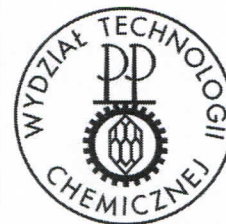


Prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska
POLITECHNIKA POZNAŃSKA
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Zakład Polimerów
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. (61) 665-3637, fax (61) 665-3649
E-mail: Ewa.Andrzejewska@put.poznan.pl



Poznań, 17. 02. 2018

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Legan

**pt. „Synteza i właściwości separacyjne i katalityczne hydrofilowych materiałów polimerowych
HIPE (High Internal Phase Emulsion)”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska poświęcona została otrzymaniu i charakterystyce nowych materiałów jonowymiennych, uzyskanych w postaci monolitów o wysokim stopniu porowatości (sięgającej nawet 90%), zdolnych do separacji anionów nieorganicznych i organicznych w środowisku wodnym, wykazujących aktywność katalityczną oraz zdolnych do immobilizacji protein.

Tytułowe HIPE są emulsjami typu woda/olej (i na odwrót), a także olej/woda/olej czy woda/olej/woda, z wysoką zawartością fazy rozproszonej (>70%). Zastosowanie jako fazy rozpraszającej monomeru, a następnie jego polimeryzacja i usunięcie fazy rozproszonej prowadzi do utworzenia materiału (poliHIPE) posiadającego silnie porowatą strukturę o otwartych komórkach, małej gęstości i dużej powierzchni (powyżej 1200 m²/g). Jedną z zalet tych materiałów jest to, iż proces ich otrzymywania jest metodą bardzo przyjazną dla środowiska, ponieważ wykorzystuje wodę zamiast rozpuszczalników organicznych. Proponuje się zastosowanie funkcjonalizowanych poliHIPE m. in. w chromatografii, katalizie i biokatalizie, czy jako rusztowania dla medycyny regeneracyjnej.

Niezwykle atrakcyjną tematykę badania takich materiałów podjęła w prezentowanej pracy mgr inż. Magdalena Legan. Celem pracy było synteza hydrofilowych anionitów o budowie poli(HIPE) przy wykorzystaniu różnych rodzajów substratów: (i) w wyniku kopolimeryzacji diwinylobenzenu (DVB) z chlorkiem winylobenzylu (VBC) oraz następnej modyfikacji produktu alkiloimidazolami, (ii) w wyniku polimeryzacji soli diimidazoliowej, (iii) w wyniku kopolimeryzacji akrylanów z

metakrylanem glicydyłu oraz modyfikacji produktu aminą. W zależności od budowy, otrzymane poli(HIPE) poddano badaniom właściwości sorpcyjnych anionów organicznych i nieorganicznych, zbadano właściwości katalityczne w reakcji alkilowania i cykloalkilowania oraz określono zdolność do separacji związków bioaktywnych.

Rozprawa liczy 180 stron i została podzielona na następujące części: *Streszczenie* (niewymienione w spisie treści, 3 strony), *Przegląd literatury* (50 stron), *Cel pracy* (1 strona), *Część eksperymentalną* (16 stron), *Omówienie wyników* (74 strony), *Dyskusję wyników* (6 stron), *Podsumowanie i wnioski* (5 stron), *Literaturę* (153 pozycje, z reguły nowe, w większości powyżej 2000 roku) oraz *Załączniki* (widma).

W *Przeglądzie literatury* Autorka omówiła materiały poli(HIPE) (zarówno ich syntezę, jak i funkcjonalizację i zastosowanie), emulsje (wraz z tworzeniem HIPE), wymianę jonową oraz katalizę przeniesienia między fazowego. Przegląd zakończyła podsumowaniem, w którym wskazała uzasadnienie podjęcia tematu; stwierdza w nim m. in., że nowością pracy jest zaprojektowanie anionitów o strukturze polimeru poli(HIPE) posiadających ugrupowania imidazoliowe. Szkoda, że ten element nowości naukowej nie został wyraźniej podkreślony.

W *Celu pracy* (synteza hydrofilowego anionitu o strukturze poli(HIPE)) przedstawiono również zakres przeprowadzonych prac (dlaczego w czasie przyszłym?).

Część eksperymentalna zawiera dokładny opis prowadzenia eksperymentów (syntez, oznaczeń, funkcjonalizacji, immobilizacji protein, itd.).

