



UNIwersytet  
OPolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole  
tel. 077 452 71 00  
fax 077 452 71 01  
chemia@uni.opole.pl  
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek  
e-mail: [Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl](mailto:Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl)

Opole, 2018-04-30

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Pani mgr inż. Małgorzaty Kujawskiej**

zatytułowanej

### ***„Synteza, charakterystyka i zastosowanie materiałów polimerowych wytworzonych na bazie matryc krzemionkowych”***

Przedmiotem ocenianej rozprawy doktorskiej są zagadnienia związane z opracowaniem metod syntezy nowych polimerów z odciskiem molekularnym wykorzystujących materiały krzemionkowe zawierające immobilizowane na powierzchni grupy funkcyjne, przydatnych jako selektywne adsorbenty w ekstrakcji do fazy stałej lub w chromatografii.

We wszystkich elementach środowiska (w wodach, glebie, powietrzu, żywności, tkankach organizmów żywych) wykrywana jest cała gama różnorodnych związków chemicznych. Związane jest to przede wszystkim z postępem gospodarczym, rozwojem przemysłu i rolnictwa, a także stosowaniem coraz to większej ilości różnorodnych leków i pestycydów. Obecność tych substancji może negatywnie wpływać na rozwój i funkcjonowanie wielu organizmów. Dlatego też niezbędny jest stały monitoring stanu środowiska oraz wykrywanie, identyfikacja i oznaczanie wielu różnorodnych analitów występujących w nim na poziomie śladów. Ze względu na niewielkie stężenie badanych analitów w próbkach środowiskowych i złożoność matrycy często niemożliwe jest bezpośrednie oznaczanie tych związków. Dlatego też wymagane jest wprowadzenie do procedury analitycznej dodatkowego etapu przygotowania próbki często czasochłonnego i decydującego o wiarygodności otrzymanych wyników. Pomimo wielu dostępnych metod izolacji i wzbogacania śladowych ilości analitów, wciąż poszukuje się nowych, efektywniejszych technik umożliwiających wydzielenie śladowych ilości związków z próbek o skomplikowanym składzie matrycy, jakimi są próbki środowiskowe, czy żywności. Spośród wielu technik stosowanych na etapie przygotowania próbki najliczniejszą grupę stanowią techniki ekstrakcyjne, a szczególnym zainteresowaniem cieszą się bezrozpuszczalnikowe

techniki przygotowania próbki do analizy, do których zliczana jest ekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPE) z wykorzystaniem różnych materiałów sorpcyjnych. Standardowo w technice SPE stosuje się różnego typu komercyjnie dostępne materiały sorpcyjne, takie jak żywice jonowymienne, węgiel aktywny, żel krzemionkowy, tlenek glinu czy sorbenty polimerowe. Pomimo wielu dostępnych komercyjnie sorbentów nie zawsze możliwe jest selektywne wydzielanie i wzbogacanie określonych związków. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych, efektywnych a przede wszystkim selektywnych materiałów sorpcyjnych przydatnych do wydzielania i wzbogacania analizowanych związków. Taką alternatywą mogą być polimery z odwzorowanymi cząsteczkami (molecularly imprinted polymers, MIP) coraz powszechniej stosowane w analizie śladowych ilości związków organicznych. Sorbenty te posiadają bowiem w swojej strukturze miejsca dostosowane do rozmiaru, kształtu i grup funkcyjnych występujących w cząsteczce analitu, co umożliwia jego selektywną sorpcję. Wymaga to jednak otrzymania specyficznych, indywidualnych sorbentów dla określonego związku lub grupy związków.

Profesor Andrzej W. Trochimczuk z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej od lat z sukcesem zajmuje się badaniami nad syntezą i modyfikacją polimerów do specjalnych zastosowań, takich jak sorbenty, selektywne żywice chelatujące, czy nośniki substancji biologicznie aktywnych oraz możliwością ich wykorzystania w procesach separacyjnych. Co ważne zakres prac obejmuje szerokie spektrum problemów począwszy od opracowania metod syntezy specyficznych sorbentów, badań ich właściwości fizykochemicznych, poprzez badania mechanizmów separacji, do zastosowania otrzymanych polimerów w procesach rozdziału i selektywnego wydzielania wybranych substancji z próbek o skomplikowanym składzie.

