

Dr hab. inż. Jaromir Lechowicz, prof. uczelni  
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego  
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

Rzeszów, 16 stycznia 2023

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej  
pt. Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych – badania zależności pomiędzy  
strukturą a właściwościami

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana pod opieką naukową promotorów: prof. dra hab. inż. Pawła Parzuchowskiego (Politechnika Warszawska) oraz dra hab. inż. Andrzeja Sikorskiego (Uniwersytet Warszawski). Praca ma charakter interdyscyplinarny.

### Ocena układu rozprawy doktorskiej

Układ rozprawy doktorskiej jest tradycyjny. Wraz z załącznikami liczy ona 142 stron.

Rozdziały: **1. Wstęp**, **2. Polimery** obejmują tematykę związaną z określeniem zakresu pracy oraz prezentują podstawowe pojęcia dotyczące polimerów, w tym polimerów z pamięcią kształtu. Przedstawiono też wybrane zagadnienia dotyczące otrzymywania poliuretanów, ich zastosowań oraz techniki elektroprzędzenia polimerów, szczególnie podkreślając ich zastosowania w inżynierii tkankowej przy tworzeniu rusztowań tkankowych, tzw. *skafoldów*.

W rozdziale **3. Symulacje komputerowe** omówiono stan wiedzy dotyczącej technik symulacyjnych ograniczając się, siłą rzeczy, do zakresu zbieżnego z tematyką pracy.

Rozdział **4. Metodyka badań** przedstawia sposób syntezy polimerów oraz aparaturę służącą badaniom właściwości produktów pośrednich i produktu końcowego, w tym wybranych badań biologicznych. Zaprezentowano sposób przygotowania roztworów przewodzących oraz prowadzenia procesu elektroprzędzenia. Przedstawiono również metody użyte podczas badań biokompatybilności polimerów. W ostatnim podrozdziale opisano modele wykorzystane podczas symulacji poszczególnych etapów syntezy.

W rozdziale **5. Wyniki badań** przedstawiono i skomentowano wyniki badań instrumentalnych oraz biologicznych uzyskanych poli(węglano-uretano-moczników), a następnie porównano ze sobą wyniki uzyskane podczas rzeczywistych syntezy i symulacji komputerowych.

Kolejne rozdziały to **6. Wnioski**, **7. Literatura** oraz **8. Materiały dodatkowe**.

### Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Z racji szerokiego zakresu pracy cytowane piśmiennictwo jest dość obfite (236 pozycji). Obejmuje głównie podręczniki akademickie, rozdziały w książkach oraz artykuły naukowe od lat 30-tych XX wieku do 2022 roku. Cytowano pełne tytuły publikacji, co nie jest często praktykowane, ale znakomicie ułatwia czytelnikowi szybką analizę wykorzystanych pozycji literaturowych.

W moim przekonaniu, dobór pozycji literaturowych był odpowiedni do prezentowanych treści. W części literaturowej brakuje mi jednak, choćby minimalnego, odniesienia do modeli bezkratowych („*off-lattice*”), np. algorytmu symulacji stochastycznych *Gillespie*. Rozumiem, że jest to związane z, i tak obszernym przeglądem literatury, jednak modele te nie są modelami marginalnymi podczas opisu układów limitowanych kinetycznie, a takimi mogą być np. pierwsze etapy wykonywanych syntez.

### **Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydatki**

Główny cel pracy był poznawczy i dotyczył określenia zależności pomiędzy strukturą a właściwościami wybranej grupy polimerów - poli(węglano-uretano-moczników).

Szybki postęp medycyny stawia wiele wyzwań wobec materiałów mogących mieć zastosowanie w implantologii. Projektowanie nowych tworzyw polimerowych oraz wszechstronne badanie ich właściwości stało się bardzo istotną częścią prac naukowych. Ważnym czynnikiem branym pod uwagę podczas doboru materiałów jest jak najmniejszy negatywny wpływ na środowisko naturalne podczas procesów wytwórczych, w trakcie użytkowania tworzyw i w trakcie ich utylizacji.

