

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak  
pt.: „Pochodne 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dionu jako innowacyjne  
fotosensybilizatory w procesie polimeryzacji rodnikowej akrylanów”**

**Uwagi ogólne**

Mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak z Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich zrealizowała pracę doktorską pod kierunkiem p. dr hab. inż. Janiny Kabatc-Borczy, prof. PBS.

Podjęta tematyka naukowa obejmuje poszukiwanie nowych, efektywnych fotoinicjatorów rodnikowej polimeryzacji akrylanów i wpisuje się we współczesne trendy naukowe fotochemii polimerów, dziedziny zapoczątkowanej i rozwijanej w uczelni bydgoskiej (dawniej była to Akademia Techniczno-Rolnicza) przez prof. dr hab. Jerzego Pączkowskiego. Kontynuowanie tej ambitnej i ważnej dla rozwoju współczesnej nauki tematyki przez jego następców budzi moje uznanie. Należy podkreślić, że wykorzystanie metod fotochemicznych w procesach polimeryzacji, dzięki stosowaniu źródeł promieniowania ultrafioletowego, pozwalających na uzyskanie dużych szybkości i wydajności reakcji, sprzyja minimalizowaniu zużycia energii, co jest jednym z istotnych czynników ekologicznych. Kolejnym ważnym aspektem w badaniach nad fotoinicjowaną polimeryzacją jest poszukiwanie inicjatorów, które mogą być stosowane w obecności nieszkodliwego dla człowieka promieniowania z zakresu widzialnego, a także bez konieczności użycia rozpuszczalników organicznych.

Doktorantka przedstawiła rezultaty swoich badań realizowanych w ramach rozprawy w siedmiu opublikowanych w czasie 6 ostatnich lat artykułach, w punktowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Wszystkie opublikowane prace są współautorskie, co jest typowe w rozprawach doktorskich. W trzech artykułach mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak jest pierwszą autorką, a w jednej – autorem korespondencyjnym. Udział innych współautorów (oprócz promotora) świadczy o umiejętności pracy w zespole, co uważam za zaletę pracownika naukowego.

Zatem rozprawa przedstawiona do oceny stanowi zbiór publikacji opatrzonej autoreferatem, stanowiącym przewodnik do śledzenia realizowanych badań. Autoreferat zawiera precyzyjnie sformułowany cel pracy, część teoretyczną, która wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy oraz część doświadczalną szczegółowo opisującą wyniki badań własnych. Następnie zamieszczono podsumowanie i wnioski, spis cytowanej literatury oraz streszczenia w języku polskim i angielskim, a także podrozdział dotyczący działalności naukowej Doktorantki. Na końcu znajdują się załączniki: wszystkie publikacje składające się

na rozprawę oraz oświadczenia Autorki i współautorów o udziałach w poszczególnych artykułach. Autoreferat nie budzi zastrzeżeń formalnych - jest podzielony logicznie i napisany przejrzysto, ilustrowany niezbędnymi wzorami, schematami i wykresami, zawiera też wykaz stosowanych skrótów i symboli. Szata graficzna staranna. Skondensowany i jasny sposób przedstawienia zagadnień rozprawy dowodzi ugruntowanej wiedzy mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak.

Z załączonych oświadczeń wynika, że Doktorantka była głównym wykonawcą prac eksperymentalnych, interpretowała wyniki i przygotowywała artykuły do druku, a także prowadziła dyskusje z recenzentami, a więc jej wkład pracy jest istotny i uzasadnia włączenie tych publikacji do rozprawy.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Celem rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak było projektowanie nowych dwu- i trójskładnikowych układów fotoinicjujących na bazie pochodnych kwasu kwadratowego, charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych, badanie kinetyki polimeryzacji wybranych monomerów akrylanowych oraz wyjaśnienie mechanizmów reakcji zachodzących z ich udziałem. Wymagało to przeprowadzenia wielu syntez barwników skwarynowych o różnej strukturze chemicznej. Były to 3 grupy pochodnych: aryloaminoskwaryny, skwaryny z grupami aminobenzotiazolu oraz skwaryny zawierające ugrupowania dimetylopirolu i ich kompleksy difluoroboranowe. W sumie Doktorantka zsyntezowała 17 związków, w tym 13 nowych, nieopisanych w literaturze. W przypadku pozostałych 4 związków (znanych) nie ma badań dotyczących ich zdolności fotoinicjowania polimeryzacji.

