



**AGH**wimic

AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

---

Prof dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa

---

Recenzja pracy doktorskiej Mgr Dominiki Pawcenis pt.  
“Developing a method of molar mass distribution determination of fibroin  
and cellulose using size exclusion chromatography”  
wykonanej pod kierunkiem dr hab. Joanny Łojewskiej  
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Przedstawiona do recenzji rozprawa Pani Dominiki Pawcenis zatytułowana „**Developing a method of molar mass distribution determination of fibroin and cellulose using size exclusion chromatography**” („Opracowanie metody określania rozkładu mas cząsteczkowych fibroiny i celulozy za pomocą chromatografii wykluczania molekularnego”) składa się z cyklu 4 publikacji opatrzonych wstępem. W skład rozprawy wchodzi również obszerny rozdział wprowadzający poświęcony omówieniu zagadnień związanych z przedmiotem pracy oraz przeglądowi literatury. Napisana jest w języku angielskim. Na całkowity dorobek doktorantki składa się łącznie 8 publikacji naukowych (w tym 2 przyjęte do druku) o łącznym współczynniku oddziaływania IF wynoszącym około 21, dwa zgłoszenia patentowe i bardzo wiele

doniesień konferencyjnych. Warto dodać, że Doktorantka w 4 publikacjach jest pierwszym autorem.

Z uznaniem należy odnieść się do sposobu opracowania rozprawy. Mimo, że stanowi ją cykl publikacji to przedstawiony rozdział wprowadzający udowadnia bardzo dobre rozeznanie literaturowe i opanowanie odpowiedniego zakresu wiedzy Mgr Pawcenis (wymagane „ustawowo” od prac doktorskich) i jasno uzasadnia powody podjęcia badań z tej tematyki. W ten sposób nie można sformułować częstych zarzutów stawianych rozprawom doktorskim tworzonym na podstawie publikacji, tzn. braku wykazania osiągnięcia odpowiedniego poziomu wiedzy w reprezentowanej dyscyplinie.

#### *Znaczenie podjętej tematyki*

Tematykę pracy doktorskiej Dominiki Pawcenis powinno się traktować wielowątkowo. Wpisuje się ona zarówno w zakres chemii analitycznej, inżynierii materiałowej, jak i stosunkowo nowo powstałej dziedziny chemii konserwatorskiej. W obszarze chemii analitycznej głównym celem pracy było opracowanie metodyki analizy rozkładów mas cząsteczkowych fibroiny i celulozy za pomocą chromatografii wykluczania molekularnego. Cel ten realizowano w pracy w kontekście opisu trwałości i degradacji materiałów, co z kolei służyło ocenie stanu zachowania obiektów zabytkowych i archiwalnych. Badania w pracy realizowano w ramach kilku projektów z funduszy polskich i zagranicznych wraz z instytucjami kultury w Polsce. Bezpośrednią motywacją do ich podjęcia było opracowanie metod konserwacji i przechowywania zabytkowych tkanin, w tym w szczególności w kolekcjach chorągwi i arrasów w Muzeum na Wawelu, a także papieru w zbiorach bibliotecznych. Wydaje się, że bez gruntownej analizy fizykochemicznej materiału decyzji o zabiegach konserwatorskich już dziś nie podejmuje się.

Chromatografia żelowa stanowi główne narzędzie badawcze używane w pracy doktorskiej. Ten rodzaj chromatografii ma powszechne zastosowanie w analizie rozkładów mas cząsteczkowych polimerów syntetycznych. Znacznie rzadziej stosowana jest do analizy polimerów naturalnych, co stanowiło lukę do wypełnienia w literaturze

