



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
czł. koresp. PAN
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 04.12.2023 r.

RECENZJA

**całości kształtu dorobku naukowego oraz organizacyjno-dydaktycznego
dr Urszuli Mizerskiej
– będącego podstawą o ubieganie się o nadanie stopnia naukowego
doktora habilitowanego, w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych
w dyscyplinie nauki chemiczne**

Dane formalne

Recenzję wykonano zgodnie z decyzją Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi (Uchwała nr 20/153.2023 z dn. 25 września br.).

Przedmiot opinii stanowi dorobek naukowy dr Urszuli Mizerskiej (w tym przedłożony monotematyczny zbiór osiągnięcia habilitacyjnego zatytułowany „Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)” w postaci 9 oryginalnych publikacji naukowych – wszystkie prace są notowane na tzw. liście *JCR*. Przedstawiono także informacje o pozostałych osiągnięciach naukowo-badawczych, jak również organizacyjnych Kandydatki zatrudnionej obecnie na stanowisku adiunkta w Dziale Nanomateriałów Polimerowych CBMiM PAN w Łodzi.

Dane osobowe

Pani Urszula Mizerska w roku 2000 uzyskała tytuł zawodowy magistra na podstawie pracy zatytułowanej „Konduktometryczne badania elektrolitów typu 1-1 w mieszaninach wody z metanolem” wykonanej pod promotorstwem dra hab. Adama Balda, prof. UŁ, stając się absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Z kolei w roku 2010 na podstawie dysertacji doktorskiej pt. „Synteza polimerów i materiałów krzemowych z bioaktywnymi grupami azotowymi” nadano Kandydatce decyzją Rady Naukowej CBMiM PAN w Łodzi stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych w zakresie chemii. Rozprawę wyróżniono. Promotorem pracy doktorskiej Pani Urszuli Mizerskiej był prof. dr hab. Julian Chojnowski, a recenzentami postępowania: prof. dr hab. inż. Jerzy Łukasiak i dr hab. Krzysztof Strzelec.

Pani Urszula Mizerska była zatrudniona na różnych etatach w CBMiM PAN w Łodzi piastując obecnie stanowisko adiunkta. Szczegółowy czasookres zatrudnienia podano poniżej:

2022 - adiunkt w Dziale Nanomateriałów Polimerowych; 2013 - specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych; 2005 - chemik w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych; 2001 - chemik w Samodzielnej Pracowni Polimerów Heteroorganicznych.

Kandydatka zrealizowała jeden miesięczny staż naukowy w Centrum Papiernictwa i Poligrafii Politechniki Łódzkiej.

Charakterystyka dorobku naukowego

Łączny dorobek naukowy dr Urszuli Mizerskiej (wg danych zawartych w dokumentacji) obejmuje 41 artykuły opublikowane w czasopismach notowanych w bazie *Journal Citation Reports – Clarivate* (w tym 5 przed doktoratem), jest ponadto współwórczynią 3 patentów krajowych oraz jednego zgłoszenia międzynarodowego.

Dane naukometryczne Kandydatki (wg bazy WoS) przedstawiają się następująco: indeks Hirscha – 12, cytowania – 484 (385 bez autocytowań), liczba punktów MEiN – 3840, sumaryczny IF – 180,081 (co daje wartość 4,392 na jeden artykuł). Parametry te można uznać za dobre.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Trzon rozprawy habilitacyjnej dr Urszuli Mizerskiej nt. „Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)” stanowią rezultaty badań opublikowane w formie 9 oryginalnych publikacji indeksowanych w wykazie czasopism punktowanych MEiN, posiadających obieg międzynarodowy. Kandydatka opublikowała swoje prace habilitacyjne w takich czasopismach jak: *Polymers for Advance Technology* (2 osiągnięcia), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *Ceramics International* (3 artykuły), *Journal of Materials Science, Materials* (2 prace). Indeks oddziaływania tych czasopism zawiera się w granicach 3,518-4,527. Sumaryczny *Impact Factor* prac habilitacyjnych (również z roku opublikowania) wynosi 36,607 (co w przeliczeniu na jeden artykuł daje wartość 4,067). W sześciu pracach Pani Urszula Mizerska jest pierwszą autorką, a tylko w 4 korespondencyjną. Fakt ten jest dla mnie dość zaskakujący, czy niejasny, zważywszy na to, że w tego typu postępowaniach to właśnie Habilitant winien być *spiritus movens* osiągnięcia. Kandydatka udokumentowała swój udział w osiągnięciu jako wiodący autor składając stosowne oświadczenia, gdzie dodatkowo współautorzy zadeklarowali wsparcie merytoryczne w ramach swoich kompetencji.