Sformułowanie celu pracy wymagało zapoznania się z bieżącym stanem wiedzy na ten temat, co znajduje odzwierciedlenie zarówno w części teoretycznej autoreferatu jak i we wstępach poszczególnych publikacji. Zwięźle przedstawiono proces fotopolimeryzacji (skupiając się głównie na mechanizmie rodnikowym) i jego wykorzystanie w przemyśle. Następnie szczegółowo omówiono różne typy fotoinicjatorów uwzględniając najnowsze osiągnięcia w tej dziedzinie. Dużo uwagi poświęcono fotosensybilizatorom barwnikowym, w tym skwarynom z różnymi podstawnikami.

Wybór pochodnych kwasu skwarynowego jako przedmiotu badań jest związany z ich cennymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym zdolnością absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego oraz możliwością modyfikacji chemicznej w stosunkowo nieskomplikowany sposób.

Należy dodać, że podjęta problematyka naukowa stanowi jeden z ważniejszych trendów we współczesnej fotochemii polimerów, co Autorka udowodniła cytując obszerną literaturę światową (198 pozycji), w większości z kilku ubiegłych lat. Wykorzystanie pochodnych kwasu skwarynowego jako fotosensybilizatorów procesów polimeryzacji jest stosunkowo nowym pomysłem, a literatura na ten temat jest dosyć uboga, stąd rozwijanie tych badań może przynieść duże korzyści w rozwoju współczesnych technologii.

W badaniach uzyskanych układów mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak zastosowała odpowiednio dobrane techniki instrumentalne, w tym fotoDSC, woltamperometrię cykliczną, spektroskopię  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, DSC, spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-Vis,

spektrofluorymetrię i laserową fotolizę błyskową. Świadczy to o znajomości nowoczesnych metod badawczych i ich właściwym wykorzystaniu.

Wyniki badań własnych przedstawiono w kolejnych pracach [A1] – [A13] i omówiono w autoreferacie.

Publikacje [A1] – [A3] dotyczą dwuskładnikowych układów inicjujących. Artykuł [A1] jest poświęcony nowemu fotosensybilizatorowi – 1,3-bis(4-bromofeniloamino)skwarynie (SQ2) zastosowanej z wybranymi koinicjatorami (sól boranowa – B2, jodoniowa – I1 lub *N*-metoksyfenylopirydyniowa – NO) do fotopolimeryzacji trzech wielofunkcyjnych monomerów akrylanowych (HDDA, PETA, TMPTA – skróty wg autoreferatu). Badania te są kompleksowe i wnikliwie zinterpretowane. W szczególności opisano właściwości spektroskopowe (obliczono molowe współczynniki absorpcji w różnych rozpuszczalnikach, wydajność kwantową i czasy życia fluorescencji, stałe szybkości wygaszania singletowego stanu wzbudzonego barwnika), wyznaczono potencjały utleniania i redukcji, obliczono energię swobodną Gibbsa procesu przeniesienia elektronu. Następnie zbadano kinetykę polimeryzacji pod wpływem promieniowania z zakresu 300-500 nm (w atmosferze azotu) i wyznaczono stopień konwersji monomerów. Ostatnim, bardzo ważnym etapem z punktu widzenia naukowego, było badanie metodą laserowej fotolizy błyskowej (z wykorzystaniem promieniowania  $\lambda = 355$  nm), które umożliwiło identyfikację jonorodników inicjujących polimeryzację i ich czasów życia. Pozwoliło to na wyjaśnienie mechanizmu inicjowania reakcji polimeryzacji, który zależy od rodzaju zastosowanego koinicjatora. Istotną zaobserwowaną różnicą było powstawanie anionorodników skwarynowych w układzie z solą boranową (B2), a kationorodników w obecności koinicjatorów onionowych (I1, NO), w zależności od kierunku przeniesienia elektronu.

Kolejna publikacja [A2] jest kontynuacją badań nad tym samym fotosensybilizatorem skwarynowym SQ2 ale stosowanym z 5 innymi koinicjatorami – solami *N*-alkoksoniowymi różniącymi się strukturą chemiczną (NO1-NO5) do polimeryzacji TMPTA zachodzącej pod wpływem promieniowania UV-Vis. Badania spektroskopowe i kinetyczne pozwoliły na wyselekcjonowanie układu charakteryzującego się największą efektywnością tj. największą szybkością i stopniem przemiany. Była to skwaryna SQ2 z koinicjatorem dimetoksybipirydylowym (NO4). Jednocześnie wykazano wpływ stężenia koinicjatora na parametry kinetyczne reakcji.

