



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 02.01.2026

prof. dr hab. inż. Joanna Pietrasik
Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Kopki
pt. Sieci z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliny) jako wielofunkcyjne materiały o
zadanych właściwościach**

Promotor: dr hab. Małgorzata Baśko

Promotor pomocniczy: dr Bartłomiej Kost

Poli(2-oksazoliny) stanowią nową i obiecującą klasę biomateriałów, wykazującą właściwości porównywalne, a w wielu przypadkach nawet przewyższające te charakterystyczne dla powszechnie stosowanego poli(glikolu etylenowego). Różne typy polioksazolin charakteryzują się ponadto dobrą rozpuszczalnością w wodzie, amfifilowymi właściwościami oraz niską toksycznością, co czyni je szczególnie atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań biomedycznych.

Na szczególną uwagę zasługuje poli(2-izopropenylo-2-oksazolina) (PiPOx), która rozpatrywana jest jako funkcjonalny i uniwersalny polimer o znacznym potencjale w projektowaniu materiałów hydrożelowych. Pierwsze doniesienia dotyczące PiPOx pojawiły się w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to po raz pierwszy opisano otrzymywanie hydrożeli w wyniku reakcji addycji tego polimeru z kwasem adypinowym. Jednak znaczący potencjał PiPOx w obszarze biomedycznym zademonstrowano dopiero około dziesięciu lat temu, gdy udowodniono brak jego cytotoksyczności *in vitro*. Od tego czasu w literaturze pojawia się coraz więcej doniesień na temat zastosowań PiPOx, w tym jako materiałów hydrożelowych, co wskazuje na rosnące zainteresowanie tym polimerem w ostatniej dekadzie. Modyfikacja PiPOx po procesie polimeryzacji umożliwia bowiem precyzyjne dostosowanie hydrofilowości oraz właściwości mechanicznych otrzymanych hydrożeli do określonych zastosowań, w szczególności w obszarze biomedycznym.

Inną interesującą grupę polimerów stosowanych jako biomateriały stanowią alifatyczne poliestry, w szczególności polilaktyd (PLA) oraz polikaprolakton (PCL). PLA charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością i stosunkowo wysoką sztywnością, a jego degradacja zachodzi dość szybko. Z kolei PCL jest bardziej elastyczny i degraduje



ul. Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź, budynek A8
tel. +48 42 631-32-10, e-mail: polbarw@info.p.lodz.pl, www.polimbarw.p.lodz.pl
Adres do korespondencji:
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



znacznie wolniej, co czyni go atrakcyjnym materiałem do zastosowań w długoterminowych implantach oraz systemach kontrolowanego uwalniania leków. Oba te polimery są poddawane zarówno modyfikacjom fizycznym, jak i chemicznym, w celu poprawy ich właściwości fizykochemicznych. W przypadku poliestrów o małej i średniej masie cząsteczkowej często stosuje się modyfikację grup końcowych, ponieważ ich wpływ na właściwości polimeru jest znaczący.

Aspekt badań dotyczący syntezy, właściwości i zastosowań biomateriałów jest ostatnio szeroko rozwijany w grupie Pani dr hab. Małgorzaty Baśko, do której zalicza się również Promotor pomocniczy pracy, Pan dr Bartłomiej Kost. Niniejsza rozprawa doktorska Pana mgr Bartosza Kopki pt. Sieci z poli(2-izopropenylo-2-oksazolin) jako wielofunkcyjne materiały o zadanych właściwościach, wykonana pod kierunkiem Pani dr hab. Małgorzaty Baśko oraz dr Bartłomieja Kosta, wpisuje się w najnowsze trendy dotyczące syntezy i właściwości wielofunkcyjnych sieci polimerowych, składających się z hydrofilowych bloków poli(2-izopropenylo-2-oksazolin) oraz polieterowych lub poliestrowych segmentów sieciujących. W ramach realizowanych badań Doktorant przeprowadził również ocenę potencjału aplikacyjnego uzyskanych materiałów.

Celem recenzowanej rozprawy było, po pierwsze, otrzymanie i charakterystyka wielofunkcyjnych sieci polimerowych zawierających poli(2-izopropenylo-2-oksazolinę) oraz wybrane segmenty sieciujące, takie jak poli(tlenek etylenu) (PEO), polilaktyd (PLA) lub polikaprolakton (PCL). Kolejnym etapem badań była ocena możliwości zastosowania tych materiałów jako nośników substancji biologicznie czynnych, rusztowań do hodowli komórkowych, sorbentów do usuwania zanieczyszczeń z wody czy też podłoża do hodowli roślinnych.

Stwierdzam, iż cele pracy zostały jasno sformułowane, a przeprowadzone badania potwierdzają, że zostały one skutecznie zrealizowane.

Recenzowana rozprawa to przewodnik po cyklu publikacji, na który składają się cztery spójne tematycznie prace, trzy z nich mają charakter eksperymentalny, jedna praca to praca przeglądowa. Wszystkie prace ukazały się w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym w latach 2021-2024. Są to odpowiednio czasopisma: *Soft Matter* (3 prace), oraz *Polymer Chemistry* (1 praca). Dodatkowo do pracy włączono również wyniki nieopublikowane.

