

Prof. dr hab. Ewa Bulska
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Pawcenis
„Developing a method of molar mass distribution determination of
fibroin and cellulose using size exclusion chromatography”

Praca doktorska mgr Dominiki Pawcenis p.t. „Developing a method of molar mass distribution determination of fibroin and cellulose using size exclusion chromatography” wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr hab. Joanny Łojewskiej.

Tematyka pracy obejmuje zagadnienia związane z opracowaniem skutecznej procedury analitycznej umożliwiającej wyznaczenie mas cząsteczkowych polimerów pochodzenia naturalnego. Opisane w pracy badania dotyczą zarówno procedury przeprowadzenia włókien naturalnych do roztworu, tak aby zachować ich oryginalną strukturę, jak również optymalizacji procesu rozdzielania chromatograficznego ze względu na masę cząsteczkową obecnych w roztworze polimerów. Ważnym aspektem opisanych badań jest ich ukierunkowanie na obiekty zabytkowe, co może być wykorzystane do oceny różnych parametrów tkanin, na przykład związanych z procesami starzenia.

Rozprawa doktorska przygotowana została w języku angielskim i zawiera wprowadzenie oraz cykl 4 opublikowanych już prac dotyczących tematyki recenzowanej rozprawy. Poza tym wyniki badań zostały przedstawione w załącznikach (od 1 do 3), dwa pierwsze załączniki to kopie wysłanych do redakcji prac, a załącznik 3, to bardzo zwięzła prezentacja badań poświęconych ocenie masy cząsteczkowej celulozy poddanej działaniu plazmy. Jedyne streszczenie pracy jest podane dwóch wersjach językowych, w języku angielskim i w języku polskim. W ostatniej części rozprawy zebrane zostały oświadczenia współautorów, w których podane są jednoznacznie informacje na temat ich wkładu w odniesieniu do załączonych publikacji.

Spis odnośników literaturowych, cytowanych w opisowych fragmentach recenzowanej rozprawy, liczy 179 pozycji, z czego większość to są prace najnowsze. Spis literatury obejmuje bardzo dobrze wybrane pozycje, przede wszystkim publikacje naukowe, zarówno te o fundamentalnym znaczeniu, jak i najnowsze pozycje z ostatnich kilku lat. Z przyjemnością potwierdzam, że Doktorantka dokonała właściwego wyboru literatury, a dyskusja



wykorzystująca cytowane pozycje potwierdza Jej umiejętność krytycznej analizy dostępnej wiedzy.

Bardzo podoba mi się krótkie przedstawienie celu prowadzonych badań. Zgodnie z podaną przez Doktorantkę informacją na stronie 15, celem rozprawy doktorskiej było: (i) opracowanie udoskonalonej procedury badania fibroiny uzyskanej z jedwabiu za pomocą SEC, z wykorzystaniem różnych detektorów; (ii) wyznaczenie współczynników w równaniu Marka-Houwinka-Sakurda dla celów wykorzystania pomiarów wiskozymetrycznych do wyznaczania średniej masy cząsteczkowej fibroiny; (iii) opracowanie modelu wyznaczania rozkładu masy cząsteczkowej włókien celulozowych. Z przyjemnością pragnę podkreślić, iż Autorka zrealizowała zaplanowane badania, a przedstawione w części eksperymentalnej wyniki potwierdziły zasadność podjęcia tej tematyki.

Wprowadzenie do badań (Part I: Introduction and Theoretical Review), to 27 stron poświęconych omówieniu dotychczasowej wiedzy na temat stosowanych metod badania masy cząsteczkowej polimerów oraz szczegółowemu omówieniu podstaw chromatografii wykluczania molekularnego (SEC) – metody, która została wykorzystana w badaniach prowadzonych przez Doktorantkę. Zainteresowała mnie część poświęcona metodom kalibracji w SEC oraz dyskusja dotycząca zalet i ograniczeń różnych sposobów kalibracji. W ostatniej części wprowadzenia, mgr D. Pawcenis opisała właściwości jedwabiu i celulozy, włókien naturalnych, którymi zajmowała się w ramach rozprawy doktorskiej. W tej części pracy zamieszczony został również krótki opis procesów starzenia polimerów. Podsumowując pragnę podkreślić, że mimo lakoniczności opisu, z przyjemnością czytałam wprowadzenie do recenzowanej rozprawy doktorskiej. Układ treści jest logiczny, a Doktorantka wykazała się dobrą wiedzą w zakresie realizowanej tematyki.

