



**CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH**  
**Polskiej Akademii Nauk**  
**Dział Polimerów**

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Profesor dr hab. Stanisław Słomkowski

Telefon: (42)-680-3253

Fax: (42)-680-3261

E-mail: staslomk@cbmm.lodz.pl

---

**Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr inż. Agnieszki Puciul-Malinowskiej**

**wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego**

***Wielowarstwowe ultracienkie filmy polimerowe oparte na jonowych  
polisiloksanach***

Recenzowana rozprawa została poświęcona opracowaniu sposobu syntezy nowej klasy hydrofilowych kationowych i anionowych oligosiloksanów zawierających odpowiednio czwartorzędowe kationy amoniowe i aniony kwasu sulfonowego a także grupy silanolanowe. Badania obejmowały ponadto procesy wytwarzania filmów wielowarstwowych z syntetyzowanych związków. Badania w tym obszarze są bardzo ważne bowiem można oczekiwać, że doprowadzą do stosunkowo prostych sposobów modyfikacji powierzchni polisiloksanów nadających im trwale właściwości hydrofilowe. Jest to szczególnie ważne w wypadku zastosowań medycznych, gdy hydrofobowość polisiloksanów stwarza często poważne ograniczenia.

Praca została wykonana pod opieką prof. dr. hab. Szczepana Zapotocznego w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Zakładu Chemii Fizycznej i Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. We wspomnianym wyżej Zespole utworzonym i kierowanym przez prof. dr. hab. Marię Nowakowską od chwili jego powstania prowadzone są prace dotyczące syntezy i fizykochemii polimerów przydatnych do zastosowań w obszarze biotechnologii i medycyny. Warto podkreślić, że rozprawa doktorska

była realizowana w ramach projektu TEAM finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.

Zarówno cel prac jak i obiekty badań zostały precyzyjnie określone. Doktorantka w sposób jasny i przekonujący uzasadniła potrzebę przeprowadzenia badań, które złożyły się na rozprawę doktorską, jak również wskazała na możliwości wykorzystania ich wyników do rozwoju nowych technik medycznych.

Polisiloksany należą do najważniejszych polimerów stosowanych w medycynie. Wytwarzane są z nich elementy tymczasowych i stałych implantów, części drobnego lecz masowo stosowanego sprzętu medycznego, części aparatury medycznej stosowanej w terapii i w diagnostyce a także w farmacji, jako materiały stosowane w układach do kontrolowanego podawania leków. W większości z wyżej wymienionych zastosowań problemem jest hydrofobowość powierzchni polisiloksanowych. Jej skutkiem jest adsorpcja białek na powierzchni standardowych polisiloksanów a następnie niepożądane ich kolonizowanie przez szkodliwe drobnoustroje (chorobotwórcze bakterie i grzyby). Hydrofobowość polisiloksanów wynika z wysokiej ruchliwości segmentalnej tych polimerów, która sprzyja takiemu przeorganizowaniu warstwy powierzchniowej aby z hydrofobowym powietrzem kontaktowała się możliwie maksymalna liczba grup metylowych.

Podjęcie przez doktorantkę problemu modyfikacji powierzchni polisiloksanów w sposób zapewniający im trwałe właściwości hydrofilowe ograniczające adsorpcję białek i mikrobów miało ważne uzasadnienie praktyczne. Biorąc pod uwagę budowę i właściwości fizykochemiczne polisiloksanów, realizacja tego celu stanowiła duże wyzwanie.

Już w tym miejscu pragnę podkreślić, że pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska postawiony cel osiągnęła.

Dalsza, zasadnicza część recenzji rozprawy zawiera odpowiedź na następujące pytania:

- Czy doktorantka potrafi prawidłowo opisać przeprowadzone badania i przedstawić ich wyniki w formie naukowego opracowania?
- Czy dysponuje aktualną wiedzą w zakresie prowadzonych badań dotyczących rozprawy?

- Czy w zostały zastosowane właściwe metody badawcze oraz czy opisy doświadczeń są prawidłowe i wystarczające?
- Czy badania odprowadziły do rozwoju wiedzy w obszarze tematyki doktoratu?
- Czy interpretacja uzyskanych wyników odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy?