tematu. W zależności od konfiguracji sprzętu i zaawansowania w metodyce pomiarowej możliwy jest nie tylko rozdział frakcji polimeru o różnych masach cząsteczkowych, lecz również uzyskanie bezwzględnych wartości mas cząsteczkowych. Wymaga to jednak dość złożonych zabiegów związanych z przygotowaniem próbki i kalibracją kolumny chromatograficznej i układu detektorów stężeniowych i masowych. Podstawowym problemem jest rozpuszczenie polimeru w rozpuszczalniku, który nie wywołałby jego zmian chemicznych. Nie banalne jest również wyznaczenie parametrów w równaniu Reighley'a, używanym do przeliczenia intensywności rozpraszanego światła na masę cząsteczkową polimeru. W tym świetle wyniki badań Dominiki Pawcenis nabierają charakteru uniwersalnego, zwłaszcza jeśli zauważy się, że celuloza wykorzystywana jest w jednej z najbardziej prężnych i wciąż rozwijających się gałęzi przemysłu, a intensywne badania zmierzają do wykorzystania jej jako możliwy surowiec do otrzymywania paliw płynnych. Jedwab z kolei badany jest również jako kompatybilny z tkankami ludzkimi biopolimer.

### *Konstrukcja pracy*

Praca składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza z nich zawiera rozdział dotyczący sformułowania celu pracy i motywacji, przegląd literaturowy prezentujący technikę chromatografii wykluczania molekularnego, zebranie wiadomości na temat struktury i właściwości stosowanych do badań polimerów oraz opis metod sztucznego postarzania materiałów. W drugiej części zawarto streszczenia przedstawionych do rozprawy prac i ich kopie oraz podsumowanie i wnioski z badań.

Cel badań i ich motywacje zostały jasno i zwięźle przedstawione. Głównym celem pracy było opracowanie metody analizy rozkładu mas cząsteczkowych fibroiny zawartej w jedwabiu za pomocą chromatografii wykluczania molekularnego. Miało to dalej posłużyć wyznaczeniu współczynników równania Marka-Houwinka-Sakurady do wyznaczania wartości mas cząsteczkowych fibroiny z pomiarów lepkościowych. Zwieńczeniem pracy miała być krytyczna ocena metod stosowanych w chromatografii żelowej, a w szczególności modeli stosowanych do interpretacji wyników otrzymanych

metodą wielokątowego rozpraszania światła. Wszystkie cele przedstawione w rozprawie zostały zrealizowane.

Część teoretyczna opatrzona jest obszernym, bo zawierającym aż 179 pozycji, przeglądem literatury. Najbardziej rozległa z nich opisuje technikę chromatografii żelowej ze szczególnym uwzględnieniem sposobów przygotowania próbek, sposobów rozdziału mas cząsteczkowych polimeru i stosowanych detektorów. Za najbardziej istotny z nich uważam opis metod kalibracji i metod wyznaczania współczynników równania Reighley'a służących do oznaczenia absolutnej masy cząsteczkowej polimerów. Bardziej skrótowo, ale bez zastrzeżeń opisana została struktura i właściwości dwóch polimerów naturalnych poddanych analizie chromatograficznej. Szczególny nacisk w tej części położony został na metody rozpuszczania polimerów, co jest niezbędne przy dokonywaniu rozdziału frakcji mas cząsteczkowych. Ostatecznie zaprezentowano dane na temat metod sztucznego postarzania. O ile kontrowersje może budzić sam podział metod zaczerpnięty z literatury, to nie pozostawia wątpliwości opis kryteriów stosowanych do ustalenia warunków postarzania stosowanych w pracy. Podstawą wyboru była możliwość rozróżnienia, w miarę selektywnego, poszczególnych ścieżek powodujących degradację fibroiny. Pewien niedosyt pozostawia brak krytycznej ewaluacji stosowanych w literaturze kryteriów i metod sztucznego postarzania materiałów, co jest dość obszerną dziedziną.

Niedopatrzaniem w tej części pracy jest zamieszczenie rysunków zaczerpniętych z innych źródeł bez ich cytowania.

Druga część pracy prezentuje publikacje przedstawione do rozprawy i ich krótkie streszczenia, zwięźle prezentujące główne tezy każdej z nich. Seria prac stanowi całość obrazującą badania zmierzające do opracowania metody, jej zastosowanie do rozwiązywania określonych problemów badawczych i analiz konkretnych materiałów, a następnie krytyczną jej ewaluację.

