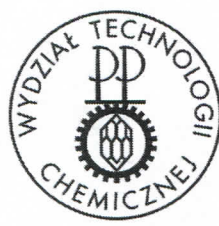
	<p>Prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska POLITECHNIKA POZNAŃSKA INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ Zakład Polimerów ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań tel. (61) 665-3637, fax (61) 665-3649 E-mail: Ewa.Andrzejewska@put.poznan.pl</p>	
---	--	---

Poznań, 9. 09. 2018

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Korbut

pt. „Zastosowanie polimerów naturalnych i syntetycznych do wytwarzania nanostruktur zawierających barwniki”

Tematyka wytwarzania nanostruktur jest obecnie niezwykle modna, a liczba poświęconych jej publikacji bardzo duża. Potencjalne zastosowania nanostruktur obejmują wiele nowoczesnych technologii, m. in. obrazowanie i terapie medyczne. W tym względzie praca przedstawiona mi praca doktorska wpisuje się w najnowsze trendy światowe. Łączy ona jednak ze sobą kilka zagadnień, a tytuł może nie w pełni oddaje jej zawartość. Tytułowe barwniki są szczególne, ponieważ są fotochromowymi układami zdolnymi do izomeryzacji *trans-cis*, co z miejsca ukierunkowuje ewentualne zastosowanie otrzymanych materiałów. Jednymi z najczęściej badanych są chromofory azoaromatyczne i właśnie takie zastosowano w recenzowanej pracy. Polimery zawierające pochodne azobenzenu są najbardziej obiecującymi kandydatami dla zastosowań jako media odwracalnego optycznego zapisu informacji, do zapisu hologramów czy jako materiały o właściwościach nieliniowo optycznych. Natomiast nano- i mikrostruktury zawierające układy fotochromowe, ze względu na zmianę właściwości pod wpływem światła, mogą ulegać fotoindukowanej deformacji, co sugeruje ich zastosowanie do konstrukcji sensorów, zaworów i fotoprzełączników. Tytułowe nanostruktury otrzymywane w ramach pracy obejmowały zarówno siatki dyfrakcyjne (czyli barwnik potrzebny był do wytworzenia struktury), jak i nano- i mikroobiekty, w których barwnik potrzebny był do zmiany kształtu pod wpływem światła. Uzyskane struktury nie zawsze jednak miały rozmiary nano-, ich wymiar dochodził nawet do kilku mikrometrów; może należało to uściślić w tytule?

Prowadzone badania rozpoczęto od syntezy barwników (wybór ich struktury wspierany był obliczeniami kwantowo-mechanicznymi), przystępując następnie do syntezy monomerów zawierających te barwniki, ich polimeryzacji i kopolimeryzacji z uzyskaniem polimerów o właściwościach fotochromowych; polimery o takich właściwościach otrzymano również w wyniku modyfikacji chitozanu wytworzonymi barwnikami. Odrębną grupę materiałów fotochromowych, z matrycą siloksanową, wytworzono metodą zol-żel. Dalszy etap pracy to charakterystyka spektralna tych materiałów, ze szczególnym naciskiem na efektywność fotoizomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego oraz możliwości modulacji współczynnika załamania światła. Po tej charakterystyce przystąpiono do zasadniczego celu – wytworzenia z otrzymanych materiałów nano- i mikrostruktur o charakterze sferycznym, włóknistym lub periodycznym. Wykorzystano szereg metod, jak metodę micelizacji, emulsyjną, technikę elektroprzędzenia i elektrorozpylania, ustalając parametry procesu; wykonano siatki dyfrakcyjne. W ostatnim etapie pracy scharakteryzowano otrzymane struktury oraz zbadano ich właściwości fotochromowe.

Rozprawa liczy 183 strony. Rozpoczyna ją *Wstęp teoretyczny* (łącznie 59 stron) poprzedzony *Wykazem skrótów* oraz *Wprowadzeniem* (1 strona) i *Streszczeniem* (3 strony). Niestety rozdziały te nie znalazły się w spisie treści, co jest mylące dla Czytelnika (pierwsze wrażenie: brak streszczenia?). Następnie przedstawiono *Cel i zakres pracy* (2 strony), który wyraźnie wyszczególnia, co i dlaczego w pracy wykonano i jest bardzo pomocny w jej dalszej percepcji. W kolejnym rozdziale *Materiały i metody* (27 stron) opisano część eksperymentalną pracy, aby następnie przejść do najważniejszej części pracy *Wyników badań i dyskusji* (76 stron). Pozostałe rozdziały to *Podsumowanie i wnioski* (3 strony), *Literatura* (185 pozycji) oraz *Dorobek naukowy* Kandydatki.