### ***Umiejętności przygotowania opracowania naukowego w formie pisemnej***

Tekst rozprawy doktorskiej został ułożony w sposób klasyczny. Rozpoczynają ją streszczenia w językach polskim i angielskim. Po nich doktorantka umieściła przydatny wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów. Szkoda, że brak w nim konkretnego wyjaśnienia znaczenia ważnego akronimu [PQS/SPOS]<sub>x</sub>. Podane objaśnienie jest bardzo ogólne. W wykazie brak również objaśnienia znaczenia skrótów/akronimów PQS i SPOS. Po wykazie symboli i skrótów następuje część literaturowa. Nie stanowi ona jednolitej całości. Jest dla mnie jasne, że przedstawienie kompletnego, całościowego opisu szerszego zagadnienia nie było zamiarem doktorantki. Zamiast tego doktorantka przedstawiła szczegółowo różne wybrane zagadnienia istotne ze względu na przeprowadzone badania własne. W skład części literaturowej wchodzi fragmenty poświęcone właściwościom polisiloksanów, cechom polielektrolitów oraz sposobom otrzymywania cienkich filmów polimerowych i najważniejszym metodom ich charakterystyki. Dobór informacji zawartych w tym fragmencie pozwolił na zrównoważony opis podstaw i osiągnięć najnowszych. W kolejnej części doktorantka przedstawiła sposoby syntezy oligomerów, wytwarzania wielowarstw oraz opłaszczania nanocząstek, a także metody i urządzenia wykorzystywane do badań właściwości otrzymywanych związków i materiałów.

Rozprawę ilustrują starannie wykonane wykresy, fotografie i schematy. Zostały one dobrze dobrane i zaopatrzone w właściwie przygotowane opisy.

Generalnie, praca została napisana w sposób jasny, dobrym językiem. Z przyjemnością ją czytałem. Pewien zgrzyt stanowi użyta kilkadziesiąt razy konstrukcja stylistyczna będąca rusycyzmem. Podaję wybrane przykłady: „Widma w podczerwieni **dla** PQS” - prawidłowo *Widma PQS w podczerwieni*; „... przepuszczalność **dla** gazów” – prawidłowo ... *przepuszczalność gazów*; „T<sub>g</sub> **dla** związków” – prawidłowo *T<sub>g</sub> związków*. Podobnych przykładów mógłbym podać kilkadziesiąt. Trochę usprawiedliwiając doktorantkę chciałbym

zauważyć, że ten rusycyzm pojawia się w wielu napisanych po polsku pracach naukowych w dziedzinie chemii.

Redakcja pracy jest staranna. Nieliczne błędy „literowe” nie są problemem.

### ***Ocena wiedzy doktorantki w dziedzinie w jakiej prowadziła prace badawcze***

Rozprawa zawiera liczącą 27 stron część teoretyczną. W tej części pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska przedstawiła w sposób skondensowany wybrane zagadnienia dotyczące właściwości i zastosowań związków krzemoorganicznych, głównie polisiloksanów, polielektrolitów i cienkich warstw polimerowych, w szczególności otrzymywanych metodą warstwa-po-warstwie. Opisała również wybrane metody stosowane do ich charakteryzowania. Tak przygotowana część teoretyczna nie stanowi wyczerpującego przeglądu jakiegokolwiek zagadnienia. Czytelnik w sposób oczywisty orientuje się, że nie taki był zamiar autorki. Ta część stanowi natomiast świetnie przygotowany zestaw informacji pomocnych czytelnikowi podczas zapoznawania się z dalej przedstawionym opisem badań własnych, z analizą otrzymanych wyników doświadczeń i z wnioskami. Podstawą części teoretycznej jest duża liczba prac (ponad sto), które pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska przeczytała i w umiejętny sposób wykorzystała w rozprawie. Biorąc pod uwagę wysoki poziom analizy badań własnych przeprowadzonych przez doktorantkę nie mam jakichkolwiek wątpliwości, że dysponuje ona ugruntowaną i obszerną wiedzą w dziedzinie, jakiej dotyczy rozprawa. W szczególności, powyższe stwierdzenie odnosi się do wiedzy w zakresie budowy i właściwości zarówno cienkich powłok z polielektrolitów budowanych na powierzchniach płaskich jak i na powierzchniach nanocząstek.