Niniejsza praca wpisuje się w te nurty próbując przy tym połączyć wyniki uzyskane z badań układów rzeczywistych z wynikami symulacji komputerowych. W tym zestawieniu, problematyka pracy odpowiada aktualnej i ważnej tematyce badawczej.

### **Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych**

Zakres pracy był wielowątkowy, co wymagało znacznego zróżnicowania metod badawczych stosowanych podczas realizacji konkretnych zadań. W części syntetycznej, obejmującej cztery etapy prowadzące do poli(węglano-uretano-moczników), wykorzystano typowe techniki oznaczania składu mieszanin poreakcyjnych próbek za pomocą technik  $^1\text{H-NMR}$  i FTIR.

Właściwości uzyskanych polimerów badano z wykorzystaniem metod: chromatografii GPC, spektrometrii MALDI-TOF, metod termicznych (MDSC), termomechanicznych (DMTA) oraz testu mechanicznego rozciągania. Ten ostatni służył również do analizy właściwości związanych z pamięcią kształtu polimeru. Analizowano stopień spęczenia polimeru podczas ekspozycji próbek w chloroformie.

Oprócz materiału litego, za pomocą części powyższych metod, przebadano również próbki przędzy polimerowej otrzymane przy różnych wartościach parametrów wytwórczych elektroprzędzenia. Włókna, przed i po testach degradacyjnych, poddano również analizie za pomocą mikroskopii elektronowej SEC oraz widm spektroskopii FTIR.

W badaniach biokompatybilności włókien wykorzystano hodowlę komórkową ludzkich komórek śródbłonna żyły pępowinowej HUVEC. Wykonano test żywotności komórek Live/Dead oraz badania cytotoksyczności.

### **Ocena części rozprawy dotyczącej omówienia wyników badań**

Wyniki badań próbek otrzymanych w kolejnych etapach syntez, w tym najważniejszych, dotyczących poli(węglano-uretano-moczników) zostały przedstawione głównie w rozdziale 5. **Wyniki Badań**. Wykorzystany w pracy schemat reakcyjny syntez był wcześniej znany – stąd zapewne, w rozdziale – 4. **Metodyka badań** - widma  $^1\text{H-NMR}$  oraz FTIR produktów zostały dołączone bez komentarza.

Wyniki badań są opracowane dobrze, choć można odnaleźć fragmenty pozbawione dość istotnych szczegółów – wzorów obliczeniowych bądź wykresów. Wymaga to od czytelnika sięgania do

literatury źródłowej, publikacji autorskiej (Rolińska K. i inni, 2022, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 7064) bądź założenie wykorzystania metody najczęściej stosowanej (np. podczas określania Tg próbki).

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki oszacowania mas molowych otrzymanych próbek PCUU za pomocą chromatografii GPC. Zdecydowano, że interpretacja uzyskanych wyników z wykorzystaniem wzorców polistyrenowych dla układów o mniejszych masach molowych nie będzie pełna więc wykorzystano tu dodatkowo technikę MALDI-TOF. Uzyskane duże wartości dyspersyjności układu przypisano częściowemu usieciowaniu układu. Takie próbki poddano spęcznianiu w chloroformie. Zdolność do spęczniania powiązano z poziomem usieciowania polimerów oraz długością łańcucha oligowęglanodioli.

W trakcie analiz termicznych półproduktów, wykonanych za pomocą DSC, badano temperatury krystalizacji, których wartości ściśle zależały od zawartości sztywnych elementów w cząsteczkach. Za pomocą badań MDSC oraz DMTA wyznaczono wartości temperatur zeszklenia oraz topnienia odlewanych próbek PCUU. Właściwości związane z pamięcią kształtu badano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej, a naprężone próbki poddano analizie termicznej MDSC. Powiązano wydłużenie względne próbek z obecnością fazy krystalicznej.