Tak jak wspomniałam wcześniej, Doktorantka przedstawiła wyniki badań w formie publikacji, każda poprzedzona krótkim wstępem, w którym podane zostały najważniejsze informacje odnośnie danego etapu. Zamieszczone w głównej części rozprawy (Part II, Guide and Comments through Publications) cztery opublikowane prace w różnym stopniu oddają wkład mgr Dominiki Pawcenis w realizację własnego osiągnięcia naukowego. Dwie z tych prac (P1 oraz P4) są ściśle związane z głównym wątkiem rozprawy, natomiast dwie pozostałe prace (P2 oraz P3) opisują badania, w których wyniki Doktorantki stanowią, znaczący, ale nie głównych ich wątek. Szkoda, że ważne dla tematyki niniejszej rozprawy badania, opisane w pracach wysłanych do redakcji, które są istotnych wkładem autorskim mgr D. Pawcenis, zostały umieszczone w formie załączników. W tym miejscu chciałabym podkreślić, że celem recenzji rozprawy doktorskiej nie jest ocena dorobku naukowego, wyrażonego jako liczba publikacji, ale przede wszystkim ocena osiągnięcia naukowego, będącego rezultatem

prowadzonych przez Doktorantkę badań. Z tego powodu, z podobną uwagą zapoznałam się z wynikami opisanymi w pracach już opublikowanych, jak i w tych, które są na etapie przygotowywania (podane w załącznikach). Szczególnie wnikliwie oceniałam te prace, w których nazwisko Doktorantki jest wymienione jako pierwsze na liście współautorów.

Wiodącym tematem recenzowanej pracy doktorskiej jest opracowanie nowatorskiej procedury przygotowania próbek jedwabiu i papieru do badania masy cząsteczkowej rozpuszczonych włókien (fibroiny/celulozy) za pomocą chromatografii wykluczania molekularnego. Ważnym usprawnieniem, wprowadzonym przez Doktorantkę, do procedury przygotowania roztworów było zastosowanie etapu dializy do oddzielenia z roztworu wodnego zawierającego rozpuszczone włókna, jonów litu i bromu. Badania zostały opisane w dwóch publikacjach, w których Dominika Pawcenis jest pierwszym autorem (*Applied Phys. A*, 114 (2014) 301-308 oraz *J. Chromatogr. A*, 1409 (2015) 53-59). Pierwsza z wymienionych publikacji dotyczy powszechnie wykorzystywanych w badaniach modelowych próbek jedwabiu (degummed Chinese *B. mori* silk) a druga dotyczy modelowych próbek papieru. Celem badań było wyznaczenie średniej masy cząsteczkowej włókien oraz określenie masy cząsteczkowej poszczególnych frakcji, rozdzielonych za pomocą SEC. W odniesieniu do tych badań mam pytanie, czy opracowana procedura pozwala na przyjęcie założenia, że wyznaczone parametry mają charakter koligatywny? Poza tym interesuje mnie kwestia, czy opracowana procedura przygotowania próbek, szczególnie w przypadku badania fibroiny może być wykorzystywana do każdego rodzaju jedwabiu, czy też Doktorantka widzi jakieś ograniczenia? Czy zaproponowany sposób przygotowania próbek może być wykorzystywany również do innych rodzajów tkanin jedwabnych i papieru (celulozy)?

Kolejnym ważnym aspektem recenzowanej pracy jest wykorzystanie opracowanej metodyki pomiarów masy cząsteczkowej za pomocą SEC do porównania uzyskanych wyników z pomiarami wiskozymetrycznymi. Celem tej części pracy było wyznaczenie współczynników w równaniu Marka-Houwinka-Sakurady, opisującym zależności między lepkością roztworu zawierającego włókna polimeru, a średnią masą cząsteczkową obecnych w roztworze włókien. W pracy zabrakło informacji/dyskusji na temat struktury włókien polimerowych wymytych z jedwabiu (fibroiny) lub z papieru (celuloza); czy są to struktury bliższe strukturom liniowym, czy też rozgałęzionym? Informacja taka jest istotna, gdyż wiadomo, że lepkość roztworu zależy od stopnia rozgałęzienia polimeru. Nie znalazłam informacji, czy wyznaczone współczynniki mogą być przyjęte jako uniwersalne dla tego rodzaju próbek?

Opracowana procedura wyznaczania średniej masy cząsteczkowej, jak również rozkładu mas w danym roztworze została również wykorzystana do badania procesów degradacji fibroiny (dla próbek jedwabiu poddanych działaniu temperatury 90 °C) [*Polymer Degradation and Stability*, 120 (2015) 357-367] oraz celulozy (dla modelowych próbek papieru poddanych działaniu plazmy) [Appendix 3, str. 137-138].