Przedstawiona rozprawa Pana mgr Bartosza Kopki zawiera następujące rozdziały: 1. Wstęp; 2. Cel pracy; 3. Opis badań; 4. Wyniki nieopublikowane; 5. Podsumowanie; 6. Literatura; 7. Spis wszystkich publikacji i osiągnięć; 8. Oświadczenia współautorów i załączone publikacje. Zasadnicze rozdziały zawierają kilka sekcji odnoszących się do tematyki rozprawy (rozdz. 1; 3; 4). Autor zawarł w rozprawie również spis treści, streszczenie, zarówno w wersji polskiej, jak i angielskiej.

Analiza tych oświadczeń potwierdza istotny wkład autorski Pana mgr Bartosza Kopki zarówno w prace eksperymentalne, jak i edytorskie wskazanych artykułów. Co jest bardzo istotne, we wszystkich pracach stanowiących monotematyczny cykl, Pan mgr

Bartosz Kopka jest pierwszym autorem. Ranga i renoma czasopism, w których Pan mgr Kopka opublikował wyniki swoich badań zasługują na wyraźne podkreślenie.

Pan mgr Bartosz Kopka ma w swoim dorobku dwie dodatkowe publikacje w czasopismach *Progress in Polymer Science* oraz *European Polymer Journal*, które nie weszły w skład cyklu prac stanowiących podstawę rozprawy. Są to czasopisma o wyjątkowej renomie, w szczególności *Progress in Polymer Science*. Wyniki jego prac były prezentowane 9 razy w formie komunikatów ustnych i 7 razy w formie komunikatów posterowych, zarówno na konferencjach krajowych, jak i zagranicznych. Należy zauważyć, iż doktorat zrealizowano w ramach projektu naukowego OPUS, finansowanego przez NCN.

Niewątpliwie na tym etapie kariery zawodowej jest to bardzo dobry dorobek naukowy.

Rozprawa została napisana w sposób spójny i zwięzły. Wstęp literaturowy w pierwszej kolejności zapoznaje czytelnika z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliną), w szczególności z mechanizmami umożliwiającymi syntezę tego polimeru, jego właściwościami, a wreszcie sposobami funkcjonalizacji. W kolejnej sekcji przedstawiono polilaktyd oraz polikaprolakton, a następnie omówiono wpływ ich modyfikacji na właściwości fizykochemiczne. Ostatnia sekcja tej części rozprawy odnosi się do kowalencyjnych sieci polimerowych z PiPOx.

Dokonany przegląd literatury zwięźle podsumowuje obecny stan wiedzy, wskazuje aktualne trendy, jak również nowe perspektywy w dyskutowanym temacie, uzasadniając przyczyny podjęcia przedstawionej tematyki badań. Ta część pracy napisana została w mojej ocenie bardzo dobrze, aczkolwiek osobiście rozszerzyłabym rozdział dotyczący samych sieci polimerowych, bowiem to one są docelowym materiałem otrzymanym w tej pracy. Pan mgr Bartosz Kopka odwołuje się do 66 odnośników literaturowych (w pracy jest ich łącznie 96), większość z nich to prace najnowsze, z ostatnich lat. Świadczy to o bardzo dobrej znajomości aktualnego stanu wiedzy w zakresie prowadzonych badań.

W kolejnych częściach rozprawy mgr Bartosz Kopka przedstawia szczegółowy cel pracy, a następnie omawia wyniki badań własnych, zawartych w publikacjach, jak i dotąd nieopublikowanych, stanowiących podstawę recenzowanej pracy.

W pierwszym etapie badań Doktorant otrzymał PiPOx wykorzystując polimeryzację wolnorodnikową, jako inicjator wykorzystał azobis(izobutyronitryl) (AIBN). Proszę o komentarz czy wybór masy cząsteczkowej PiPOx był podyktowany jego właściwościami fizykochemicznymi, czy też wynikał z innych aspektów badań? Opracowane warunki syntezy oraz właściwości PiPOx opisano szczegółowo w publikacji P1.

W kolejnym kroku otrzymano telecheliczne PEO, PLA oraz PCL, sfunkcjonalizowane grupami karboksylowanymi. W przypadku PLA i PCL

wykorzystano polimery o analogicznych masach cząsteczkowych ($M_n \sim 3000$ g/mol; $M_n \sim 6000$ g/mol), natomiast w przypadku PEO była ona znacznie mniejsza (PEO $M_n = 500$ g/mol). Czy były ku temu jakieś konkretne powody? Otrzymane polimery szczegółowo scharakteryzowano i opisano w publikacjach P1 i P2.

Zsyntezowane polimery dobrze scharakteryzowano z wykorzystaniem chromatografii wykluczania (SEC), spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR; ^{13}C NMR), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Zbadano również stopień ich funkcjonalizacji.