Kolejne badania dotyczyły struktur elektroprzędzonych. Za pomocą mikroskopu elektronowego SEM analizowano morfologię uzyskanych włókien, głównie średnice włókien. Powiązano parametry wytwórcze włókien z ich jednorodnością i właściwościami mechanicznymi. Uzyskane wyniki pozwoliły dobrać odpowiednie stężenie roztworu oraz wartość prędkości kolektora rotacyjnego do przędzenia. Dodatkowo, próbki elektroprzędzone poddano analizom termicznym, w których stwierdzono m.in. uzyskanie większych wartości Tg w porównaniu z próbkami odlewanyymi, co wynika ze zwiększenia uporządkowania struktur i zwiększenia zawartości fazy krystalicznej. Włókniyny poddano testom biologicznym. Nie stwierdzono cytotoksyczności względem komórek wywołanej przez włókniyny. W wyniku badań metodami mikroskopowymi oraz FTIR materiału poddanego biodegradacji w roztworach fizjologicznych przez okres 14 dni, nie wykazano zmian w budowie włókien.

Autorka kończy ten rozdział pracy analizą wyników uzyskanych w badaniach symulacyjnych Monte Carlo z wykorzystaniem modelu DLL. Porównano tu wyniki eksperymentalne ze wszystkich 4 etapów syntez z analogicznymi „syntezami wirtualnymi” przeprowadzonymi w pamięci komputera. Stwierdzono zadowalającą zgodność wyników uzyskanych podczas rzeczywistych i symulowanych syntez. Zaprezentowano i skomentowano wyniki symulacji komputerowych obejmujących m.in. zależności  $P_w$ ,  $P_n$ ,  $\bar{D}$  od konwersji monomerów, co pozwala oszacować możliwość żelowania mieszaniny reakcyjnej.

### **Informacja dotycząca praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań**

Praca ma głównie aspekt poznawczy.

Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych sugerują możliwość użycia otrzymanych polimerów, formowanych w postaci włókien, w zastosowaniach biomedycznych typu rusztowań tkankowych.

Duża zgodność wyników uzyskanych podczas rzeczywistych syntez i ich symulacji komputerowych wskazuje na to, że zaproponowana metoda symulacyjna, stanowiąca rozszerzenie badań eksperymentalnych, ma duży potencjał do analizowania przebiegów wieloetapowych procesów polimeryzacji, szczególnie w układach gęstych. Metoda ta mogłaby być potencjalnie użyteczna przy projektowaniu, bądź optymalizowaniu syntez produktów o oczekiwanych właściwościach.

## Informacje o ewentualnych nieprawidłowościach

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej jest napisana na zadowalającym poziomie merytorycznym i językowym. Muszę jednak, z obowiązku recenzenta, zwrócić uwagę na pewne nieścisłości, które mogą budzić wątpliwości interpretacyjne i prosić o ich skomentowanie.

Na stronie 49 przedstawiono schemat 4-etapowej metody otrzymywania poli(węglano-uretano-moczników), PCCU. Jest on niedopracowany. Nie przedstawia zapisu stechiometrycznego więc podane wartości „n” oraz „2” w reakcji a) i dalej zapis  $at+1=cn/at+c=cn+1+d$  w punkcie b) jedynie zaciemniają przekaz. Na rysunku wkraść się też błąd - c) nie jest etapem prowadzącym do otrzymywania prepolimeru, jak to napisane w podpisie rysunku. Schematu tej reakcji brakuje a obie reakcje c) i d) powinny znaleźć się w punkcie d).

Na stronie 72 napisano: „*Pomiędzy wiązanymi uretanowymi i mocznikowymi tworzą ze sobą wiązania wodorowe, które fizycznie sieciują polimer, co zostało przedstawione na schemacie reakcji na rysunku 13d.*”. Rys. 13d tego nie przedstawia.