Osiągnięcie habilitacyjne Pani dr Urszuli Mizerskiej wpisuje się w poszukiwanie nowych materiałów o unikalnych właściwościach i funkcjach użytkowych. Habilitantka postanowiła wykorzystać potencjał reakcyjny polihydrometylosiloksanu (PHMS) jako przedstawiciela polisiloksanów, o zbliżonych właściwościach do polimerów nieorganicznych jakimi są krzemionki i krzemiany, uwypuklając jego najważniejsze zalety.

Celem nadrzędnym badań składającym się na ocenianą rozprawę habilitacyjną było otrzymanie nowych materiałów krzemowych o mikrometrycznych rozmiarach o budowie 3D oraz cienkich warstw 2D o nanometrycznych grubościach poprzez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS-u). Docelowymi materiałami były: mikrosfery polisiloksanowe, mikrosfery ceramiczne krzemotleno-węglowe (SiOC) i z węgla krzemu (SiC) oraz polisiloksanowe materiały powłokowe. Otrzymanie tych materiałów wymagało opracowania strategii działania w celu skorelowania funkcjonalizacji

PHMS-u z procesem sieciowania i formowania materiałów 2D (powłok) i 3D (mikrosfer) oraz ich pożądanymi właściwościami. W zrealizowanych badaniach Pani Urszula Mizerska wykazała, że funkcjonalizacja dostępnych grup SiH i sieciowanie PHMS może prowadzić do otrzymania materiału o określonych, zdefiniowanych właściwościach. Do realizacji tych zamierzeń wybrano dwie drogi sieciowania: hydrosililowanie w obecności katalizatora Karstedta (kompleksu Pt(0)) oraz samorestrukturyzację polimeru liniowego. Pierwszej metody użyto do otrzymania mikrosfer siloksanowych, z kolei drugą z nich wykorzystano do syntezy materiału powłokowego. Do otrzymania mikrosfer ceramicznych SiCO i SiC Habilitantka zastosowała pirolizę/sieciovanie termiczne mikrosfer z PHMS. Warto zaznaczyć, że reakcja hydrosililowania w obecności katalizatora Karstedta jest metodą szeroko opisaną w literaturze przedmiotu i stanowi niejako fundament tego typu prowadzenia reakcji. Stąd w pierwszym podejściu Pani Urszula Mizerska podjęła się opracowania syntezy mikrosfer z poliwdorosiloksanu funkcjonalizowanego grupami alkoksylowymi i fenyloetylowymi. Celem modyfikacji PHMS-u izopropanolem, wprowadzającej ugrupowania alkoksylowe do łańcucha, była kontrola właściwości hydrofilowych mikrosfer, jak również udoskonalenie metody ich syntezy. Z kolei celem wprowadzenia grup 2-fenyloetylowych do PHMS-u było zwiększenie zawartości węgla aromatycznego w materiale końcowym. Strategię uzyskania mikrosfer o różnym stopniu hydrofilowości oparto na wprowadzeniu we wstępnym etapie określonej ilości grup izopropoksylowych do PHMS-u. Uzyskano to poprzez dodanie odpowiedniej ilości alkoholu izopropylowego do mieszaniny reakcyjnej, a następnie po dodaniu DVTMDS-u do reaktora prowadzono hydrosililowanie. Ponadto zaproponowano badania lepkości układu w pierwszym etapie tego procesu, aby precyzyjniej określić moment, w którym powinna nastąpić emulsyfikacja. Rezultaty tych badań opisano w czasopiśmie *Polymers for Advance Technology*. W dalszej kolejności Kandydatka do najwyższego stopnia naukowego postanowiła projektować mikrosfery o różnej zawartości pierścieni aromatycznych. Realizowano ten proces w oparciu o wprowadzenie we wstępnym etapie reakcji grup fenyloetylowych do PHMS-u, co uzyskano poprzez reakcję styrenu z PHMS w dioksanie w obecności katalizatora Karstedta Pt(0).