W *Omówieniu wyników* przedstawiono wyniki badań. Zakres prowadzonych prac był bardzo szeroki, co zaowocowało wielką liczbą uzyskanych wyników oraz wymagało dużego nakładu pracy, wielu uciążliwych badań oraz sporej wiedzy w zaplanowaniu eksperymentu i interpretacji uzyskanych rezultatów, jak również umiejętności eksperymentatorskich. Najpierw Doktorantka przedstawiła wyniki badań poli(HIPE) na bazie kopolimeru DVB/VBC, charakteryzując ich morfologię, a następnie właściwości sorpcyjne oraz kinetykę sorpcji anionów nieorganicznych i organicznych kopolimeru zmodyfikowanego alkiloimidazolami. Określiła selektywność kopolimerów wobec anionów oraz izotermy sorpcji wg różnych modeli uzyskując szeregi powinowactwa anionów względem badanych żywic. W dalszej części pracy mgr inż. Magdalena Legan przeszła do omówienia materiałów poli(HIPE) otrzymanych w wyniku polimeryzacji soli diimidazoliowych. Wytworzenie ich z zupełnie nowego rodzaju monomeru wymagało znalezienia odpowiednich warunków polimeryzacji, co związane było ze szczegółowym zbadaniem wpływu różnych parametrów prowadzenia procesu (temperatury, emulgatorów, rozpuszczalników,

zawartości składników, itd.). Autorka scharakteryzowała morfologię produktu oraz przeprowadziła badania właściwości sorpcyjnych (uwzględniając wpływ pH) oraz zdolności do regenerowania żywicy. Jak w poprzednim przypadku określiła selektywność właściwości jonowymiennych dla jonów organicznych i nieorganicznych. Prowadzone badania objęły również sprawdzenie właściwości katalitycznych żywic funkcjonalizowanych alkilimidazolami i otrzymanych przez polimeryzację soli imidazoliowej, na przykładzie reakcji alkilowania i cykloalkilowania acetylooctanu etylu, biorąc pod uwagę rodzaj anionu oraz rozpuszczalnika organicznego. Kolejnym bardzo ciekawym etapem badań były próby zastosowania poli(HIPE) do immobilizacji proteiny A. W tym celu Doktorantka wytworzyła następny materiał na bazie akrylanów, zawierający zdolne do reakcji z białkiem grupy oksiranowe, stosując jako jeden z monomerów metakrylan glicydylu. Prace prowadzono w aspekcie możliwości bioseparacji przez immobilizowane białko immunoglobuliny G (IgG). Doktorantka scharakteryzowała morfologię produktu i obecność grup funkcyjnych na powierzchni. Kolejnym podejściem do separacji immunoglobuliny G była synteza nanocząstek polimerowych z nadrukiem molekularnym tej immunoglobuliny i kowalencyjne unieruchomienie nanocząstek na powierzchni poli(HIPE). W tym celu otrzymano poli(HIPE) na bazie kopolimeru DVB/VBC i sfunkcjonalizowano go aminami. Nanocząstki z nadrukiem molekularnym otrzymano na bazie hydrofilowych monomerów akrylowych i połączono z matrycą poli(HIPE) reakcją z aldehydem glutarowym. Tak uzyskany materiał poddano badaniom właściwości sorpcyjnych względem IgG w warunkach dynamicznych. W kolejnym rozdziale pracy, *Dyskusji wyników*, krótko przedyskutowano najważniejsze wyniki odnosząc je do doniesień literaturowych. Rozdział *Podsumowanie i wnioski* stanowi rozszerzone streszczenie pracy, uogólnia wyniki wskazując na udaną realizację celu pracy oraz wypunktowuje istotne obserwacje.

Warto więc podkreślić najważniejsze osiągnięcia pracy. Wytworzone nowe polimery typu poli(HIPE) posiadały znaczne stężenie centrów aktywnych, w szczególności w przypadku polimeru ze strukturą soli diimidazoliowej oraz wykazywały lepsze zdolności separacyjne wobec anionów organicznych i nieorganicznych w porównaniu do klasycznych żywic jonowymiennych. Cechowały się ponadto bardzo dobrymi właściwościami katalitycznymi. Z sukcesem zaprojektowano i zsyntezowano poli(HIPE) wykazujący zdolność do separacji związków biologicznych, przy zastosowaniu dwóch różnych koncepcji budowy materiału. Uzyskane wyniki uważam za istotny wkład w badania nad nowymi funkcjonalizowanymi materiałami typu poli(HIPE). Należy przy tym jeszcze raz podkreślić ogrom włożonej pracy oraz wielką liczbę wyników, które następnie wymagały odpowiedniej interpretacji.

