

Dr hab. Szymon Bocian, prof. UMK Toruń  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

11 grudnia 2023

### Ocena osiągnięcia naukowego

Pani dr Urszuli Mizerskiej

zatytułowanego „*Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)*”

#### Dane ogólne

Pani dr Urszula Mizerska ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w 2000 roku. Dziesięć lat później (2010 r.) uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na podstawie rozprawy doktorskiej pt. „Synteza polimerów i materiałów krzemowych z bioaktywnymi grupami azotowymi”. Promotorem pracy był prof. dr hab. Julian Chojnowski. Od roku 2022 Habilitantka jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Dziale Nanomateriałów Polimerowych, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN.

#### Analiza formalna osiągnięcia

Przedłożone do oceny osiągnięcie naukowe zatytułowane „*Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)*” to cykl dziewięciu oryginalnych prac opublikowanych w latach 2015-2022 w czasopismach z listy *Journal Citation Report* takich jak: *Polymers for Advance Technology* (2), *Journal of Inorganic and Organometalic Polymers and Materials* (1), *Ceramics International* (3), *Journal of Material Science* (1) i *Materials* (2). Wszystkie opracowania to prace zbiorowe. Łącznie jest to 23 współautorów, przy czym wkład Habilitantki na podstawie oświadczeń oceniam jako wiodący. Żaden ze współautorów nie deklarował udziału w formie wiodącego planowania i koncepcji badań. Habilitantka w 6 pracach jest pierwszym autorem i jednocześnie w 4 pracach autorem korespondencyjnym. Sumaryczny *IF* tych publikacji wynosi 36,6, co daje bardzo dobry średni *IF* równy 4,07 dla każdej z prac. Całkowita liczba cytacji tych prac na dzień złożenia dokumentów wynosi 79, przy czym liczba cytacji jest bardzo zróżnicowana, od 1 dla pracy (U7, U8, U9) do 17 dla pracy (U6). Wynik średni to ~ 9 cytacji.

### **Analiza merytoryczna osiągnięcia**

W swoich badaniach Dr Urszula Mizerska skupiła się na tematyce materiałów krzemowych, ze szczególnym wskazaniem na optymalizację procesu sieciowania i funkcjonalizacji polihydrometylosiloksanu, oraz opis ich właściwości i możliwości zastosowania. Pod tym względem osiągnięcie naukowe pt. „*Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)*” stanowi cykl tematycznie bardzo spójnych i powiązanych 9 publikacji naukowych. Osiągnięcie dotyczy otrzymywania materiałów krzemowych o zaplanowanych właściwościach, poprzez planowaną funkcjonalizację i sieciowanie poprzez hydrosililowanie w obecności katalizatora Karstedta w celu otrzymania mikrosfer, pirolizę w celu otrzymania mikrosfer ceramicznych oraz samorestrukturyzację polimeru w celu otrzymania materiałów powłokowych.

Dwie prace [U1, U3] to badania nad opracowaniem nowej metody syntezy mikrosfer polisiloksanowych z wykorzystaniem funkcjonalizowanego PHMS oraz nad określeniem właściwości otrzymanych materiałów. W wyniku modyfikacji PHMS-u izopropanolem, wprowadzono ugrupowania alkoksyłowe do łańcucha polimeru, umożliwiające kontrolę własności hydrofilowych mikrosfer, natomiast wprowadzenie grup 2-fenyletowych spowodowało zwiększenie zawartości grup aromatycznych w otrzymywanym materiale. Na uwagę zasługuje fakt, że zarówno funkcjonalizacja PHMS jak i proces tworzenia mikrosfer są katalizowane przez ten sam katalizator. Sterując stopniem funkcjonalizacji, możliwe jest otrzymywanie mikrosfer o pożądanym stopniu hydrofilowości. Badanie stopnia hydrofilowości zostało opisane również w kolejnych pracach [U2, U8] i jest to szczególnie ważna właściwość ze względu na potencjalne zastosowanie biomedyczne otrzymanych materiałów. Wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji propan-2-olem (bo taka jest aktualnie obowiązująca nazwa izopreopanolu), obserwowany jest spadek ilości grup SiOH i wzrost charakteru hydrofobowego powierzchni mikrosfer. Zaletą obecności grup SiOH jest jednak możliwość dalszej modyfikacji powierzchni poprzez silanizację, np. za pomocą trimetylochlorosilanu, co uczyniła Habilitantka w celu zwiększenia hydrofobowości i nadania mikrosferom specyficznych właściwości, np. biocydowych.