O potencjale użytkowym generowanych materiałów decydują ich właściwości fizykochemiczne. Jednym z tych parametrów jest stopień hydrofilowości (hydrofobowości). Celem weryfikacji przydatności mikrosfer polisiloksanowych w zastosowaniach biomedycznych (zasyпки z substancją aktywną) dokonano badań charakteru hydrofilowo-hydrofobowego tych materiałów. Parametry te są także kluczowe dla zastosowań tego typu wypełniaczy w układach polimerowych. Zmiany ugrupowań silanolowych dokonywano na skutek dodatku alkoholu izopropylowego podczas wytwarzania mikrosfer, natomiast zmiany powierzchniowe były skutkiem modyfikacji z trimetylochlorosilanem lub trimetyloetylosilanem. Do oceny parametrów hydrofilowo-hydrofobowych mikrostruktur Habilitantka zastosowała metodę statycznego kąta zwilżania zakładając ciągłą jednolitą ich warstwę. Uważam, że to założenie jest zbyt ogólne i może prowadzić do otrzymywania „zafałszowanych” rezultatów. Materiały porowate (w tym przypadku uwzględniamy głównie zewnętrzną strukturę porowatą) testuje się z wykorzystaniem metody zwilżania powierzchni na skutek penetracji cieczy (testy wzniesienia kapilarnego). Metodę statycznego kąta zwilżania stosuje się do testowania powierzchni płaskich (najlepiej nieporowatych – „gładkich”). Z kolei zastosowanie modeli adsorpcyjnych (sorpcja wybranego barwnika organicznego) jest ciekawym rozwiązaniem, chociaż bardzo żmudnym i pracochłonnym.

Adsorpcję

γ -globuliny uznają za celową, zważywszy przeznaczenie uzyskiwanych materiałów do aplikacji medycznych. Ze względu na możliwość wprowadzania ładunku do grup funkcyjnych, badania adsorpcji γ -globuliny prowadzono w roztworach o różnym pH: 5.2, 7.4 oraz 9.2. Stwierdzono, że niezależnie od pH wszystkie modyfikacje wpłynęły na wzrost adsorpcji γ -globuliny do powierzchni mikrosfer. Wartościowym i bardzo ważnym wynikiem jest to, że wprowadzając grupę imidazolową otrzymano materiał, dla którego adsorpcja γ -globuliny zależy od pH roztworu. Pozwala to wnioskować, że za adsorpcję w dużym stopniu odpowiada protonowana grupa imidazolowa i jej współistnienie z formą niezjonizowaną. Odwrotna sytuacja występuje w przypadku jonowej grupy imidazoliowej, gdzie niezależnie od pH zanotowano identyczny charakter adsorpcji. Habilitantka podkreśliła, że tym przypadku nie mamy do czynienia ze współistnieniem dwóch form, gdyż nie ma formy niezjonizowanej. Uważam te badania za cenne, niemniej jednak brakuje tu skorelowania rezultatów z pełnymi pomiarami właściwości elektrokinetycznych układu. Wyznaczenie i skorelowanie potencjału dzeta będącego efektem sprotonizowanej/zjonizowanej grupy imidazoliowej z efektami adsorpcji γ -globuliny dałoby pełen obraz właściwości, w tym koloidalnych układu.

Do funkcjonalizacji mikrosfer Pani dr Urszula Mizerska wykorzystwała silany z grupami 3-chloropropylową, 3-aminopropylową, 3-N-imidazolopropylową i ich jonowymi pochodnymi. Pierwsze dwa układy nie budzą mojej obawy, z kolei kolejne mogą nieść skutki uboczne, w szczególności w zastosowaniach medycznych. Ponadto mikrosfery z dużą ilością grup SiOH funkcjonalizowano za pomocą (3-merkaptopropyl)metylodimetoksylsilanu lub (3-merkaptopropyl)dimetylometoksylsilanu. Wprowadzone grupy tiolowe -SH posłużyły do przyłączenia jonów srebra, co miało nadać charakter biobójczy zmodyfikowanym mikrosferom. Jest to bardzo ciekawa i skuteczna droga do uzyskania biobójczych czy antybakteryjnych układów, zważywszy na duże powinowactwo metali szlachetnych do ugrupowań SH (potwierdzone licznymi i opisanymi w literaturze badaniami z nanocząstkami złota czy srebra). Badania mikrobiologiczne były prowadzone w ramach współpracy naukowej z dr. Rafałem Hałasą z Zakładu Mikrobiologii Farmaceutycznej Wydziału Farmaceutycznego Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego co uznają za bardzo cenne.