Recenzja rozprawy doktorskiej dotyczy również dorobku naukowego Kandydatki. Dorobek naukowy mgr inż. Magdaleny Legan dostarczony został oddzielnie w formie elektronicznej.

Obejmuje on dwie publikacje w czasopismach z IF (*Separation Science and Technology*, 2017, IF=1,106; *Journal of Polymer Research*, 2013, IF=1,615), z czego jedna (ta pierwsza) jest związana bezpośrednio z tematyką pracy. Ponadto w dorobku Doktorantki znajduje się zgłoszenie patentowe dotyczące materiałów uzyskanych w ramach rozprawy, jedna publikacja w materiałach konferencyjnych i dwa wygłoszone referaty. Warte podkreślenia jest odbycie dwóch staży naukowych (2 i 3 miesiące), podczas których Doktorantka pracowała nad syntezą poli(HIPE) i immobilizacją na nich protein.

Niewątpliwe osiągnięcia naukowe pracy przesłania nieco jej edycja. W tekście pojawia się bardzo wiele uchybień językowych, stylistycznych, gramatycznych, interpunkcyjnych, wieloznaczności nazw, złych opisów, co czasem prowadzi do wątpliwości merytorycznych. W wielu miejscach tekst pisany jest nieprawidłową polszczyzną związaną z tłumaczeniem z angielskiego; niektóre fragmenty nie zawsze są zrozumiałe, są błędy cytowań. Odnosi się wrażenie, jakby Autorce zabrakło czasu na dokładne przeczytanie i poprawienie tego, co napisała. Wszystko to bardzo utrudnia percepcję pracy i w dużym stopniu przysłania jej pozytywny przekaz naukowy. Natomiast mogę z przyjemnością mogę pochwalić starannie wykonane, ładne rysunki i ilustracje.

Niektóre ze wspomnianych wyżej niedociągnięć przytaczam poniżej:

str. 15, 108 i 143. Błędne wyrażenia typu: „najbardziej optymalne” „bazujących na bazie”, „Zawiera...zawartość”

22. Tytuł podrozdziału „Polimeryzacja hydrofilowych poli(HIPE)”: chyba chodzi o „Otrzymywanie hydrofilowych poli(HIPE)”.

28. „vide supra” nie oznacza „kontrolowanej koalescencji”.

29. W cytowaniu literatury czasem podano nazwisko w sposób „niepasujący” do reszty, np. „ze skażonej wody Pulko [20]”. Podobnie jest w innych miejscach.

33. Niezrozumiały fragment: „Ponieważ system emulsji ogrzewa się do osiągnięcia temperatury...w wyniku dużej separacji faz”.

42. Zdanie nie ma sensu: „Biorąc pod uwagę wiązania wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi....są odpowiedzialne za rozdzielenie fenoli”.

Brak odnośnika do pracy Qiu w zdaniu „...co zostało opisane przez Qiu...”, a odnośniki podane w następnym zdaniu odnoszą do prac również innych autorów.

44. W równaniu (2) powinien być znak równowagi, a jest równości.

46. Brak odnośnika do zdania na końcu strony. W wielu innych miejscach cz. lit. również przydałyby się odnośniki (np. 47 –Qiu).

61. Nieprawidłowe nazwy reagentów:

- trimetylopropan triakrylanu TMPTA – triakrylan trimetylopropanu

- nazwa fotoinicjatora: przypuszczam, że chodzi o mieszaninę tlenku difenyl(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny (popularnego TPO) z 2-hydroxy-2-metylopropiofenonem

65. W równaniu (11) R_L nie może być równe 0, może jedynie dążyć do zera.

Nieprawidłowy odnośnik [104].

68. Jak jest temperatura topnienia dichlorku di(winyloimidazoliowego)?

Co to jest AAPH? Dlaczego dichlorek di(winyloimidazoliowy) nazywany jest środkiem sieciującym, a nie po prostu monomerem?

72. Synteza metodą fotopolimeryzacji. Brakuje informacji, jaką lampę (dł. fali) i natężenie światła stosowano (bo jaki fotoinicjator zastosowano, to tylko specjalista jest w stanie się zorientować).

Czy dodawano metakrylan poli(glikolu etylenowego), czy jego eter metylowy (por. spis odczynników)?