Ciekawym pomysłem było również badanie adsorpcji  $\gamma$ -globuliny na powierzchni mikrosfer jako testu na właściwości hydrofobowo-hydrofilowe, jednakże proces adsorpcji białek na powierzchni jest bardziej skomplikowany niż zakłada opracowany przez Habilitantkę model. Makrocząsteczka taka jak  $\gamma$ -globulina nie ma zdefiniowanej powierzchni osiadania, a nawet gdyby ją miała, powierzchnia zajmowana przez tę cząsteczkę zależna będzie od charakteru powierzchni adsorbentu.

Interesującym zagadnieniem zaprezentowanym w pracy [U5] jest otrzymanie mikrosfer o właściwościach biobójczych, które otrzymane w wyniku funkcjonalizacji silanami zawierającymi grupy tiolowe wiążące srebro. Takie materiały wykazują silne działanie bakteriostatyczne i bakteriobójczą aktywność przeciwko *Escherichia coli* oraz znaczną skuteczność, chociaż nieco niższą, przeciwko *Staphylococcus aureus*.

Kolejnym etapem badań było opracowanie syntezy mikrosfer polisiloksanowych z zastosowaniem divinylbenzenu jako odczynnika sieciującego. Wyniki te przedstawiono po części w pracy [U3] i głównie w pracach [U7, U8]. Przyczyną tej modyfikacji były problemy z ceramizacją materiałów na bazie samego polisiloksanu. Zastąpienie diwinylopolisiloksanu przez diwinylobenzen (DVB) jako środek sieciujący umożliwiło otrzymanie materiałów, które w wyniku ceramizacji prowadziły do otrzymania węgliku krzemu. Sieciowanie polidimetylosiloksanu diwinylobenzenem zamiast diwinylopolisiloksanem zmienia charakter powierzchniowy otrzymanych mikrosfer, co zostało skrupulatnie sprawdzone przez Habilitantkę poprzez syntezę i charakterystykę serii materiałów o różnej zawartości grup aromatycznych. Badania te zostały przeprowadzone w ramach realizacji grantu Miniatura-3.

Dyskusja w Autoreferacie, na temat różnicy wartości adsorpcji liczonej na powierzchnię i na masę nie powinna mieć miejsca na poziomie habilitacji. Adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym, i tylko takie rozważanie daje miarodajne porównanie wyników. W nawiązaniu do powierzchni zastanawia mnie kwestia, dlaczego nie wyznaczono powierzchni właściwej za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

W kolejnym etapie badań Habilitantka otrzymywała materiały ceramiczne poprzez pirolizę mikrosfer polisiloksanowych. Otrzymano w ten sposób materiały porowate o powierzchni właściwej w zakresie 417-518 m<sup>2</sup>/g. Piroliza mikrosfer o dużej zawartości tlenu prowadziła do otrzymania materiału SiCO. Analogiczny proces przeprowadzony dla materiałów sieciowanych diwinylobenzenem prowadzi do otrzymania węgliku krzemu. W ten sposób Habilitantka opracowała najprawdopodobniej najprostszą metodę syntezy porowatych mikrosfer z węgliku krzemu. Mikrosfery te mają hierarchiczną strukturę mikro/mezo/makroporowatą. Jednakże, jak pokazała Habilitantka, niezwykle ważny na etapie syntezy jest stopień usieciowienia polihydrometylosiloksanu diwinylobenzenem.

Porowatość otrzymanych materiałów wynika z częściowego rozkładu grup organicznych, kondensacji reaktywnych grup polimeru i depolimeryzacji polisiloksanów. Problem krystalitów krzemionkowych obecnych w strukturach SiC lub SiOC został rozwiązany przez trawienie za pomocą kwasu fluorowodorowego. Dokładne badania właściwości materiałów ceramicznych przeprowadzono w ramach realizacji prac [U4, U6].

Ostatnią część osiągnięcia naukowego stanowi opracowanie nowej metody sieciowania polihydrometylosiloksanu opartej na reakcji jego restrukturyzacji [U9]. Habilitantka zauważyła, że reakcje pomiędzy łańcuchami polimeru w obecności tris(pentafluorofenyl)boranu prowadzi do przemiany liniowego polisiloksanu w silnie rozgałęziony polimer siloksanowy lub ostatecznie sieć siloksanową. Zaletami metody jest to, że przebiega w temperaturze pokojowej bez niskocząsteczkowego środka sieciującego, pod nieobecność wody, grup silanolowych lub innych związków protonowych i co najważniejsze, nie wykorzystuje katalizatorów metalicznych. Odkryta restrukturyzacja polimeru przeprowadzana w rozpuszczalniku węglowodorowym pozwala na przekształcenie liniowego PHMS o niskiej masie cząsteczkowej (poniżej 3000 Da), w rozpuszczalny, wysoce rozgałęziony polisiloksan średniej masie

cząsteczkowej w zakresie  $10^5$ - $10^6$  Da. W toku prowadzonych badań Habilitantka stwierdziła, że reakcja zachodzi poprzez przeniesienie jonu wodorkowego między atomami krzemu.