Kolejny rozdział opisuje syntezę i właściwości kowalencyjnych sieci polimerowych. Odniesiono się odpowiednio do sieci otrzymanych z udziałem PEO oraz poliestrów. Osobny rozdział stanowią sieci porowate otrzymane również z udziałem poliestrów jako bloków sieciujących. Do charakteryzacji sieci wykorzystano między innymi takie techniki jak FTIR, DSC, mikroskopię skaningową (SEM), oznaczono kinetykę sieciowania, zawartość żelu, stopień pęcznienia, właściwości mechaniczne, reologiczne oraz termiczne (termograwimetria). Wyniki te zawarto odpowiednio w publikacjach P1, P2 i P3.

W dalszej części pracy odniesiono się ich właściwości aplikacyjnych, tj. przedyskutowano ich wykorzystanie jako hydrożele antybakteryjne oraz podłoża do hodowli komórek. Te sekcje są bardzo skondensowane i odsyłają czytelnika do prac, odpowiednio P1 i P3.

Kolejny rozdział opisuje badania dotąd nieopublikowane. Autor opisał kolejno stosowane odczynniki i materiały, zawarł procedury syntez stosowanych polimerów oraz hydrożeli, a następnie opisał szczegółowo procedurę dotyczącą wykorzystania otrzymanych żeli kolejno jako: adsorbenty metali i barwników, żeli o właściwościach przeciwwgrzybiczych i przeciwbakteryjnych, żeli jako nośników leków, opisał procedurę badania uwalniania leku oraz przygotowanie podłoża do hodowli roślin.

Opis badań podzielono na poszczególne sekcje odpowiadające określonym zastosowaniom hydrożeli. W odniesieniu do wykorzystania ich jako sorbenty jonów: Fe^{3+} i Cu^{2+} oraz barwników: fiolet krystaliczny i kwaśna fuksyna, wykazano, że ze względu na zbyt małe powinowactwo hydrożeli do wybranych czynników uzyskana wydajność sorpcji nie była zadowalająca. Zasygnalizowano dalsze modyfikacje.

Pytanie: Czy prowadzono już konkretne funkcjonalizacje polimerów i czy należy spodziewać się wpływu grup funkcyjnych na proces tworzenia żeli?

W przypadku żeli o właściwościach przeciwwgrzybiczych i przeciwbakteryjnych wprowadzono do nich kwercetynę oraz DMSO. Obie te substancje pozwalały uzyskać pożądane właściwości żeli.

Pytanie: Czy mając na uwadze pożądane zastosowanie tych materiałów (elementy opakowań) określona została stabilność hydrożeli zawierających kwercetynę, innymi słowy czy nie należy spodziewać się, że kwercetyna będzie migrować z żelu, nawet jeśli jest to efekt pożądany?

W odniesieniu do nośników leków badane żele zmodyfikowano z wykorzystaniem grup karboksylowych następującymi lekami: probenecyd (PB), kwas

walproinowy (WA) oraz ibuprofen (IBU). Wydajność funkcjonalizacji oceniono na podstawie badań NMR-owych, a następnie wyznaczono profile uwalniania tych substancji w środowisku odpowiadającym jelitcie grubemu (wartość pH). Szybkość uwalniania zbadano za pomocą spektroskopii UV-Vis. Wskazano na korzystny efekt porowatości stosowanych żeli.

Pytanie: Czy takie żele można zastosować w terapiach związanych z dysfunkcjami jelita grubego?

Ostatnia sekcja dotyczy wykorzystania otrzymanych żeli jako podłoża do hodowli roślin. W tym przypadku stosowane żele miały odpowiedni rozmiar porów. Oceniono ich efektywność w stosunku do nasion pszenicy, ryżu siewnego, grochu zwyczajnego oraz rzeżuchy ogrodowej.

Pytanie: Otrzymane wyniki eksperymentów nie skonfrontowano z tradycyjnymi uprawami wybranych nasion, proszę podać jakie zalety miały wykorzystane podłoża w porównaniu z podłożami stosowanymi w rolnictwie.

Całość pracy podsumowano wnioskami, które potwierdzają zasadność przyjętej koncepcji badań.

Konkludując stwierdzam, iż tekst rozprawy został opracowany bardzo starannie, znalazłam jedynie drobne błędy stylistyczne. Zastosowana terminologia jest prawidłowa, a wszystkie użyte skróty zostały odpowiednio wyjaśnione, mimo, że w pracy nie zawarto ogólnego spisu skrótów i symboli.

Wszelkie pytania i uwagi, jakie nasunęły mi się w trakcie czytania rozprawy umieściłam powyżej. Bardzo proszę Pana mgr Bartosza Kopkę o odniesienie się do nich w trakcie publicznej dyskusji.

Uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - **Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce** (art. 187, Dz. U. 2023 r. poz. 742) i wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN o dopuszczenie Pana mgr Bartosza Kopki do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

W mojej ocenie wyniki uzyskane i omówione przez Pana mgr Bartosza Kopkę w ramach przedstawionej rozprawy wnoszą znaczący wkład w rozwój dyscypliny, mają także duże znaczenie również z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego. W związku z powyższym, mając na uwadze przedstawioną dysertację oraz dorobek Doktoranta stanowiący cykl publikacyjny recenzowanej pracy, wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.