Wspomniany wyżej *Wstęp teoretyczny* zgodnie ze swoją rolą opisuje szeroki zakres zagadnień stanowiących podbudowę teoretyczną pracy. Przedstawiono w nim wiadomości dotyczące fotochromizmu, fotoizomeryzacji ugrupowania azobenzenowego oraz azobenzenowych materiałów fotochromowych, następnie scharakteryzowano nanostruktury polimerowe oraz metody ich otrzymywania, poświęcając na końcu nieco miejsca obliczeniom kwantowo-mechanicznym, które wykorzystano w pracy. Wstęp ten, oparty w znakomitej większości na zdecydowanie nowych pozycjach literaturowych (po 2000 i 2010 roku), świadczy o dobrym rozeznaniu Kandydatki w literaturze światowej dotyczącej przedmiotu.

Zaplanowany i wykonany zakres prac był olbrzymi. Prace w zasadzie zdominowane były przez syntezę badanych materiałów i ich charakterystykę, przez co siłą rzeczy udział badań dotyczących wytwarzania tytułowych nanostruktur wydaje się być mniejszy. Doktorantka najpierw zsyntezowała

4 nowe barwniki azobenzenowe (pochodne sulfamerazyny lub aldehydu salicylowego), które następnie poddawała dalszej reakcji otrzymując 4 monomery fotochromowe. W wyniku ich homopolimeryzacji oraz kopolimeryzacji (każdy z 4 różnymi komonomerami) uzyskała pierwszą grupę materiałów fotochromowych – tytułowych polimerów syntetycznych. Drugą grupę, polimerów naturalnych, stanowiły pochodne chitozanu. Kandydatka przeprowadziła najpierw jego modyfikację, a następnie połączyła chemicznie z barwnikami. Barwniki przyłączała również do chitozanu niemodyfikowanego. Wreszcie trzecią grupę materiałów, nazwaną przez Doktorantkę materiałami hybrydowymi, stanowiły układy barwnik/polisiloksan, otrzymywane metodą zol-żel. Budowa wszystkich wytworzonych związków i materiałów została potwierdzona spektralnie, a także określono ich właściwości fizyko-chemiczne. Następnie Doktorantka wykonała badania właściwości fotochromowych otrzymanych materiałów, włączając w to kinetykę procesu izomeryzacji *trans-cis* oraz relaksacji termicznej. Scharakteryzowała również wielkość modulacji współczynnika załamania światła. Po otrzymaniu i charakterystyce materiałów przystąpiła do wytwarzania z nich nanostruktur. Najpierw wytworzyła siatki dyfrakcyjne w cienkich warstwach polimeru, określając ich topografię, modulację i periodyczność. Następnie, stosując różne techniki, otrzymała mikro- i nanostruktury sferyczne oraz cząstki Janusa, a także określiła wpływ parametrów eksperymentu na wielkość i właściwości cząstek. Struktury włókniste otrzymała metodą elektroprzędzenia. Potwierdziła w ten sposób, iż otrzymane przez nią materiały nadają się do wytwarzania wzorów reliefowych oraz struktur włóknistych i sferycznych o rozmiarach nano- i mikro-. Na koniec Kandydatka przetestowała otrzymane struktury pod kątem ich właściwości fotochromowych, potwierdzając możliwość manipulowania ich kształtem w wyniku naświetlania, a także wykazując możliwość zapisu na nich siatek dyfrakcyjnych. Jest to bardzo pozytywny aspekt aplikacyjny pracy, a wytworzone nowe materiały mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w optycznym zapisie informacji czy otrzymywaniu sensorów. Uzyskane wyniki uważam więc za istotny wkład w badania nad tworzeniem mikro- i nanostruktur polimerowych reagujących na bodźce zewnętrzne.

W obowiązku recenzenta leży również ocena dorobku naukowego Doktoranta. Na dorobek ten składają się dwie publikacje w czasopismach o wysokim IF (3,485 i 2,183), artykuły w czasopismach lokalnych i wydawnictwach pokonferencyjnych oraz szereg wystąpień konferencyjnych. W ocenie dorobku należy podkreślić aktywność patentową Kandydatki; jest ona współautorem 5 patentów oraz 8 zgłoszeń patentowych, prawie w całości dotyczących polimerów fotochromowych. Mgr inż. Aleksandra Korbut uczestniczyła również w 5 projektach naukowych oraz zaliczyła zagraniczny staż naukowo-badawczy. Jest to działalność bardzo dobra jak na młodego naukowca, a dorobek patentowy potwierdza ważność aplikacyjną tematyki badań.