Dodatkową zaletą opracowanej metody jest fakt, że w rozcieńczonym roztworze hiperrozgałęziony polimer nie ulega sieciowaniu w obecności katalizatora (tris(pentafluorofenyl)boranu), ale następuje ono po usunięciu rozpuszczalnika. Stwarza to dogodną sytuację do formowania błon z polimeru, które można jeszcze dodatkowo sieciować i utrwalić termicznie. W procesie tym katalizator ulega rozkładowi. Dzięki temu taki polimer może być dobrym środkiem powłokotwórczym, do tworzenia powłok wolnych od metali ciężkich.

Z merytorycznego punktu widzenia omawiany cykl prac stanowi dojrzałe i konsekwentne studium z zakresu otrzymywania i charakterystyki mikrosfer na bazie polisiloksanów oraz ich praktycznego zastosowania. Otrzymane wyniki wskazują, że badania były dobrze przemyślane i zaplanowane.

Za najważniejsze osiągnięcia dr Urszuli Mizerskiej uznaję:

- Opracowanie metod syntezy nowych mikrosfer polisiloksanowych sieciowanych diwinylobenzenem (DVB) jako prekursorów materiałów ceramicznych
- Otrzymanie mikrosfer z węgla krzemu (SiC) przez ceramizację mikrosfer polisiloksanowych sieciowanych diwinylobenzenem DVB
- Opracowanie metod funkcjonalizacji polihydrosiloksanu w celu uzyskania mikrosfer o własnościach hydrofilowo-hydrofobowych poprzez wprowadzenie do polimeru grup alkoksylowych i fenyloetylowych a także poprzez silylowanie powierzchni.
- Opracowanie metod badania własności hydrofilowo - hydrofobowych mikrosfer wykorzystujących adsorpcję  $\gamma$ -globuliny.
- Opracowanie metod funkcjonalizacji mikrosfer poprzez wprowadzanie różnorodnych grup funkcyjnych, takich jak: IV-rzędowe grupy amoniowe, grupy 3-propyloimidazolowe i 3-propyloimidazoliowe oraz grupy 3-merkaptopropylosililowe.
- Otrzymanie mikrosfer o własnościach biobójczych.
- Systematyczny opis wpływu czynnika sieciującego na strukturę chemiczną i fizyczną mikrosfer poprzez wprowadzenie do sieci polimerowej różnych związków organicznych i krzemoorganicznych z grupą winylową.
- Otrzymanie rozgałęzionych polimerów siloksanowych metodą samorestrukturyzacji poprzez reakcję przeniesienia jonu wodorkowego między atomami krzemu.
- Opracowanie nowych czysto siloksanowych materiałów powłokowych niezawierających metali ciężkich i dodatku środków sieciujących.

Odnosząc się do samego Autoreferatu, muszę zwrócić uwagę, że nawet pojedyncza cząsteczka, nie wspominając o atomie, jest strukturą trójwymiarową, przynajmniej w rozumieniu klasycznej chemii i fizyki (pomijając stany

kwantowe materii). Z tego powodu podział materiałów na 2D i 3D uważam za niewłaściwy. Powłoki też posiadają strukturę trójwymiarową.

W swoim osiągnięciu naukowym dr Urszula Mizerska wykazała, że odpowiednia funkcjonalizacja i sieciowanie może prowadzić do otrzymywania mikrosfer polisiloksanowych o pożądanych właściwościach powierzchniowych. Dodatkowo, mikrosfery polisiloksanowe o odpowiednim składzie wynikającym z sieciowania mogą posłużyć do otrzymywania materiałów ceramicznych, np. węgliku krzemu. Należy jednak podkreślić, że uzyskanie tych efektów wiąże się z czasochłonną selekcją składników i koniecznością wykonywania wielu prób w celu stworzenia odpowiednich układów.

Reasumując ocenę osiągnięcia naukowego, mogę stwierdzić, że w przeprowadzonych pracach badawczych Habilitantka wykazała się adekwatnym warształtem naukowym, znajomością licznych technik pomiarowych, oryginalnością koncepcji naukowych, umiejętnością pracy w zespole oraz inwencją i wytrwałością. Uzyskane wyniki weszły do obiegu naukowego, przyczyniając się do osiągnięcia znacznego postępu w dziedzinie badań nad otrzymywaniem mikrosfer polisiloksanowych o określonych właściwościach, w tym biobójczych, i zastosowaniem ich do otrzymywania produktów ceramicznych, o czym świadczą liczne cytowania prac wchodzących w zakres osiągnięcia naukowego.