W ramach projektu badawczego Miniatura-3 finansowanego przez NCN, którego Pani Urszula Mizerska była kierownikiem, zaproponowano syntezę mikrosfer o różnej zawartości diwinylobenzenu jako środka sieciującego, a następnie ich ceramizację w temp. 1600°C w atmosferze Ar w celu otrzymania materiału w postaci węgla krzemu. Dotychczas nikt poza Habilitantką nie otrzymał ceramicznych mikrosfer przez ceramizację polisiloksanu w tak wysokich temperaturach. Nadmienię, że SiC jest materiałem o niezwykłych właściwościach (fizycznych i chemicznych) i znajduje zastosowanie w najnowocześniejszych technologiach. Kandydatka podkreśla, że jest to metoda tańsza niż podczas użycia polikarbosilanu co daje tej koncepcji nowe możliwości.

Interesujący obiekt badań jaki podjęła dr Urszula Mizerska dotyczy mikrosfer SiCO z DVB. Są one odporne na wysoką temperaturę, idealnie zachowują swój kulisty kształt i dopiero powyżej 400°C tracą grupy organiczne. Mikrosfery, które powstały w reakcji hydrosililowania PHMS-u z różnymi środkami sieciującymi, jak: 1,2-diwinylo-1,1,2,2-tetrametylo-disiloksan (DVTMDS), diwinylobenzen (DVB) i 1,3,5,7-tetrametylo-1,3,5,7-tetrawinylocyklotetrasiloksan (V4) pirolizowano w temperaturach

400-1200°C w atmosferze argonu. Badano także cząstki, które otrzymano z PHMS-u funkcjonalizowanego alkoholem izopropylowym i styrenem, a następnie sieciowano za pomocą DVTMDS. Wyniki tych badań przedstawiono w publikacji autorstwa W. Fortuniak i inni opublikowanej w *Ceramics International* 42, 2016, 11654-11665. Uważam, że badania są celowe z wyłączeniem dodatków styrenu, który ma kancerogenne właściwości.

Ciekawym kierunkiem poznawczym było uzyskanie beztlenowego materiału SiC z kontrolowaną zawartością Cf, przy stosunkowo wysokiej wydajności ceramizacji i zachowaniu kulistego kształtu cząstki ceramicznej. Ponadto zbadano możliwości powstawania porów w materiale SiC poprzez kontrolowanie powstawania produktów gazowych podczas procesu redukcji karbotermicznej. Porowatość wyznaczano z użyciem porozymetrii rtęciowej.

Ostatni etap badań zaprezentowany w osiągnięciu habilitacyjnym był związany z otrzymywaniem materiału powłokowego 2D wg nowej metody sieciowania polihydrometylosiloksanu opartej na odkrytej z zasadniczym udziałem Habilitantki reakcji jego restrukturyzacji. Badania te zaprezentowano w pracy zatytułowanej „*Self-Restructuring of Polyhydromethylsiloxanes by the Hydride Transfer Process: A New Approach to the Cross-Linking of Polysiloxanes and to the Fabrication of Thin Polysiloxane*”, opublikowanej w wydawnictwie MDPI (*Materials*; 2022, 15, 6981). Bazowano na zdobytym uprzednio doświadczeniu gdzie reakcje pomiędzy łańcuchami polimeru prowadzi do przemiany liniowego PHMS w silnie rozgałęziony polimer siloksanowy lub sieć siloksanową. Wykazano, że podobny proces między dwoma łańcuchami polisiloksanu zachodzi jako uboczna reakcja w opisanym polimeryzacji 1,3,5,7-tetrahydro-1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksanu. Ma on miejsce poprzez przeniesienie jonu wodorkowego pomiędzy atomami krzemu, katalizowane tris(pentafluorofenyl)boranem (TPFPB). Habilitantka jako medium reakcyjne (restrukturyzacyjne) zastosowała toluen. Przewaga tej koncepcji nad istniejącymi reakcjami rozgałęziania i sieciowania polega na tym, że przebiega w temperaturze pokojowej bez niskocząsteczkowego środka sieciującego, pod nieobecność wody, grup silanolowych lub innych związków protonowych i nie wykorzystuje katalizatorów metalicznych.