Na stronie 66 napisano o modelu: „*Opierał się na założeniu, że reaktywność grup funkcyjnych była zawsze taka sama, a zatem była niezależna od długości łańcucha.*” Zgodnie z tym założeniem powinna być możliwa reakcja elementu (3) z (4), która została wykluczona z rozważań (strona 67 i rys.22). Wykluczenie wydaje się być zbędne. Przesunięcia długich łańcuchów w wirtualnych układach gęstych i kontakt ich końcowych grup funkcyjnych jest i tak bardzo mało prawdopodobny.

Nie do końca zrozumiałem cel zmiany oznaczeń poszczególnych elementów, np. elementów (8) i (10) oznaczanych wcześniej jako (6). Na stronie 69 wyjaśniono powód jako „...zachowanie ciągłości zapisu...” ale, wg mnie, analiza przez czytelnika, czterech modeli ze zmieniającymi się oznaczeniami elementów strukturalnych układu jest raczej utrudniona.

Podczas opisu procesu heteropolikondensacji, nie ma w zwyczaju nazywać kolejnych oligomerów dimerem, trimerem, ...itd., jak zapisano na stronie 99 i dalej. Przy dwóch komonomerach A i B, trudno nazwać jest dimerem ich produkt A-B-A (bądź B-A-B). Rozumiem, że było to wykonane dla skrócenia zapisu, ponieważ nazwy „dimer” i „trimer” zostały skojarzone z określonymi produktami reakcji - wg mnie powinny być jednak np. objęte cudzysłowem. Tego typu skrót myślowy nie powinien być jednak użyty w rozdziale **Wnioski**, gdyż nie wszyscy czytelnicy tej części są po lekturze całości pracy.

Czwarty etap otrzymywania PCUU polegał na kilkudniowym kondycjonowaniu prepolimeru w komorze klimatycznej, w której regulowano wilgotność powietrza. O ile dobrze zrozumiałem przepis, to mieszaniny poreakcyjne uzyskane w trzecim etapie (przy nadmiarze 2,5-3,5 IPDI wobec OCD) posiadały pewną ilość wolnego monomeru IPDI. Obecność wody powoduje przemiany terminalnych grup izocyjanianowych w grupy aminowe, które „reagują natychmiastowo” z grupą izocyjanianową innej cząsteczki, tj. zarówno prepolimeru, jak i nadmiarowego monomeru IPDI. Mogłoby to doprowadzić do powstania krótkich, mocznikowych pochodnych IPDI, których obecność mogłaby odpowiadać m.in. za zwiększoną dyspersyjność układu. Poza tym, pomimo, że szybkość reakcji grupy izocyjanianowej z wodą jest zwykle większa od szybkości reakcji tejże grupy z protonem podstawionego mocznika, to woda jest wprowadzana do układu bardzo powoli. Stąd wydaje mi się możliwa, choć może w ograniczonym zakresie, reakcja grup izocyjanianowych z ugrupowaniem mocznikowym co powoduje sieciowanie wiązaniami kowalencyjnymi, a nie wiązaniami fizycznymi, jak określany jest w pracy powód powstawania frakcji żelowanej.

Widma  $^1\text{H-NMR}$  są pokazane (rysunek 14, strona 51 i materiały dodatkowe strony 128-129) praktycznie bez komentarzy. Czy diagnostyczny sygnał rezonansowy przy  $\delta$  (ppm) = 4,11 (4,12) pochodzi tylko od 4H (od tzw. „dimeru”), a nie również od 8H (czyli tzw. „trimeru”), obecnych w analizowanej próbce w różnych stosunkach molowych, np. 90:10? Celowe byłoby pokazanie sposobu obliczania udziału obu składników oraz liczbowo-średniej masy cząsteczkowej,  $M_n$ , na podstawie widm  $^1\text{H-NMR}$ , ponieważ uzyskana tą metodą wartość  $M_n$  jest później porównywana z wartościami uzyskanymi innymi metodami.