### *Osiągnięcia pracy*

Niewątpliwie głównym osiągnięciem pracy jest opracowanie metodyki analizy rozkładu mas cząsteczkowych fibroiny, a w tym w szczególności metody rozdziału opartą o dializę roztworów fibroiny i modyfikację siły jonowej roztworu poprzez dodatek odpowiednich soli, co znacząco usprawniło analizę, polepszyło sam rozdział i zwiększyło dokładność analizy. Metoda ta jest nowością w literaturze dotyczącej analizy fibroiny. Zoptymalizowano również kilka parametrów metody takich jak ilość próbki i czas analizy i wyznaczono parametry równania Rayleigh'a niezbędne do opracowania wyników otrzymanych z detektora wielokątowego rozpraszania światła. Metodę zastosowano następnie do wyznaczenia parametrów równania Marka-Houwinka, umożliwiających przeliczenie wyników lepkości względnej na masę cząsteczkową fibroiny, co jest pierwszym takim oznaczeniem w literaturze tematu. Analizy chromatograficzne posłużyły również walidacji współczynnika opisującego stopień polimeryzacji, wyznaczonego na podstawie widm w podczerwieni uzyskanych dla fibroiny poddanej sztuczemu postarzaniu. Posłużyły również do otrzymania krzywych kinetycznych opisujących postęp degradacji celulozy. Pewne wątpliwości budzi przeliczenie średniej liczbowo masy cząsteczkowej fibroiny na stopień polimeryzacji z użyciem dość przybliżonego założenia. Krzywe kinetyczne posłużyły do przetestowania prostego modelu opisującego hydrolizę wiązań peptydowych opartego na równaniu kinetycznym pierwszego rzędu.

Opracowaną metodę analizy zastosowano również następnie do oceny stanu zdegradowania włókien zawartych w tkaninach historycznych z kolekcji w Muzeum na Wawelu i do oceny wpływu dezynfekcji opartej o metodę plazmy nierównowagowej na stan włókien fibroiny

W przypadku celulozy wyznaczono dokładne wartości współczynników w równaniu Rayleigh'a, które odbiegają od danych literaturowych, a są niezbędne do obliczenia mas cząsteczkowych polimeru. Na największą uwagę zasługuje określenie wartości współczynnika wirialnego umożliwiającego ocenę rozgałęzienia polimeru i ewentualne wykluczenie wtórnej polimeryzacji pomiędzy łańcuchami celulozy podczas degradacji. Zastosowanie współczynnika wirialnego w równaniu Reighley'a, dotychczas

zaniedbywanego w tego typu obliczeniach prowadzonych dla celulozy w sposób zasadniczy zmieniło wartości mas cząsteczkowych. Stawia to pod ponowną dyskusję wiarygodność wyników prezentowanych w literaturze, jako absolutne masy cząsteczkowe polimeru.

Przedstawione do rozprawy prace pokazują również wysoki stopień zaawansowania w interpretacji wyników analiz. Uzyskane w pracy wyniki prowadzą do wniosku, że zastosowanie chromatografii żelowej w konfiguracji klasycznej bez wielokątowego detektora rozpraszania światła daje wyniki względne, mające znaczenie jedynie przy porównywaniu danej serii próbek. Jako przyczynę wskazano brak wzorców badanych polimerów i konieczność stosowania wzorców zastępczych (polistyren, pullulan). Ze względu na różnice w objętości hydrodynamicznej danego wzorca i celulozy czy fibroiny konieczne jest zastosowanie tak zwanej kalibracji uniwersalnej, opartej na dość arbitralnym wyborze równania opisującego krzywą, a korygującego masę cząsteczkową. W ten sposób wszelkie korelacje średnich mas z wynikami innych pomiarów przedstawionymi w literaturze są obarczone błędem związanym z kalibracją uniwersalną. W badaniach pokazano również, że zastosowanie detektora wielokątowego rozpraszania światła, również nie daje wyników tzw. absolutnej masy cząsteczkowej, ze względu na to, że równanie Rayleigh'a również wymaga wyznaczenia parametrów.