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Kujawskiej, wykonana pod Jego kierunkiem, mieści się w tym zakresie i dotyczy syntezy, badania parametrów fizykochemicznych nowych sorbentów polimerowych z odciskiem molekularnym, zbadania ich właściwości sorpcyjnych i zastosowania otrzymanych materiałów do selektywnego pochłaniania (wydzielania) wybranych substancji z próbek rzeczywistych. W syntezie sorbentów Autorka wykorzystwała dwie niezależne metody, polimeryzację w obecności strukturyzowanej krzemionki jako stałego szablonu w celu otrzymania sorbentów do wydzielania neonikodynoidów i  $\beta$ -blokerów oraz polimeryzację emulsyjną Pickeringa z koloidalną nanokrzemionką jako stabilizatora emulsji do wydzielania S-naproksenu.

Rozprawa mgr inż. Małgorzaty Kujawskiej napisana została w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy cechujące bardzo dobrze przygotowaną i napisaną rozprawę doktorską. Przedstawiona do oceny praca składa się ze streszczenia, wykazu skrótów, obszernego i szczegółowego przeglądu literatury (231 cytowane pozycje literaturowe), który kończy krótkie podsumowanie i określenie szczegółowego celu pracy, przedstawienia stosowanych materiałów i metod badawczych, omówienia uzyskanych wyników oraz wynikające z nich wnioski. Załączone są również, spis cytowanej literatury, dorobek naukowy Autorki oraz spisy tabel i rysunków.

Pierwsza część przeglądu literatury przedmiotu zawiera informacje na temat projektowania struktury porowatej materiałów polimerowych z uwzględnieniem materiałów krzemionkowych wykorzystywanych jako stałe matryce do wytworzenia porowatego polimeru, po czym Autorka omawia sposoby otrzymywania selektywnych adsorbentów, a następnie szczegółowo omawia polimery z odciskiem molekularnym. Oprócz ogólnej charakterystyki tego typu adsorbentów prezentuje możliwości zastosowania technik obliczeniowych w doborze monomerów oraz techniki syntezy tego typu polimerów uwzględniając polimeryzację blokową, suspensyjną, emulsyjną i strąceniową. Analizuje również zalety otrzymywania MIPów z wykorzystaniem stałego szablonu krzemionkowego z immobilizowanym szablonem jako środka porotwórczego oraz polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa. Tę część kończy syntetyczne podsumowanie będące logicznym uzasadnieniem określonego po nim celu pracy. Treści zawarte w tej części rozprawy podane są we właściwych proporcjach i są zgodne z zakresem podjętych badań. Zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim ta część pracy świadczy o trafnym doborze treści i nie budzi większych zastrzeżeń. Część literaturowa poparta jest wieloma aktualnymi i dobrze dobranymi cytacjami z literatury. Mam tutaj tylko jedną uwagę, pytanie:

- dlaczego w tej części nie wspomniano, nie mówiąc o krótkim omówieniu, technik syntezy MIPów na nośnikach, np. na zmodyfikowanej krzemionce przydatnych jako wypełnienia kolumn chromatograficznych, czy też na nośnikach magnetycznych?

Część pracy zatytułowaną „Materiały i metody” mgr inż. M. Kujawska rozpoczyna od przedstawienia sposobów przygotowania szablonów krzemionkowych, po czym omawia techniki przygotowania materiałów polimerowych, metody ich charakterystyki, czyli badania struktury porowatej, określenia zawartości grup kwasowych, chłonności i ATR-FT-IR. Następnie szczegółowo omawia przeprowadzone badania sorpcyjne, w tym izotermy i

kinetykę sorpcji, sorpcję dynamiczną i konkurencyjną oraz wpływ pH i etanolu w mieszaninie sorpcyjnej na efektywność sorpcji.

Omawianie wyników, Doktorantka rozpoczęła od przedstawienia rezultatów badań dotyczących otrzymywania polimerów blokowych z odciskiem molekularnym dla związków z grupy  $\beta$ -blokerów. W pierwszej kolejności przygotowała i scharakteryzowała wybrane trzy różniące się strukturą porowatą strukturyzowane krzemionki, otrzymana samodzielnie krzemionkę określoną symbolem SBA-15 oraz dwie komercyjnie dostępne MCM-41 i MSU-F). Materiały te po zaktywowaniu i modyfikacji za pomocą 3-glicydoksypropylotrimetoksylanu, a następnie wybranymi aminami (izopropylami, amoniakiem i metoprololem) zastosowała jako szablony w syntezie MIPów. Na podstawie sorpcji i desorpcji azotu wyznaczyła powierzchnię właściwą, objętość i średni rozmiar porów. Natomiast wykorzystując badania dyfrakcyjne określiła uporządkowanie struktury otrzymanych materiałów. Zaobserwowała, że krzemionki te zarówno przed, jak i po modyfikacji charakteryzowały się wąskim rozkładem wielkości porów natomiast niestrukturyzowana krzemionka szerokim rozkładem porów, bez widocznego uporządkowania. Skonstatowała zatem, że przeprowadzone modyfikacje nie wpłynęły na uporządkowanie struktury, a jedynie spowodowały zmniejszenie powierzchni właściwej krzemionki.