Podczas analizy wyników symulacyjnych nie przedstawiono definicji „konwersji”. O ile przy analizie zmian składu monomerów wydaje się to oczywiste, tak w przypadku związków i struktur pośrednich już tak nie jest. Może to prowadzić do pewnych nieporozumień, jak np. we fragmencie na stronie 102: „*Konwersja elementu (9) szybko rośnie, ale powyżej konwersji 1,10-dekanodiolu równej 0,5 zaczyna spadać.*”. Jeżeli dobrze rozumiem rys. 45 wspomniane konwersje to inaczej udziały bądź ułamki molowe form (7), (9) i (11), które sumują się do 1. Wtedy bardziej odpowiedni byłby zwrot „udział formy(9)...”. Jako, że mamy do czynienia z szeregiem reakcji następczych: forma(7) → forma(9) → forma(11) to oczywiście jest, że udział formy(9) najpierw rośnie a później maleje.

Nazwy parametru: „współczynnik dyspersji” bądź „wskaźnik dyspersji”, wielokrotnie używane zamiennie, w moim odczuciu są niefortunnym tłumaczeniem, podobnie jak „współczynnik polidispersji”, strona 59. Zgodnie z rekomendacjami IUPAC dyspersja to materiał złożony z 2 faz, z których jedna jest rozproszona w drugiej. Współczynniki/wskaźniki dyspersji mogłyby zatem określać statystyczne miary dyspersji takie jak wariancja, odchylenie standardowe od średniej itp. Mówiąc o rozrzucie wielkości (makro)cząsteczek, mówi się (np. Alger M., *Polymer Science Dictionary*, 2017, Springer) raczej o „dyspersyjności”. Współczynnik dyspersyjności może być wyznaczany jako stosunek wagowo-średniej do liczbowo-średniej masy molowej,  $\bar{M}_w$ , bądź jako stosunek analogicznych średnich stopni polimeryzacji cząsteczek,  $\bar{D}_p$ . Nie zawsze wartości obu współczynników są sobie równe.

Na str. 110 napisano: „*Udział segmentów sztywnych nie determinował właściwości mechanicznych zsyntezowanych struktur,*” – przyznaję, że nie zrozumiałem tego skrótu myślowego.

Kolejne, odnalezione uchybienia mają charakter bardziej stylistyczny niż merytoryczny i nie wymagam ich komentowania podczas publicznej obrony. Cytuję część z nich wyłącznie z obowiązku recenzenta.

Na stronie 12 napisano: „*Celem rozprawy doktorskiej było przeprowadzenie syntez poli(węglano-uretano-moczników) charakteryzujących się pamięcią kształtu...*”. Dostyć niefortunne użycie słowa „celem” – powinno być raczej „pierwszym zadaniem”, gdyż kandydatka wymienia kolejne etapy pracy, które nie są celami samymi w sobie.

Na stronie 13: „*Model ten umożliwił zasymulowanie produktów i rozkładu ich mas molowych, a także konwersji monomerów, wskaźnika dyspersji dla poszczególnych etapów reakcji..*”. Metody symulacyjne to metody wnioskowania o zachowaniu się układów rzeczywistych na podstawie wyników uzyskanych podczas analizy modeli naśladujących to zachowanie. Stąd symuluje się procesy, a nie wyniki, jakimi są np. wspomniane, wskaźnik dyspersyjności czy rozkład mas molowych.

Na str. 32 napisano: „*Właściwości nawet najprostszych modeli rzadko kiedy można wyznaczyć dokładnie bez przyjęcia dodatkowych upraszczających założeń stosując podejście teoretyczne. Tego problemu można uniknąć stosując do wyznaczenia tych właściwości metody symulacyjne, gdzie można uzyskać dokładne wyniki dla danego modelu...*”. Według mnie powyższa informacja została

sprecyzowana bardzo niezręcznie. Wykorzystanie metod symulacyjnych wymaga również „podejścia teoretycznego”. Rozumiem, że stwierdzenie „metody symulacyjne” zostało tu użyte w potocznym rozumieniu metod Monte Carlo. W symulacjach nie „...można jednak uzyskać dokładnych wyników dla danego modelu”, gdyż wykorzystanie symulacji Monte Carlo ma swoją specyfikę – głównie związaną właśnie z relatywnie małą dokładnością uzyskanych wyników. Zysk ze stosowania symulacji komputerowych polega raczej na możliwości analizy bardziej złożonych modeli niż na uzyskanej dokładności obliczeń. Należałoby napisać raczej „...uzyskać bardziej szczegółowe...”.