Podsumowując, za najważniejsze osiągnięcie poznawcze Pani dr Urszuli Mizerskiej uznaję: opracowanie syntezy nowych mikrosfer sieciowanych diwinylobenzenem (DVB) jako prekursorów materiałów ceramicznych; otrzymanie po raz pierwszy mikrosfer z węgliku krzemu (SiC) przez ceramizację mikrosfer polisiloksanowych sieciowanych diwinylobenzenem oraz otrzymanie nowej grupy rozgałęzionych polimerów siloksanowych metodą samorestrukturyzacji w wyniku reakcji przeniesienia wodorkowego między atomami krzemu.

Szkoda, że Pani Urszula Mizerska nie włączyła uzyskanego patentu do podstawy wniosku, byłoby to znaczące wzmocnienie użyteczne osiągnięcia. Muszę ponadto wskazać, że opis osiągnięcia habilitacyjnego został przedstawiony bardzo chaotycznie, niechronologicznie i dość „powierzchniowo”. Jestem przekonany, że poziom naukowy Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi winien reprezentować znacząco wyższe standardy – które znam z wcześniejszych działań na rzecz tej Instytucji.

Ewaluacja działalności dydaktycznej, organizacyjnej oraz informacji o popularyzacji nauki

Do ważnych aktywności pracownika badawczego czy badawczo-dydaktycznego należy umiejętność zdobywania środków na działalność badawczą i edukacyjną. Pani dr Urszula Mizerska zrealizowała jeden projekt badawczy NCN w ramach programu Miniatura, którego była kierownikiem. Ponadto była wykonawcą czy głównym wykonawcą w 7 innych projektach finansowanych przez KBN, MNiSW czy inne resorty.

Kandydatka do najwyższego stopnia naukowego nie odbyła żadnego stażu zagranicznego, a jedynie krótki (miesięczny) w pobliskiej Politechnice Łódzkiej.

Habilitantka zrecenzowała tylko kilkanaście artykułów (mimo dość bogatego doświadczenia) nadesłanych do czasopism naukowych.

Dr Mizerska nie wykazała we wniosku żadnej aktywności dydaktycznej czy popularyzatorskiej naukę.

Podsumowując aktywność organizacyjną i dydaktyczną (uwzględniając miejsce pracy Kandydatki), stwierdzam, że jest ona co najwyżej umiarkowana.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie oceny całokształtu dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego, ze szczególnym uwzględnieniem monotematycznego cyklu prac nt. „Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)” stwierdzam, że Pani dr Urszula Mizerska wykazuje umiarkowany potencjał naukowy, potwierdzony uzyskanymi osiągnięciami po otrzymaniu stopnia doktora, przyczyniając się do rozwoju dyscypliny nauki chemicznej, w szczególności w zakresie rozwoju polisiloksanów jako prekursorów użytecznych związków czy materiałów. Habilitantka potwierdziła swoje kompetencje naukowe publikując rezultaty swoich badań w czasopismach o międzynarodowym oddziaływaniu z umiarkowanymi współczynnikami wpływu. Wysoko oceniam działalność wynalazczą Kandydatki.

Całokształt osiągnięć Kandydatki oceniam warunkowo pozytywnie, prosząc o stawienie się Pani dr Urszuli Mizerskiej na posiedzenie Komisji, aby uzyskać obiektywną i jednoznaczną wiedzę na temat Jej dokonań naukowych i dalszej wizji rozwoju. Nadmieniam ponadto, że dokumentację przedstawiono zgodnie z obowiązującymi przepisami z zaznaczeniem ww. uchybień.

Według mojej oceny, bazującej wyłącznie na ewaluowanej dokumentacji, uważam (biorąc pod uwagę wszelkie ww. uwagi czy spostrzeżenia), że Pani dr Urszula Mizerska spełnia wymogi formalne i merytoryczne (jednakże w minimalnym stopniu) celem uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemicznej. Zatem stwierdzam, że zostały spełnione, wymagania określone w art. 219 Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późniejszymi zmianami) stawiane kandydatom do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego. Wnioskuje zatem do Wysockiej Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o przeprowadzenie dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