### ***Metody badawcze i opisy przeprowadzanych doświadczeń***

Podczas realizacji zaplanowanego cyklu prac pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska przeprowadziła cykl syntez oligomerów siloksanowych na drodze kondensacji ydrolytycznej trialkoksylolanów zawierających grupy funkcyjne: chloropropylową i merkaptopropylową. Przeprowadzenie reakcji nie wymagało zastosowania aparatury specjalnej i niestandardowych warunków syntezy. Powyższa uwaga dotyczy również modyfikacji otrzymanych produktów polegających na czwartorzędowaniu trimetyloaminy fragmentami chloropropylowymi w celu otrzymania polikationów i utlenieniu grup tiolowych oligomerów skutkującym ich

przekształceniem w polianiony zawierające aniony kwasu sulfonowego. Oczywiście, przeprowadzenie syntez, wyizolowanie i oczyszczenie produktów reakcji wymagało dużej staranności. Otrzymane oligosiloksany doktorantka charakteryzowała stosując zarówno tradycyjną, lecz niezwykle użyteczną analizę elementarną jak i nowoczesne metody spektroskopii w podczerwieni, spektrometrii  $^1\text{H}$  NMR i spektrometrii MALDI-TOF. Zastosowane metody pozwoliły na oznaczenie grup funkcyjnych obecnych w produktach syntezy oraz na uzyskanie informacji o masach molowych zsyntetyzowanych związków. Badania budowy związków zawierających grupy jonogenne, a tym bardziej jonowe, nie jest łatwe. W szczególności powyższą uwagę należy odnieść do oznaczenia mas molowych. Szkoda, że w swojej pracy doktorantka nie wykorzystwała spektrometrii  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR, która przy zastosowaniu odpowiednich warunków rejestracji mogła dostarczyć wielu cennych informacji o strukturze otrzymanych produktów. Położenie sygnałów tetraedrów krzemowych bardzo silnie zależy od budowy podstawników i umożliwia stosunkowo dobre poznanie budowy materiałów krzemoorganicznych. Zsyntetyzowane polisiloksany w formach polikationowej i polianionowej doktorantka badała stosując metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej. Ich celem było oznaczanie temperatur zeszklenia otrzymywanych polikationów i polianionów a także ich połączeń w postaci polipleksów. Wyznaczenie temperatury zeszklenia było ważne, bowiem dopiero w temperaturach wyższych od  $T_g$  segmenty łańcuchów polimerowych stają się ruchliwe w stopniu umożliwiającym reorganizację makrocząsteczek w warstwie powierzchniowej. Porównanie  $T_g$  polikationowych i polianionowych siloksanów oraz tworzonych polipleksów pozwalało na określenie skutków oddziaływań międzyjonowych. Do uzyskania informacji o oddziaływaniach jonowych polisiloksanów doktorantka wykorzystwała również turbidymetrię umożliwiającą monitorowanie efektywności tworzenia polipleksów w zależności od stężeń składających się na nie komponentów.

Istotną częścią pracy doktorantki było otrzymywanie cienkich folii i powłok nanocząstek krzemionki mezoporowatej metodą warstwa-po-warstwie. Do badań struktury cienkich warstw na powierzchniach płaskich pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska zastosowała wszystkie najważniejsze metody doświadczalne, w tym: elipsometrię, mikroskopię sił atomowych, pomiary kąta zwilżania i pomiary temperatury zeszklenia. Nanocząstki opłaszczane cienkimi filmami z naprzemiennie nakładanych polianionów i polikationów doktorantka scharakteryzowała wyznaczając zmianę ich średnicy hydrodynamicznej metodą DLS i wyznaczając potencjał zeta po nanoszeniu kolejnych warstw (na podstawie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej). Właściwości warstw opłaszczających nanocząstki określiła

obserwując wnikanie związków zawierających chromo- i fluorofory do nanocząstek i ich uwalnianie z nanocząstek przez barierę, jaka stanowił opłaszczający film.