W obszernej pracy [A3] opisano syntezę nowych zaprojektowanych fotosensybilizatorów na bazie skwaryn aryloamoniowych (SQ1-SQ5) o różnych podstawnikach w położeniu *para* pierścieni fenylowych: H, I, Cl, Br, OH, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H. Układy te scharakteryzowano metodami analogicznymi jak poprzednio i stosując te same koinicjatory jak w [A1].

Chociaż, jak stwierdzono, ww. układy inicjujące mogą być stosowane do polimeryzacji akrylanów, Autorka dalej poszukiwała możliwości zwiększenia ich efektywności. W tym celu postanowiła wprowadzić drugi koinicjator, stąd dwie kolejne prace

dotyczą badania trójskładnikowych systemów inicjujących polimeryzację TMPTA ([A4] i [A5]). Wykorzystała tu skwarynę SQ1 jako fotoinicjator i dwa koinicjatory: sól boranową (B2) oraz jedną z soli jodoniowych (I1, I2, I77, I81, I84 lub I93). Wszystkie te kombinacje spowodowały znacznie większą szybkość polimeryzacji TMPTA i wzrost wydajności w porównaniu do zastosowanych układów dwuskładnikowych w analogicznych warunkach reakcji. Jak wyjaśniono, jest to spowodowane wzrostem stężenia rodników inicjujących [A4].

W następnej pracy [A5], w układzie trójskładnikowym zastosowano jako jeden z koinicjatorów związek krzemu - *tris*(trimetylokrzem)krzem (TTMMS) stanowiący zmiatacz tlenu, którego rolą jest ograniczenie inhibicji tlenowej. Jednak również w tym przypadku prowadzono polimeryzację w atmosferze azotu, co nie pozwala w pełni ocenić roli TTMMS w usuwaniu tlenu, bądź dezaktywacji rodników nadtlennokowych.

W kolejnym etapie badań zsyntezowano nowe fotosensybilizatory - pochodne skwarynowe zawierające podstawniki elektronodonorowe: benzotiazolowe [A6] lub pirolowe [A7], które również zostały starannie scharakteryzowane. Uzyskane dane kinetyczne w tym przypadku wskazują jednak na niezbyt dużą efektywność procesu fotoinicjowania.

Podsumowując rezultaty doktoratu można stwierdzić, że otrzymano złożone układy fotoinicjujące, wywołujące szybką fotopolimeryzację akrylanów, zachodzącą nawet w ciągu kilku sekund. Przy zastosowaniu układów trójskładnikowych stopień konwersji TMPTA wynosi maksymalnie nieco ponad 50% ale w pozostałych przypadkach jest znacznie mniejszy. Wyjątkiem była polimeryzacja monomeru HDDA, gdzie osiągnęto nawet ponad 70% przemiany ale ten monomer był używany tylko w pierwszym etapie badań [A1]. Obecność pozostałości nieprzereagowanych monomerów w polimerze (o ile nie zostały usunięte) stanowi wadę, ponieważ mogą one wywoływać działanie toksyczne.

Porównanie efektywności badanych układów z handlowo dostępnymi fotoinicjatorami pozwala wyciągnąć wniosek, że niektóre z nich (głównie trójskładnikowe) mogą z powodzeniem zostać wykorzystane w praktyce.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- zaprojektowanie innowacyjnych dwu- lub trójskładnikowych układów efektywnie fotoinicjujących polimeryzację akrylanów;
- syntezę 13 nowych barwników skwarynowych pełniących rolę fotosensybilizatorów;
- zbadanie kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji z udziałem zaproponowanych układów inicjujących;
- wykazanie korzystnego wpływu drugiego koinicjatora wprowadzonego do dwuskładnikowego układu inicjującego;
- wyjaśnienie mechanizmów działania tych nowych układów fotoinicjujących w procesie polimeryzacji akrylanów.

W rozprawie nie znalazłam usterek językowych, ani edytorskich ale nasuwają mi się pewne pytania:

- W części teoretycznej autoreferatu Autorka wspomina o możliwości zastosowania układów fotopolimeryzowanych w medycynie (np. kleje tkankowe do leczenia ran). Prosiłabym o przybliżenie tego zagadnienia na rozprawie.
- Jakie są możliwości wdrożenia zaprojektowanych układów fotoinicjujących do produkcji przemysłowej?
- Czy dobre właściwości fotoinicjujące układów, przebadanych w polimeryzacji konkretnych monomerów (głównie TMPTA), będą uniwersalne, tzn. czy ich działanie w przypadku monomerów innych niż akrylanowe będzie również wystarczająco efektywne? Czy będą działały w przypadku monomerów z jednym wiązaniem podwójnym?
- Kinetykę polimeryzacji badano w atmosferze obojętnej (azot). Z punktu widzenia zastosowań przemysłowych korzystne byłoby stosowanie atmosfery powietrza. Czy obecność tlenu dyskwalifikuje zaproponowane układy? Jak znaczący efekt inhibujący tlenu można przewidzieć?

