

Prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny  
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii  
ul. Gronostajowa 3, 30-387 Kraków  
Email: [zapotocz@chemia.uj.edu.pl](mailto:zapotocz@chemia.uj.edu.pl)



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

## RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Teper  
pt.: "Gwieździste powierzchnie poli(metakrylanu N.N'-  
dimetyloaminoetylu) do zastosowań biologicznych"**

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje przede wszystkim zagadnienia związane z otrzymywaniem i charakterystyką gwieździstych polimerów o ramionach złożonych z poli(metakrylanu N.N'-dimetyloaminoetylu), PDMAEMA, modyfikacje tych polimerów oraz ich osadzanie na powierzchni stałej w celu uzyskania powłok o właściwościach antybakteryjnych. Przedstawione w dysertacji badania dotyczą zarówno polimerów otrzymywanych w roztworze, jak i cienkich filmów polimerowych utworzonych ze zszyntezowanych polimerów gwieździstych oraz ich charakterystykę biologiczną.

Otrzymywanie i badanie polimerów o złożonej strukturze, w tym polimerów gwieździstych, znajduje się w kręgu głównego nurtu fizykochemii polimerów, który zmierza także do powierzchniowej immobilizacji makrocząsteczek o interesujących właściwościach, niezbędnej do wielu ich aplikacji. Takimi układami, uzyskanymi różnymi metodami szczepienia polimerów do powierzchni zajęła się też Doktorantka w swojej pracy.

Doktorantka na początku rozprawy zawarła krótki wstęp i przedstawiła zasadniczy cel pracy, jakim było otrzymanie cienkich warstw polimerów gwieździstych PDMAEMA o efektywnym działaniu antybakteryjnym. Wyróżniła też cele szczegółowe jakimi były odpowiednie modyfikacje tych warstw w celu poprawy efektu antybakteryjnego.

Kolejny rozdział pracy obejmuje przegląd literatury naukowej w tematyce rozprawy. W szczególności obejmuje on (1) metody syntezy, właściwości i zastosowania polimerów gwieździstych pracy obejmuje zagadnienia związane z otrzymywaniem polimerów gwieździstych oraz ich właściwościami, (2) sposoby otrzymywania nanowarstw polimerów gwieździstych oraz ich zastosowania biomedyczne, (3) polimery o właściwościach antybakteryjnych oraz (4) wybrane metody charakterystyki polimerów immobilizowanych na powierzchni. Przygotowany przegląd dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia badane i pisywane w dalszej części dysertacji. Zawiera m.in. opis metodologii stosowanej przez doktorantkę w zakresie syntezy i charakterystyki polimerów gwieździstych oraz uzasadnienie celowości podejmowanych badań. Został on napisany rzeczowo, w sposób przejrzysty i systematyczny oraz obejmuje wystarczająco szeroki zakres literatury (ponad 250 cytowanych publikacji), co wskazuje na zgłębienie przez Doktorantkę tematyki pracy oraz odpowiednie usytuowanie tej tematyki badawczej w kontekście badań światowych.

Część eksperymentalną pracy doktorskiej rozpoczyna przedstawienie użytych materiałów i reagentów oraz szczegółowy opis procedur, w tym polimeryzacji, stosowanych przez Doktorantkę. W pracy, została wykorzystana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP), która posiada ugruntowaną pozycję w chemii polimerów jako bardzo wszechstronna metoda otrzymywania polimerów nawet o złożonej strukturze, w sposób kontrolowany. Autorka użyła ATRP zarówno do syntezy polimerów liniowych, jak i polimerów gwieździstych o ramionach z homo- i kopolimerów metakrylanów. Przedstawione zostały także metody zastosowane metody szczepienia polimerów do powierzchni (chemiczna i fotochemiczna), modyfikacje chemiczne polimerów i utworzonych warstw oraz sposoby badania właściwości antybakteryjnych. Liczne (naliczyłem aż 16) fizykochemiczne metody badawcze stosowane w niniejszej pracy zostały też opisane – zastosowanie wielu, często bardzo zaawansowanych

metod charakterystyki otrzymywanych polimerów i cienkich warstw świadczy o bardzo szczegółowej analizie jakiej podlegały uzyskiwane układy.

Dalsza część praca przedstawia wyniki eksperymentalne oraz ich dyskusję, zmierzające do otrzymania afektywnych powłok antybakteryjnych na bazie polimerów gwieździstych. W pierwszym etapie Doktorantka zastosowała dwie metody naszczenia otrzymanych wcześniej w roztworze polimerów gwieździstych: (1) fotochemiczną z wykorzystanie podłoża funkcjonalizowanego pochodną benzofenonu oraz (2) chemiczną wykorzystując karbonylodiimidazol jako czynnik sprzęgający. W drugim przypadku konieczne było utworzenie kopolimerów metakrylanu N.N'-dimetyloaminoetylu i metakrylanu glikolu oligoetylenowego w celu wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych niezbędnych do efektywnej immobilizacji na podłożu. W obu przypadkach udało się uzyskać nanometrowej grubości trwałe, szczepione do podłoża warstwy polimerowe, choć w przypadku metody fotochemicznej, z uwagi na możliwość zachodzenia reakcji ubocznych w wyniku naświetlania wysokoenergetycznym promieniowaniem (długość fali 254 nm), powstawały grubsze warstwy wskazujące na tworzenie wielowarstw. Tak otrzymane szczepione polimery gwieździste okazały się mieć generalnie lepsze właściwości antybakteryjne niż polimery liniowe, choć zależało to od skali czasowej ekspozycji tych warstw na działanie bakterii.

