, napisana starannie, dobrym stylem i poprawnym językiem, a opis danych doświadczalnych i ich dyskusja przedstawione w sposób dojrzały. Mimo to Doktorantka nie ustrzegła się pewnych nieścisłości, na które z racji obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę, gdyż budzą one pewne wątpliwości interpretacyjne i nasuwają pytania. Oto niektóre z nich:

- W podrozdziale 6 – cel i zakres pracy, Doktorantka pisze: „Prezentowana rozprawa doktorska dotyczy opracowania metod formowania mikro- i nanostruktur polimerowych o różnej morfologii ...” niemniej z analizy uzyskanych wyników nie wynika, aby opracowana została nowa metoda wytwarzania obiektów w skali mikro- i nanometrycznej. Zatem takie sformułowanie w przekonaniu recenzenta jest pewnym nadużyciem.
- Niewłaściwym jest posługiwanie się terminem „surowiec” w odniesieniu to podstawowych odczynników chemicznych zestawionych w Tabeli 6.
- Str. 70 i 71 – do syntezy polimerów i kopolimerów użyto 10% wagowych inicjatora (AIBN), w dyskusji brak informacji na temat, dlaczego aż tak duża ilość inicjatora była niezbędna do zainicjowania reakcji polimeryzacji.
- Str. 78 i 110 – modyfikacja chitozanu za pomocą barwników azobenzenowych zachodzi w wyniku reakcji podstawienia wodoru w grupie hydroksylowej lub aminowej, a nie w wyniku reakcji przyłączenia jak podano w pracy. Zgodnie z definicją „*addycja* inaczej *przyłączenie* to reakcja chemiczna polegająca na przyłączeniu jednej cząsteczki do drugiej, w wyniku czego powstaje tylko jeden produkt, bez żadnych produktów ubocznych”. Zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 41 i 42 produktem ubocznym reakcji jest kwas chlorowodorowy.
- Str. 91 – „... dwie grupy elektronodonorowe – grupa eterowa oraz grupa alkoksylowa ...” nie jestem przekonana o poprawności użycia terminu „grupa eterowa” w odniesieniu do budowy chemicznej modyfikowanych monomerów **M-B1** i **M-B2**. „Eterami nazywa się związki organiczne, w których atom tlenu związany jest z dwiema resztami węglowodorowymi, nie wyłączając grup aromatycznych”. Ponadto co Autor rozumie przez określenie „w miejscu typowym dla akceptorów w cząsteczkach typu „push-pull”” Proszę o wyjaśnienie.
- Str. 92 – grupa aldehydowa nie jest podstawnikiem elektronodonorowym, stała Hammetta dla tego podstawnika wynosi 0,35.

- Str. 94 – brak jest załączonych widm ^1H NMR zsyntezowanych związków, przez co trudno zweryfikować poprawność interpretacji widm, zastanawiające są wartości stałych sprzężenia dla atomów wodoru w pierścieniach fenyłowych barwników, np. 1,7 Hz, 2,55 Hz, 2,1 Hz, czy charakter sygnałów pochodzących od grup metylowych i metylenowych w pochodnych chitozanu. Ponadto przy opisie widm NMR należy podać przez ile wiązań obserwowane jest sprzężenie spinowo-spinowe zatem poprawny zapis dla wartości sprzężeń wicynalnych to $^3J_{\text{H,H}}$ = wartość Hz. Co więcej należało zarejestrować również widma ^{13}C NMR dla pełnej charakterystyki nowo zsyntezowanych barwników.
- Str. 103 – brak informacji o ilości polimerów i rozpuszczalników użytych do określenia rozpuszczalności.
- Str. 105 – matryca silanowa czy siloksanowa?
- Str. 105 – Autorka napisała „...proces zol-żel umożliwia syntezę materiałów charakteryzujących się różnym położeniem maksimum absorpcji na widmie UV-Vis, w zależności od rodzaju i stężenia zastosowanego barwnika.” Doktorantka wyjaśnia na str. 114 rozprawy, że przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal krótszych wraz ze wzrostem stężenia barwnika w matrycy polisiloksanowej wiąże się z agregacją chromoforów. Stąd w przekonaniu recenzenta wartością dodaną pracy byłoby zbadanie procesu agregacji zsyntezowanych barwników w roztworze.
- Str. 110 – czy podjęto próbę wyjaśnienia, dlaczego wstępna modyfikacja chitozanu 4-hydroksybenzaldehydem wpływa korzystnie na wprowadzenie barwników azobenzenowych do makrocząsteczki i właściwości otrzymanych polimerów?
- Chciałabym zapytać Doktorantkę, który z przebadanych polimerów fotochromowych jest najkorzystniejszy do zastosowania w optycznym zapisie informacji?

Autorka również nie ustrzegła się wielu błędów i niedokładności o charakterze redakcyjnym, np.: odwoływanie się w tekście rozprawy do niewłaściwie wskazanych rozdziałów i podrozdziałów, co utrudnia nieco czytanie pracy, rozpoczynanie zdania małą literą, itp. Jednak w żadnym stopniu uchybienia te nie obniżają wartości merytorycznej całej rozprawy.

Podsumowanie

Przestawiona rozprawa doktorska wnosi wiele istotnych wartości poznawczych do aktualnej wiedzy zarówno z (foto)chemii polimerów, jak i chemii materiałowej. Przeprowadzone badania dostarczyły wyników rozszerzających wiedzę o właściwości fizykochemiczne nowych homopolimerów, kopolimerów, hybrydowych materiałów siloksanowych oraz polimerów naturalnych zawierających barwniki azobenzenowe, a także o właściwości fotochromowe otrzymanych na ich bazie mikro- i nanoobjektów. Godny uwagi jest także aplikacyjny charakter pracy, ponieważ otrzymane fotochromowe materiały polimerowe mogą być wykorzystane do optycznego zapisu danych czy jako nośniki leków. Ogromny, dobrze udokumentowany i przedyskutowany materiał doświadczalny, a także różnorodność technik eksperymentalnych potwierdza, że mgr inż. Aleksandra Korbut umiejętnie posługuje się warsztatem badawczym niezbędnym do rozwiązywania złożonej problematyki z zakresu

chemii materiałów i może prowadzić samodzielnie badania naukowe. Świadczy o tym również fakt prezentowania wyników badań na wielu konferencjach naukowych, publikacje oraz uzyskane patenty.

Również z formalnego punktu widzenia ocena pracy jest pozytywna. Rozprawa jest dobrze zaplanowana, język poprawny, szata graficzna nie budzi zastrzeżeń. Wymienione w recenzji błędy i uchybienia nie umniejszają w sposób istotny jej wartości.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymogi „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. 2003, Nr 65, poz. 595) z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Korbut do dalszych etapów przewodu doktorskiego wnosząc jednocześnie o jej wyróżnienie.

Jedrejeńska Beata