Jaki to był w końcu polimer: poli(HIPE) GMA/PEG, poli(HIPE) GMA/PEG/MA czy poli(HIPE) GMA?

73. Rozdział 3.10.1. Co funkcjonalizowano: poli(HIPE) VCB/DVB czy poli(HIPE) GMA?

75. Co to jest inicjator APS i TEMED? W jakiej temperaturze prowadzono reakcję?

Czy tok postępowania oraz składy reagentów przytoczone w części eksperymentalnej zostały wypracowane przez autorkę, czy na podstawie literatury? Brak odnośników.

76. Co to jest poli(HIPE) GA?

117. Izotermy sorpcji na wykresie 35, 36 oraz 41 (str.123) są nie dla poli(HIPE)M, tylko poli(HIPE)ViM.

123. Wykres 40 i 41. Dlaczego nazwy anionów są w języku angielskim?

Wartości R_L w tabeli 21 nie są w zakresie 0-1 tylko <1 . R_L nie może być równe 0.

124. Tytuł podrozdziału: „Wpływ pH roztworu na sorpcję anionów anionowych”. Co to są „aniony anionowe”?

129. „W tabeli 23 przedstawiono...” nie w 23 tylko w 22. Co to jest W^a i W^b ? Ich budowa?

131. „gdzie C_t i C_t oznaczają...” powinno być C_k i C_t .

135. Tabela 26. „Reakcja cykloalkilowania ... za pomocą różnych postaci katalizatora”. Czyba w obecności katalizatora? Albo „katalizatora w różnych postaciach”?

137. Tytuł podrozdziału: „Podsumowanie własności katalitycznych dla poli(HIPE)M i poli(HIPE)ViM”. Nieprawidłowe sformułowanie. Powinno być np. „Podsumowanie wyników badań własności katalitycznych poli(HIPE)M i poli(HIPE)ViM”

138. Podpis pod rys. 54. Rysunek nie przedstawia schematu przygotowania polimeru, tylko jego działanie. Czyba powinno być poli(HIPE)GMA/PEGMA?

Jeżeli wziąć pod uwagę opis syntezy tego polimeru (str. 72), to budowa przedstawiona na rys. 54 (oraz 41 str. 73) jest nieprawidłowa. W kopolimerze nie mogły zostać na zewnątrz nieprzereagowane grupy metakrylowe, które musiały ulec polimeryzacji, tylko hydroksylowe (jeżeli to był monometakrylan) lub metoksyłowe (jeżeli to był eter metylowy monometakrylanu). Jakże to mogły być grupy nie wiadomo, ponieważ naprawdę trudno się zorientować, jaki związek został użyty w syntezie. Stosowano określenia:

- metakrylan metoksy poli(glikolu etylenowego) (w spisie odczynników; raczej metakrylan metoksyłowanego poli(glikolu etylenowego)),
- metakrylan poli(glikolu etylenowego) (str. 72, sugeruje to monometakrylan z grupą OH),

Czym się różnią polimery o zapisach: poli(HIPE)GMA, poli(HIPE)GMA/PEG, poli(HIPE)GMA/PEG/MA i poli(HIPE)GMA/PEGMA?

139. Kwas 2-etyloheksanowy nie jest monomerem i nie polimeryzuje. Jaka więc była jego rola?

Co to jest czynnik hydrofilujący?

140. Tabela 28. Co oznacza skrót PEG? W całej literaturze światowej oznacza on poli(glikol etylenowy); z podanej preparatyki nie wynika, że go stosowano. Czy chodzi o monometakrylan poli(glikolu etylenowego) – PEGMMA?

145. Wykresy 53 i 54. Brak wartości na osiach x i y. Niezrozumiałe oznaczenia.

146. Dlaczego w tabeli 30 są nazwy po angielsku? Też na rys. 57.

147 i rys. 58b. Wielkość nanocząstek mieściła się w zakresie ok. 50 – 300 nm, a najwięcej było tych o średnicy 116 nm, a nie, że wielkość cząstek wynosiła 116 nm.

150. Na stronie 150 pojawia się kolejny wykres, ale znów o numerze 53. Również brakują na nim wartości na osiach x i y.

152. Tabela 31 – brak podania odnośników lit.

Podsumowując stwierdzam, że pod względem wartości naukowej uzyskanych wyników przedstawiona mi do recenzji 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. Magdaleny Legan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ewa Andrzejewska

Ewa Andrzejewska