Na podstawie wprowadzenia oraz oświadczeń współautorów, wnioskuję, że w ramach publikacji, *Polymer Degradation and Stability*, 120 (2015) 357-367, Doktorantka przeprowadziła pomiary wiskozymetryczne masy cząsteczkowej fibroiny przy wykorzystaniu lepkościomierza Ostwalda. Badania te stanowiły wkład Doktorantki do badań prowadzonych przez dr Monikę Koperską, dotyczących procesów starzenia włókien jedwabiu. Badania wiskozymetryczne zostały natomiast opisane szczegółowo w kolejnej pracy (Załącznik 2), w której Doktorantka jest pierwszym autorem, a dotyczyły wyznaczania współczynników równania Marka-Houwinka-Sakurady, poprzez porównanie wyników pomiarów wiskozymetrycznych z wynikami otrzymanymi za pomocą SEC-MALLS. Uważam, że jest to bardzo wartościowy wkład Doktorantki w rozwijaną tematykę.

Nie zgadzam się ze stwierdzeniem mgr D. Pawcenis (str. 58), iż wyniki opisane w tej pracy (Załącznik 2), mimo, że praca nie została jeszcze zaakceptowana, nie mogą stanowić integralnej części rozprawy doktorskiej. Przyjęta przez Autorkę konwencja zaprezentowania osiągnięcia naukowego za pomocą złożonych publikacji jest bardzo wygodna, ale jak wspomniałam wcześniej, recenzent rozprawy doktorskiej ocenia wszystkie wyniki otrzymane i opisane przez Autorkę w ramach badań prowadzonych pod kątem tematyki doktorskiej. Z punktu widzenia oceny prowadzonych przez Doktorantkę badań, praca zamieszczona w Załączniku 2, w postaci maszynopisu wysłanego do czasopisma *RSC Advances*, jest dla mnie znaczącym wkładem naukowym w realizowanych badaniach. Natomiast praca opublikowana w czasopiśmie *Polymer Degradation and Stability* (która nie dotyczy głównego wątku badań Doktorantki), stanowi ważne, ale jedynie dodatkowe potwierdzenie możliwości wykorzystania wyników badań prowadzonych przez mgr D. Pawcenis. Podobna uwaga dotyczy pracy P3 (*Polymer Degradation and Stability*, 105 (2014) 185-196), doceniam wkład Doktorantki przy wyznaczaniu średniej masy cząsteczkowej, na potrzeby poszukiwania nowych wskaźników depolimeryzacji fibroiny, na przykład liczby, kończących łańcuch grup -COOH. Praca ta jest świetnym potwierdzeniem istotności opracowanej przez Doktorantkę procedury w badaniach degradacji naturalnych polimerów, ale zgodnie z oświadczeniem dr. M. Koperskiej, nie stanowi głównego wkładu w osiągnięcie naukowe w badaniach mgr D. Pawcenis.

Bardzo wysoko natomiast oceniam badania opisane w pracy wysłanej do *Applied Physics A* (Załącznik 1), która nie została uwzględniona w głównej części rozprawy, jak mogę się domyślać z powodu tego, iż jest na etapie oceny przez redakcję po złożeniu tekstu z uwzględnieniem uwag recenzentów. W pracy wykazano użyteczność opracowanej procedury SEC do wyznaczania masy cząsteczkowej fibroiny w badaniach procesu starzenia i związanego z tym rozkładu naturalnego polimeru pod wpływem różnych czynników zewnętrznych.

Badania dotyczące celulozy zostały bardzo szczegółowo udokumentowane w publikacji [*J. Chromatogr. A* 1409 (2015) 53-59], w której Doktorantka jest pierwszym autorem. Praca dotyczy wyznaczania bezwzględnych wartości masy cząsteczkowej włókien celulozowych, za pomocą SEC z wykorzystaniem detekcji refraktometrycznej. W publikacji opisane zostały, zakończone sukcesem badania dotyczące wykorzystania opracowanej metodyki pomiarowej do wyznaczania rozkładu mas cząsteczkowych włókien celulozowych, w roztworze. Procedura została również wykorzystana do oceny stopnia depolimeryzacji celulozy

Podsumowując, bardzo dobrze oceniam niniejszą rozprawę doktorską pod względem merytorycznym. Opisane badania są bardzo ciekawe, a otrzymane wyniki mają element nowości naukowej. Nie mam wątpliwości odnośnie rzetelności przedstawionych wyników, a poza tym, praca przygotowana została starannie zarówno pod względem edytorskim jak i językowym. Uważam, że Doktorantka zrealizowała przyjęte cele badawcze, a przedstawione wyniki są oryginalne i wartościowe.

Na podstawie przedstawionych wyników badań i ich dyskusji uważam, że Doktorantka zrealizowała w pełni założone cele badawcze. Wartościowy wkład tej pracy spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim (art. 13 ustawy z dn. 14.03.2003r.). Dlatego też wnoszę o dopuszczenie mgr Dominiki Pawcenis do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Warszawa, 18 maja 2016 r.



Prof. dr hab. Ewa Bulska