Zdecydowanie mylące jest zdanie na stronie 101: „Wprowadzenie nadmiaru molowego monomeru (1) powodowało zwiększenie wartości  $P_n$  i  $P_w$ ”, którego wydzwięk jest przeciwny kolejnemu zdaniu. Uważny czytelnik wyłapie jednak, również po obserwacji rys. 43, że powinno być „Użycie mniejszego nadmiaru molowego...”.

Na stronie 36: „...rozłożone są z określoną funkcją dystrybucji  $P(Q)$ .”. Wydaje mi się, że chodzi tu o funkcję rozkładu prawdopodobieństwa, a więc jest nieprecyzyjnym tłumaczeniem.

Na stronie 59: „Zastosowanie spektroskopii NMR umożliwiła rejestrację spektrogramów  $^1H$  NMR i  $^{13}C$  NMR<...>. Spektrogramy w zarejestrowano w deuterowanym chloroformie lub DMSO...”. Nie znaleziono dalej ani widm wykonanych w technice  $^{13}C$  ani opisu uzyskanych wyników. Brak też informacji o wykorzystaniu DMSO.

Na stronie 21: - wzór strukturalny TDI na rysunku 3a - nie prezentuje TDI. Błąd jest tak oczywisty, że mógł powstać jedynie przypadkowo, a czytelnik minimalnie zorientowany w temacie błyskawicznie go wyłapie i zignoruje.

Na stronie 33: „...Związane jest to z większą ilością stopni swobody obiektów...” – jako, że słowo ilość precyzuje raczej elementy niepoliczalne, precyzyjniej brzmiałoby raczej „...liczbą stopni swobody...”. Podobnie „...ilość konformacji..”, strona 34.

W pracy obecne są skrót myślowe, które nie przeszkadzają zwykle w zrozumieniu sedna problemu jak np. na stronie 33: „...upraszczają się potencjały oddziaływań i konsekwentnie obliczenia stają się o rzędy wielkości mniejsze...” lub na stronie 102: „Na rysunku 45 przedstawiono konwersję 1,10-dekanodiolu do jednej nieprzereagowanej grupy -OH rosnącego łańcucha polimeru.”.

Niektóre pozycje literaturowe są niepełne, np. w pozycji [50] brakuje odnośnika do strony internetowej, ale łatwo go znaleźć: <https://www.thoughtco.com/history-of-polyurethane-otto-bayer-4072797>. Podobnie, pozycja [66] na stronie 116 nie została uzupełniona o informację: US Patent No. 1975504, a pozycja [91] na stronie 117 to rozprawa doktorska, Alma Mater Studiorum Università di Bologna.

Praca jest w języku polskim więc w mojej opinii nie powinna zawierać rysunków opisanych w innych językach, szczególnie, gdy tekst pracy nie tłumaczy wszystkich pojęć. Stąd rys. 6 na stronie 30 powinien być przetłumaczony. Jest to jednak incydentalny przypadek w pracy. Nazwy anglojęzyczne są w pracy stosowane rzadko, wraz z tłumaczeniem, tylko w przypadku specjalistycznych określeń.

W pracy znajdują się też inne, drobne uchybienia (literówki, brak zmienionej formy słów po prawdopodobnej zmianie fragmentów tekstu itp.). Poniżej przedstawiam część z nich.