Podsumowując tę część recenzji pragnę podkreślić, że w swojej pracy pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska zastosowała liczne metody doświadczalne, co pozwoliło jej na wielostronne scharakteryzowanie otrzymywanych związków i materiałów. Opisy doświadczeń są kompletne i szczegółowe w stopniu pozwalającym na powtórzenie badań w innych laboratoriach.

### ***Rozwój wiedzy będący wynikiem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej***

Zasadniczy cel, jaki postawiła przed sobą pani mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska został osiągnięty. Doktorantka zgodnie z zamiarem opracowała prostą i jednocześnie uniwersalną metodę nadawania trwałych właściwości hydrofilowych powierzchni makroskopowych obiektów polisiloksanowych oraz nanocząstkom krzemionki. Cechą tej metody jest jej przydatność do modyfikacji powierzchni niezależnie od ich kształtu. Jestem przekonany, że opracowana metoda może zostać zaadaptowana do nadawania właściwości hydrofilowych powierzchni również innych materiałów polimerowych, metali i ich tlenków. Modyfikująca warstwa powierzchniowa ma budowę jonowych oligosiloksanowych polipleksów a trwałość jej hydrofilowych właściwości została uzyskana wskutek fizycznego sieciowania (elektrostatycznych oddziaływań grup anionowych i kationowych w oligosiloksanach) ograniczającego jej reorganizację w kontakcie z hydrofobowym otoczeniem (z powietrzem). Już samo wspomniane wyżej osiągnięcie stanowi ważny wkład w rozwój wiedzy o materiałach polimerowych i umożliwia przyszłe praktyczne zastosowania. Zbadanie mechanizmu formowania wielowarstw z zsyntetyzowanych związków oraz opisanie właściwości tych struktur, w szczególności transportu do i z opłaszczonych nanocząstek krzemionki, uważam za ważny wkład w rozwój wiedzy podstawowej w dziedzinie koloidów.

To prawda, doktorantka nie określiła dokładnie budowy chemicznej syntetyzowanych oligosiloksanów, co w szczególnym wypadku układów, jakimi się zajmowała jest bardzo trudne, udało się jej jednak uzyskać ważne informacje o grupach funkcyjnych wchodzących w ich skład otrzymanych związków, oszacować masy molowe otrzymywanych polimerów i pośrednio wnioskować o ich sieciowaniu wskutek kondensacji hydrolitycznej.

Nie mam wątpliwości, że praca doktorantki w istotny sposób przyczyniła się do poszerzenia wiedzy o związkach krzemoorganicznych jako materiałach.

### ***Jakość interpretacji uzyskanych wyników***

W odniesieniu do prawidłowości interpretacji wyników przeprowadzonych doświadczeń nie mam uwag krytycznych. Uważam, że w pełni odpowiadają one obecnemu stanowi wiedzy

### ***Dorobek naukowy***

Pani mgr inż. Agnieszka Puciel-Malinowska kończy pierwszy etap swojej kariery naukowej. Tym większe jest moje uznanie dla jej dorobku, na który składają się cztery publikacje w bardzo dobrych czasopiśmie naukowych z listy filadelfijskiej. W wypadku doktorantki taki dorobek należy uznać za znaczny.

### ***Podsumowanie***

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy oceny stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pani mgr inż. Agnieszki Puciel-Malinowskiej spełnia wszystkie niezbędne warunki określone przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 z późniejszymi uzupełnieniami.

W związku z powyższym, z pełnym przekonaniem przedstawiam Wysockiej Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosek o dopuszczenie pani mgr inż. Agnieszki Puciel-Malinowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji wysokie oceny wszystkich elementów rozprawy i traktując je jako uzasadnienie wnioskuje o wyróżnienie pracy.

Łódź, 5 września 2018