Na szczególną uwagę zasługuje krytyczna ocena modeli stosowanych do interpretacji wyników rozpraszania światła opisujących różne ośrodki dyspersyjne (Zimm, Debye). O ile informacje takie można znaleźć w pracach, to w ich streszczeniach zabrakło przynajmniej skrótowej informacji dotyczącej ich wyboru.

#### *Ocena końcowa*

Praca doktorska Pani Dominiki Pawcenis stanowi znaczący wkład w dziedzinie opracowania analizy rozkładów mas cząsteczkowych polimerów naturalnych. Posiada ona szereg walorów poznawczych związanych z interpretacją wyników. Aspektem praktycznym pracy jest zastosowanie opracowanej metody do analizy historycznych

tkanin i papieru. Praca jest zredagowana bardzo starannie i napisana dobrym językiem, bez rażących błędów i zwrotów żargonowych. Pragnę jednak zaznaczyć, że wymienione wyżej uwagi krytyczne – na tle wielu pozytywnych i wartościowych aspektów całej rozprawy - nie mają w moim odczuciu istotnego znaczenia.

Pracę oceniam bardzo wysoko, bowiem świadczy ona o dużej pracowitości i wnikliwości badawczej Doktorantki, nabytej przez niej umiejętności samodzielnego rozwiązywania problemów metodologicznych i doświadczalnych i o dużej swobodzie poruszania się w bardzo niejednokrotnie trudnych zagadnieniach chemicznych. Co więcej, ze względu na wartości aplikacyjne wykonanych badań (opracowanie wiarygodnej metody pomiarowej, udowodnienie możliwości jej zastosowania do badania degradacji papieru) uważam tę pracę za wyróżniającą.

*Uwagi i komentarze do pracy:*

Recenzja rozprawy doktorskiej opartej na cyklu publikacji to dość wygodna sytuacja dla recenzenta, bo prezentowane wyniki, ich interpretacja, dyskusja i wnioskowanie były już przedmiotem wnikliwej oceny innych, kompetentnych osób i środowiska naukowego. Jednak z obowiązku recenzenckiego proponuje kilka punktów do dyskusji

- 1) ponieważ wszystkie publikacje, na których opiera się rozprawa są wieloautorskie można byłoby pokusić się o wyraźniejsze rozdzielenie, co w powstałych pracach stanowi osiągnięcie Doktorantki i jej Promotorki (bo to w głównej mierze powinno być oceniane), a co jest osiągnięciem pozostałych współautorów;
- 2) jak na tak ogromną ilość otrzymanych wyników można byłoby pokusić się o wykorzystanie większej ilości narzędzi statystyki do ich opracowywania (choć recenzent wcale nie twierdzi, że narzędzia takie nie były stosowane w ogóle);
- 3) z ogromną przyjemnością i wręcz rozbawieniem czyta się w pracy fragmenty dotyczące różnych wydarzeń z przeszłości nawiązujących do tematyki pracy np. o odkryciu jedwabiu (rozdział 3.1), co świadczy o pasji z jaką Autorka oddała się studiom literaturowym, jednak w rozprawie z dyscypliny chemia można byłoby

takie opis (nawet bardziej rozbudowane) przenieść do końcowych rozdziałów dodatkowych.

Jak już wspomniano powyżej, w odniesieniu do pracy trudno jednak sformułować zasadnicze zastrzeżenia merytoryczne (wszystkie przedstawione uwagi dotyczą spraw mniejszej wagi). Lektura pracy upewnia w przekonaniu, że mamy do czynienia z osobą która obok posiadanej pasji badawczej potrafi z powodzeniem prezentować swoje osiągnięcia.

### **Wniosek końcowy**

Przesłaną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na doskonałe przygotowanie Pani mgr Dominiki Pawcenis do prowadzenia działalności naukowej.

**Podsumowując, uważam, że praca w pełni spełnia wymogi odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Domini Pawcenis do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Kraków, 10 maja 2016r.