Następnie, przystąpiła do syntezy polimerów z odciskiem molekularnym techniką polimeryzacji w bloku. Na wstępie dokonała wyboru monomerów, funkcyjnego i sieciującego wykorzystując do tego celu modelowanie molekularne. Na tej podstawie wybrała kwas metakrylowy i dimetakrylan glikolu etylenowego jako komonomery użyteczne w syntezie MIPów selektywnych względem  $\beta$ -blokerów. Po wyborze monomerów przystąpiła do optymalizacji procesu syntezy polimeru ze względu na typ modyfikacji, zawartość i rodzaj krzemionki. Po wytrawieniu matrycy krzemionkowej scharakteryzowała strukturę porowatą otrzymanych polimerów wyznaczając, z wykorzystaniem adsorpcji azotu, powierzchnię właściwą, powierzchnię mikroporów oraz objętość i średni rozmiar porów. Wykonała również kompleksowe badania sorpcji, czyli zbadała kinetykę sorpcji, wyznaczyła izotermy sorpcji, określiła wpływ pH na sorpcję metoprololu, określiła selektywność przeprowadzając sorpcję konkurencyjną farmaceutyków, a dla określenia właściwości otrzymanych materiałów w warunkach dynamicznych zbadała sorpcję dynamiczną. Wreszcie sprawdziła przydatność tak przygotowanego materiału jako adsorbenta w ekstrakcji do fazy stałej  $\beta$ -blokerów. Na podstawie porównania wyników sorpcji konkurencyjnej dla NIPu i MIPu wyznaczyła

współczynnik odcisku molekularnego, który wynosił  $IF=3,4$ . Stwierdziła, że optymalna zawartość krzemionki w mieszaninie polimeryzacyjnej wynosi 17%, a ze względu na obecność centrów aktywnych, łatwą i wydajną desorpcję i dobrą selektywność, otrzymany polimer może być wykorzystany jako selektywny adsorbent w ekstrakcji do fazy stałej. Wykazała, że adsorpcja substancji ekstrahowanej jest procesem szybkim, a badane układy sorpcyjne dobrze opisuje model Langmuira, co potwierdza homogeniczność centrów aktywnych oraz specyficzny charakter oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbentem.

Następnie wykorzystując jako matrycę modyfikowaną krzemionkę MSU-F, a jako komonomery kwas metakrylowy i glikol etylenowy otrzymała techniką blokową polimery ukierunkowane na wiązanie pestycydów z grupy neonikotynoidów. Podobnie jak w poprzednim przypadku przeprowadziła pełną charakterystykę zsyntezowanych polimerów. Wykazała, że otrzymany polimer jest selektywny dla imidakloprydu względem klotianidyny, oraz tiametoksamu względem metamitronu. Z tego powodu otrzymany selektywny polimer z sukcesem zastosowała jako wypełnienie kolumny chromatograficznej do analizy imidakloprydu w ekstrakcie z rzepaku. Stwierdziła jednak, że nieregularny kształt ziaren otrzymanych po rozdrobnieniu polimeru otrzymanego w syntezie w bloku jest niekorzystny i powoduje tak zwane ogonowanie sygnałów chromatograficznych.

Nie mogę się jednak zgodzić ze stwierdzeniem, że „...ogonowanie sygnałów dość powszechnie występuje w przypadku wykorzystania MIPów jako wypełnień chromatograficznych.” (str. 137). Dotyczy to bowiem tylko MIPów otrzymywanych techniką blokową. Otrzymuje się wtedy stosunkowo duże (do 300  $\mu\text{m}$ ) cząstki o nieregularnych kształtach, a z literatury wiadomo że jako takie wypełnienia stosowane są materiały o niewielkich średnicach i regularnych sferycznych ziarnach, otrzymywane innymi technikami.

Zresztą w celu wyeliminowania tej niedogodności Pani mgr inż. M. Kujawska zdecydowała się wykorzystać polimeryzację emulsyjną Pickeringa do otrzymania polimeru z odciskiem molekularnym. Tą metodą otrzymała polimer selektywny względem S-naproksenu. Przeprowadziła optymalizację procesu syntezy, dobrała monomer funkcyjny i sieciujący, typ i ilość porogenu oraz rodzaj stosowanego surfaktanta jako stabilizatora emulsji. Scharakteryzowała otrzymane polimery, a w celu oceny zdolności do selektywnej sorpcji S-naproksenu przeprowadziła badania sorpcyjne. Otrzymała sferyczne polimery o wymiarach rzędu 20  $\mu\text{m}$ . Wykazała, że z przebadanych kilku monomerów najlepszymi okazały się winylopirydyna i EDGMA jak monomer sieciujący, a toluen jako środek porotwórczy.