Generalnie jednak poziom bakteriobójczości nie był zadowalający, stąd podjęte przez Doktorantkę próby poprawy tych właściwości poprzez czwartorzędowanie grup aminowych w szczepionych na powierzchni polimerach gwieździstych. Zastosowane czynniki czwartorzędujące udało się efektywnie zastosować zarówno do modyfikacji gwiazd w roztworze (modelowo), jak i nanowarstw polimerów gwieździstych. Okazało się, że przy krótkim czasie (1h) ekspozycji, najlepsze właściwości antybakteryjne wykazały warstwy czwartorzędowane 1-bromooktanem, ale dla dłuższych czasów ekspozycji (24h) warstwy czwartorzędowane bromoetanem okazały się bardziej efektywne.

Ostatnim sposobem dalszej poprawy właściwości antybakteryjnych nanowarstw było wprowadzenie nanocząstek srebra, które były otrzymywane in situ w szczepionych na powierzchni polimerach, dzięki ich właściwościom redukującym i stabilizującym nanocząstki. Dla tych układów osiągnięto zdecydowanie najlepsze właściwości antybakteryjne względem

wszystkich badanych szczepów. Pokazano, co bardzo istotne, wydłużoną efektywność działania antybakteryjnego wskazującą na znaczącą immobilizację nanocząstek srebra w otrzymanych nanowarstwach polimerowych, co jest kluczowe dla potencjalnych zastosowań tych układów.

Należy podkreślić, że na wszystkich etapach pracy eksperymentalnej wykonywane były dobrze zaplanowane badania porównawcze/modelowe na bazie polimerów w roztworze. Na podkreślenia zasługuje wykorzystanie licznych i często zaawansowanych metod badawczych w szczególności do badań polimerów szczepionych na powierzchni, co jest zadaniem skomplikowanym w kontekście nanometrycznej grubości warstw zbudowanych z miękkiej materii.

Przedstawione wyniki badań biologicznych weryfikują uzyskanie celów badawczych, które zostały sformułowane przez Doktorantkę. Wyniki badań przedstawione zostały w sposób przejrzysty i systematyczny z właściwą dyskusją wypływającą z przedstawionych wyników eksperymentalnych. Zastosowanie wielu metod badawczych do charakterystyki polimerów oraz poprawne wyciąganie wniosków z otrzymanych wyników świadczy o dojrzałości naukowej doktorantki. Do samego język rozprawy zarówno pod względem merytorycznym, jak i gramatycznym oraz stylistycznym nie mam zastrzeżeń.

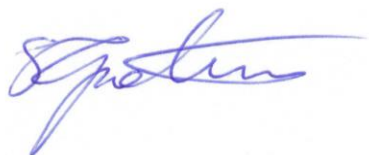
Do mojej generalnie wysokiej oceny przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej chciałbym dołożyć kilka drobnych uwag. (1) Nie do końca wiem jak należy rozumieć stężenie czwartorzędowych grup amoniowych (nie aminowych, jak pisze Doktorantka) przedstawione np. w tabeli 5.7. O ile liczba tych grup przypadających na jednostkę powierzchni warstwy jest jasna, to stężenie wyrażone w  $\text{mg/mL/cm}^2$  wymaga lepszego przedstawienia. (2) Grubość cienkich warstw polimerów gwieżdzistych szczepionych metodą chemiczną wzrasta nieproporcjonalnie ze wzrostem masy molowej polimeru (tabela 5.11). Jaka może być przyczyna kilkukrotnego wzrostu grubości warstwy przy stosunkowo niewielkim wzroście masy molowej (z 200 do 340  $\text{kg/mol}$ )?

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa stanowi bardzo interesujący wkład w badania nad polimerami gwieżdzistymi, w szczególności w zakresie ich efektywnego szczepienia do powierzchni, jak też optymalizacji właściwości antybakteryjnych i stosowania ich jako platformy makromolekularne do syntezy i immobilizacji nanocząstek metalicznych. Pani mgr inż. Paulina

Teper wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie, właściwego doboru technik badawczych i wyciągania rzetelnych wniosków na podstawie uzyskanych wyników badań. Przedstawiony materiał badawczy był podstawą 3 publikacji w cenionych czasopismach specjalistycznych, a Doktorantka jest współautorką 4 innych publikacji. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę, zatem do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Teper do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, z uwagi na wysoką jakość warsztatu badawczego i w kontekście osiągnięć badawczych w ramach pracy doktorskiej, udokumentowanych trzema publikacjami, w których Doktorantka jest pierwszą autorką, co świadczy o Jej dominującym wkładzie w powstanie tych publikacji, wnoszę o wyróżnienie rozprawy Pani mgr inż. Pauliny Teper.

Szczepan Zapotoczny



Kraków, 12 czerwca 2022 roku