„Poliesterole zaś powstają zaś w wyniku...” – strona 21, „...są stasowanie do wytwarzania poliuretanów...”, strona 21, „...podnoszona jest kwestia w określenia potencjałów międzyatomowych...”, strona 31, „Innym wariantem modeli gruboziarnistych są modele sieciowe. W których przestrzeń symulacyjna, w której elementy umieszczane są na określonych miejscach sieci...”, strona 33, „...W przypadku stosowania tego algorytmu konieczne jest znajomość...”, strona



43, „z stosunkowo...”, strona 44, „Na rysunku 47 przedstawiono  $\Delta$  jako funkcję konwersji monomeru.”, strona 103, „Wodorotnerek potasu...”, strona 47, „...Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku oczywiście średnich mas molowych”, strona 102, „...<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>...”, strona 51, „...określona na podstawie module stratności”, strona 81, „W zakresie do połowy dodawanego monomeru obserwujemy...”, strona 103

- Część zmiennych we wzorach oraz w tekście pracy pisanych jest w różnym stylu, np. „Prawdopodobieństwo  $P_i$  przyjmowania przez system stanu  $i$  o energii  $E_i$ ...”, strona 35 lub „...dla cząstki  $i$  przedstawiono...”, „...z cząstką  $i$  oraz...”, strona 44. Nazwy zmiennych, m.in. (1, 2, 3, 5) powinny być zapisane również, dla większej czytelności, zgodnie z typowymi zasadami redakcyjnymi, gdzie, m.in. zmienne opisuje się kursywą, strony: 36, 37, 43, 44.

Wymienione w recenzji uchybienia mogą wynikać chociażby z pośpiechu podczas przygotowania tekstu pracy i przez to słabszej korekty. Nie umniejszają one w bardzo istotny sposób wartości pracy.

### **Ocena, czy rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**

Przedstawiona rozprawa doktorska wnosi istotne wartości poznawcze do aktualnej wiedzy dotyczącej powiązania wybranych elementów strukturalnych poli(węglano-uretano-moczników) z ich właściwościami. Zestaw próbek zsyntezowanych polimerów badano różnymi metodami dla określenia rodzaju zmian, które mogły wpływać na strukturę i przez to właściwości polimerów. Na szczególną uwagę zasługuje rozszerzenie sposobu pozyskania wiedzy o zmianach istotnych parametrów molekularnych układu w trakcie syntez poprzez badania symulacyjne. W niniejszej pracy symulacje wykazały zadowalającą zgodność z wynikami otrzymanymi w rzeczywistych eksperymentach. Opracowana metodyka mogłaby w przyszłości służyć do przewidywania przebiegu badanych procesów i skracać czas wdrożenia do produkcji poprzez eliminowanie niepotrzebnych syntez. Analiza wyników symulacyjnych mogłaby posłużyć m.in. do optymalizacji syntez materiałów o możliwie dużej masie cząsteczkowej, ale nadających się do otrzymywania roztworów przewodzących, tj. nieposiadających struktur żelowanych. W moim odczuciu stanowi to oryginalne rozwiązanie przyjętego do rozwiązania problemu naukowego.

### **Ocena czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**

Szeroki zakres zrealizowanej pracy o charakterze interdyscyplinarnym, w tym. m.in. wykorzystanie obszernej bazy literatury źródłowej, mnogość zaplanowanych i wykonanych badań eksperymentalnych, umiejętność zdefiniowania modeli teoretycznych procesów, realizację odpowiednich symulacji komputerowych, a następnie zdolność do analizy uzyskanych wyników, dowodzi opanowania przez doktorantkę wielu zagadnień teoretycznych z różnych dziedzin nauki. Wykorzystanie tej wiedzy dla osiągnięcia zamierzonych efektów wymaga przy tym umiejętności znalezienia wspólnego języka z różnymi zespołami badawczymi. W związku z tym, jestem przekonany, że mgr inż. Karolina Rolińska opanowała odpowiedni zakres wiedzy teoretycznej niezbędnej do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

### **Wniosek końcowy**

Jestem przekonany, że treść niniejszej rozprawy, potwierdza spełnienie wymagań art. 187 ustawy *Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce* z dnia 20 lipca 2018 we wnioskowanej dyscyplinie nauki. W związku z tym, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.