Uważam, że osiągnięcie naukowe Habilitantki, wnosi elementy nowatorskie pogłębiające i poszerzające wiedzę na temat projektowania, otrzymywania i badania mikrosfer i powłok polisiloksanowych i mikrosfer ceramicznych, jak również zastosowania tych materiałów.

### **Ogólna ocena dorobku oraz rozwoju naukowego Habilitantki**

Ogólny dorobek publikacyjny Habilitantki na dzień złożenia dokumentów to 41 prac naukowych o zróżnicowanej tematyce, jednak mieszczących się w zakresie polisiloksanów i polimerów. Na podstawie składu autorów prac stwierdzam, że Habilitantka nie prowadzi ścisłej współpracy z zagranicznym ośrodkiem naukowym, jednakże często współpracuje z instytucjami krajowymi, jak na przykład Uniwersytet Medyczny w Gdańsku, Uniwersytet Łódzki, Uniwersytet Wrocławski etc.. Warto podkreślić, że publikacja „Antibacterial electroconductive rGO modified cotton fabric” opublikowana w Polymers for Advanced Technologies została uznana za "top downloaded article" w 2022 roku wydawnictwa Wiley. Sumaryczny współczynnik oddziaływania wszystkich prac to 180 a łączna liczba cytacji to 385 (na dzień złożenia dokumentów) i 474 na dzień pisania recenzji. Wskazuje to na wysoką jakość publikowanych prac.

Poza dorobkiem publikacyjnym Habilitantka jest również współautorką trzech patentów i złożonego wniosku patentowego. Potwierdza to nowatorski charakter prowadzonych badań.

Aktywność konferencyjna Habilitantki jest bardzo dobra. Deklaruje ona wystąpienia konferencyjne (krajowych i zagranicznych) w ilości 38 (prezentacje ustne i posterowe), jednak nie wiadomo, czy Habilitantka jest osobą prezentująca czy tylko współautorką badań.

Habilitantka recenzowała 15 manuskryptów dla czasopism naukowych takich jak: Reactive and Functional Polymers, Materials, Crystals, Polymers, Processes, Nanomaterials i Materials Today Chemistry. W większości są to czasopisma niecieszące się aktualnie wysoką renomą, niemniej jednak należy docenić zaangażowanie w proces recenzji prac naukowych.

Dr Urszula Mizerska była kierownikiem grantu Miniatura-3 i wykonawcą w 7 grantach pochodzących ze źródeł zewnętrznych (głównie KBN, NCN)

Habilitantka odbyła miesięczny staż naukowy w Centrum Papiernictwa i Poligrafii Politechniki Łódzkiej. Autoreferat i wykaz osiągnięć nie podaje informacji na temat współpracy z otoczeniem gospodarczym.

### **Ocena działalności dydaktycznej, popularyzatorskiej i organizacyjnej**

Z racji zatrudnienia w ośrodku Polskiej Akademii Nauk, Habilitantka nie prowadzi działalności dydaktycznej. Autoreferat i wykaz osiągnięć nie podaje informacji na temat działalności popularyzatorskiej i organizacyjnej.

### **Wniosek końcowy**

Podsumowując powyższą opinię można stwierdzić, że dorobek naukowy dr Urszuli Mizerskiej w aspekcie ilościowym jest wyróżniający. Kandydatka opublikowała łącznie 41 prac naukowych w czasopismach z listy JCR o wysokim wskaźniku cytowania, z czego pięć prac zostało opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora. Sumaryczna liczba cytacji tych publikacji (bez autocytacji) na dzień pisania recenzji wynosi 465, a wskaźnik H wynosi 12. Liczba cytacji znacząco wzrosła od momentu złożenia rozprawy habilitacyjnej. Dodatkowo, Habilitantka jest współautorką 4 Patentów RP i jednego europejskiego zgłoszenia patentowego.

Habilitantka uczestniczyła w konferencjach naukowych, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, będąc autorką i współautorką 38 wystąpień ustnych i posterowych. Pani dr Urszula Mizerska wykazuje wyróżniający dorobek naukowy.

Wyniki badań uzyskane w pracach przedstawionych jako osiągnięcie naukowe pt. „*Nowe materiały krzemowe 2D i 3D otrzymywane przez funkcjonalizację i sieciowanie polihydrometylosiloksanu (PHMS)*” stanowią znaczący i oryginalny wkład do dyscypliny nauki chemicznej.

Uwzględniając powyższe można stwierdzić, że osiągnięcie naukowe, dorobek naukowy jak również osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne dr Urszuli Mizerskiej spełniają wymogi Ustawy. W związku z tym, wnioskuję o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemicznej.



Dr hab. Szymon Bocian. prof. UMK