Nie mam uwag merytorycznych do pracy, a drobne wątpliwości przytoczę poniżej. Natomiast moim zdaniem brakuje wyraźnego wypunktowania elementu nowości naukowej. Kandydatka pisze, iż głównym celem pracy było wytworzenie stabilnych struktur o wymiarach mikro- i nanometrowych z polimerów naturalnych i syntetycznych, zawierających układy fotochromowe zdolne do fotoizomeryzacji *cis-trans*. Ponieważ stosowane metody są znane, należy domniemywać, że nowością są stosowane materiały polimerowe, co wydaje się potwierdzać wykaz patentów i zgłoszeń patentowych Kandydatki. Szkoda, że to jednak nie zostało jasno powiedziane, a otrzymane wyniki nie zostały porównane z opublikowanymi z literaturze dla podobnych układów (o ile istnieją).

Natomiast chciałabym podkreślić piękną edycję pracy, płynną i prawidłową polszczyznę, piękne, ilustrujące tekst rysunki. Oczywiście znalazły się w pracy drobne błędy interpunkcyjne czy edycyjne (np. zawsze, gdy zdanie zaczyna się od przyimka „w”, pisane jest z małej litery), nie wpływają one jednak na odbiór pracy.

Poniżej przytaczam drobne wątpliwości związane z tekstem oraz zauważone niedociągnięcia:

- Skrót akryloamidu powinien być AAm, a nie AA (skrót ten powszechnie stosowany jest dla oznaczenia kwasu akrylowego).
- Str. 67, podpunkt 7.2.2.1 – błąd w tytule, brak członu „2-hydroksy”.
- Czy preparatyki barwników i pozostałych związków były własnymi opracowaniami, czy w oparciu o literaturę? Brak odnośników.
- Szeregu związków nie oczyszczano, komentując to stwierdzeniem, iż tego nie wymagały. Na jakiej podstawie przyjęto takie założenie?
- Str. 73. W tabeli 7 podano warunki kopolimeryzacji. Jednak przedstawiony założony skład nie bardzo jest jasny. Jaki był stosunek molowy komonomerów?
- Str. 98. Wydajności kopolimerów nie wyniosły 100%. Oznacza to, że część komonomerów nie przereagowała. Czy wiadomo, który był mniej reaktywny i w jakim stopniu wbudował się do kopolimeru?
- Str. 111. Tabela 19. Nie bardzo jasna jest przedstawiona zmiana absorbancji. Powinna ona mieć znak „+” lub „-” w zależności, czy jej wartość rośnie, czy maleje.
- Str. 117. Brak odniesienia lit. do równania (3), jego opisu oraz sposobu wyznaczania parametrów.

- Str. 119. Podobnie równie (4). Nie wyjaśniono, dlaczego opisuje ono lepiej zachowania się materiałów hybrydowych niż równanie (3).
- Str. 122 i 124. Brak odnośników lit. do równań (5) i (6) oraz uzasadnienia, dlaczego właśnie te równania dobrze opisują przebieg eksperymentu.
- Str. 127. Brak odnośników do równań (7) i (8). Chyba niekonsekwencje w zapisie parametru delta (δ i Δ).
- Rys. 68 i następne. Praktycznie niewidoczne znaczniki skali.
- Str. 139. Nie wyjaśniono, dlaczego wielkość cząstek wpływa na maksimum absorpcji. Jakie zastosowanie mają cząstki Janusa?
- Str. 161. Mam wątpliwości co do definicji „powierzchni hydrofobowej”. Doktorantka powołuje się na publikację z 1998 roku, w której przyjęto, że powierzchnia taka występuje już, gdy kąt zwilżania wynosi $> 65^\circ$. Obecnie powszechnie uważa się, że powierzchnia jest hydrofobowa, gdy statyczny kąt zwilżania jest $> 90^\circ$, (np. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 686–688, *Wood and Fiber Science*, 2010, 42, 490-510).

Przedstawioną mi do oceny rozprawę oceniam wysoko. Chciałabym podkreślić wielkość włożonej pracy oraz fakt prowadzenia badań na wysokim światowym poziomie. Autorka wykazała się umiejętnością wykonywania syntez chemicznych, modelowania matematycznego, zastosowania różnych metod do wytwarzania mikro- i nanostruktur oraz ich charakterystyki. Jej wyniki zostały częściowo opublikowane w czasopismach światowych, a otrzymane nowe materiały są przedmiotem wielu patentów i zgłoszeń patentowych.

Podsumowując stwierdzam, że omawiana rozprawa spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku oraz ustawa z dnia 18 marca 2011 r). Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie rozprawy mgr inż. Aleksandry Korbut do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie doceniając bardzo wysoki poziom pracy oraz wartość uzyskanych wyników, wnioskuję o uznanie rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Korbut za wyróżniającą się.

Ewa Andrzejewska

Ewa Andrzejewska