### **Ocena bibliometryczna rozprawy i całokształtu pracy naukowej**

Publikacje składające się na rozprawę charakteryzują się zróżnicowanym współczynnikiem oddziaływania IF (0,399-5,582). Wyróżniają się tu prace w renomowanych czasopismach takich jak *Polymer Chemistry* (2 artykuły), *RSC Advances* (2), czy *Journal of Polymer Science, Part A* (1), gdzie musiały sprostać wysokim wymaganiom recenzentów. Sumaryczny IF tych publikacji wynosi 23,386, a liczba punktów MEiN – 605.

Ponadto mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak jest współautorką 6 innych publikacji w wysokopunktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym (w 5 z nich jest pierwszym autorem), dotyczących badania barwników, które również mogą znaleźć zastosowanie jako fotoinicjatory polimeryzacji. Zatem całkowity IF wynosi 51,483, liczba punktów MEiN – 1285, a indeks Hirscha równa się 7. Do tego należy doliczyć 3 artykuły w monografiach konferencyjnych i 3 zgłoszenia patentowe.

Doktorantka czynnie uczestniczyła w krajowych konferencjach naukowych wygłaszając 3 referaty i przedstawiając 4 postery (w tym jeden na wirtualnym sympozjum europejskim). Brała też udział w realizacji projektu NCN, Opus 9 i NCBiR, Lider X.

Moim zdaniem, stanowi to bardzo dobry dorobek młodego adepta nauki.

Mgr inż. Alicja Balcerak-Woźniak uzyskała dwie nagrody (złoty medal i nagrodę specjalną) na targach E-NOVATE w 2022 r. za innowacyjne kompozycje fotoinicjujące do otrzymywania polimerowych powłok fluorescencyjnych.

Uczestniczyła też w dwóch kilkutygodniowych stażach: w Polcoat Sp. z o.o. w Bydgoszczy i Międzynarodowym Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Z pewnością pozwoliło to Doktorantce na zapoznanie się z technologicznymi aspektami otrzymywania powłok ochronnych. Jest to ważne doświadczenie dla pracowników naukowych planujących prace naukowe pod kątem zastosowań praktycznych.

## Podsumowanie

Rozprawa stanowi zbiór 7 powiązanych ze sobą merytorycznie publikacji w indeksowanych czasopismach międzynarodowych z załączonym omówieniem (tj. autoreferatem). Tematyka wpisuje się w dyscyplinę nauk chemicznych z dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych i zawiera istotne elementy nowości naukowych dotyczące otrzymywania materiałów o potencjalnych zastosowaniach.

Doktorantka wykazała się wiedzą z kilku dziedzin chemicznych (chemia organiczna, fotochemia, chemia polimerów, analiza instrumentalna), dobrym warszatem eksperymentalnym i umiejętnością wnikliwego interpretowania wyników badań.

Postawiony cel rozprawy został osiągnięty - otrzymano złożone układy fotoinicjujące (w tym 13 nowych pochodnych skwarynowych) i udowodniono ich skuteczne działanie. Uważam, że uzyskane rezultaty badań naukowych mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak stanowią cenny wkład do aktualnego stanu wiedzy na temat innowacyjnych fotoinicjatorów polimeryzacji.

Jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wymagania ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. dotyczące nadania stopnia doktora i składam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny - Nauki Chemiczne Politechniki Bydgoskiej o dopuszczenie mgr inż. Alicji Balcerak-Woźniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu na obszerny zakres prac badawczych na wysokim poziomie, uzyskanie nowych efektywnych fotoinicjatorów, cenną, merytoryczną interpretację na temat mechanizmów działania badanych układów i pokaźny dorobek naukowy w postaci 13 współautorskich publikacji (wszystkie w czasopismach z listy JCR) oraz 3 zgłoszeń patentowych związanych z tematyką rozprawy (choć nie dołączonych do ocenianych osiągnięć), wnoszę o jej wyróżnienie.

*H. Kaczmarek*