Stwierdziła również, że wpływ na proces wdrukowania molekularnego, a tym samym na sorpcję znaczący wpływ ma również zastosowany surfaktant.

Dlaczego zatem Autorka nie zastosowała tych materiałów jako wypełnień do kolumn chromatograficznych, a tylko stwierdziła, że są odpowiednie do zastosowania jako wypełnienie SPE?

Na podkreślenie zasługuje fakt, że przedstawiony w recenzowanej pracy materiał jest bardzo obszerny i różnorodny, a każda część omówienia wyników kończy się krótkim podsumowaniem. Po omówieniu i dyskusji otrzymanych wyników następuje rozdział „Wnioski” w którym Autorka przedstawiła wnioski ogólne bardzo dobrze uzasadnione przedstawionymi wynikami badań.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki należy uznać:

- wykazanie, że zastosowanie modyfikowanej krzemionki jako matrycy pozwala na otrzymanie polimerów o jednorodnych porach i uporządkowanej strukturze oraz powstanie odcisku molekularnego z homogenicznymi centrami aktywnymi;
- zastosowanie modelowania molekularnego jako efektywnej metody wyboru odpowiednich monomerów do syntezy polimerów z odciskiem molekularnym;
- wyznaczenie, na podstawie systematycznych badań właściwości fizykochemicznych oraz analiz spektroskopowych, morfologii powierzchni, rozkładu wielkości porów i powierzchni właściwej otrzymanych sorbentów oraz ich właściwości sorpcyjnych i selektywności;
- wykazanie, że zsyntezowane sorbenty wykazują dobrą selektywność wybranych i odwzorowanych substancji względem innych związków obecnych w roztworze, w związku z czym mogą być stosowane jako wypełnienia do kolumn chromatograficznych i w ekstrakcji do fazy stałej;
- wykazanie, że zastosowanie materiałów krzemionkowych w syntezie sorbentów z odciskiem molekularnym może być użyteczną techniką do otrzymywania różnych selektywnych sorbentów;
- wykazanie znaczącego wpływu surfaktantów na proces wdrukowania molekularnego w syntezie sorbentów metodą emulsyjną.

Na uwagę zasługuje fakt, iż rozprawa jest bardzo dobrze napisana. Nieliczne, drobne błędy redakcyjne i niefortunne sformułowania, dostrzeżone przez recenzenta, są przedstawione poniżej:

str. 11 „... *własności materiału...*” powinno być „właściwości”

str. 34 „...zastosowanie w większości potencjalnych zastosowań...”?

str. 52 „...brak był...” powinno być „było”

str. 77 „Następnie roztwór został przepompowany przez kolumnę.” Jaki roztwór?

str. 86 „...przy pomocy....” powinno być „...za pomocą...”

Ponadto na niektórych rysunkach i w niektórych tabelach nie podano dokładności pomiarów (np. Rysunek 38, 39, 45 czy Tabela 18). Czy wynika to z faktu, że pomiary wykonano tylko w jednym powtórzeniu?

Podsumowując należy podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr inż. Małgorzata Kujawska wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań nad syntezą, określaniem właściwości fizykochemicznych i selektywności sorbentów z odwzorowaniem cząsteczek związków organicznych przydatnych do separacji oraz oznaczania śladowych ilości wybranych pestycydów i leków. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr inż. Małgorzaty Kujawskiej **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę fakt, że jest to praca nowatorska, dojrzała, będąca dorobkiem przemysłu i systematycznych badań wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Kujawskiej. Autorka wykazała bowiem, że zastosowanie modyfikowanych matryc krzemionkowych, odpowiednich monomerów funkcyjnych i sieciujących oraz porogów pozwala na otrzymanie efektywnych sorbentów z odwzorowaniem wybranych pestycydów i leków zdolnych do selektywnego wydzielania i wzbogacania tych związków metodą SPE, co umożliwia opracowanie efektywnej metody ich oznaczania w niskich stężeniach. Ponadto wykazała skuteczność zastosowania otrzymanych sorbentów jako wypełnienia w kolumnie chromatograficznej, z wykorzystaniem której możliwe było oznaczanie imidakloprydu w ekstrakcie z rzepaku. Na podkreślenie zasługuje również fakt znaczącego dorobku naukowego Doktorantki (7 publikacji z tzw. listy filadelfijskiej i 12 prac w materiałach konferencyjnych), realizacja 6 projektów badawczych oraz odbycie kilku staży naukowych.

*T. Winiarski*