

Zabrze, 28 kwietnia 2023 r.

Dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. CMPW PAN
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk
M. Curie-Skłodowskiej 34
41-819 Zabrze

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Świdorskiej

pt.: „Polimery rozgałęzione jako sorbenty dwutlenku węgla i składniki sieci polimerowych zdolnych do rozpraszania energii”

Podstawa przygotowania recenzji i informacje ogólne dot. pracy doktorskiej

Niniejsza recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo prof. dr. hab. inż. Janusza Zachary, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej, z dnia 23 lutego 2023 r., informujące o powołaniu mnie poprzez Radę Naukową na recenzenta rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Aleksandry Świdorskiej.

Przedłożona do recenzji praca doktorska pani mgr inż. Aleksandry Świdorskiej pt.: „Polimery rozgałęzione jako sorbenty dwutlenku węgla i składniki sieci polimerowych zdolnych do rozpraszania energii” przygotowana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Pawła Parzuchowskiego. Rolę promotora pomocniczego pracy pełnił dr inż. Mariusz Tryznowski.

Wielowątkowa rozprawa doktorska obejmuje badania nad syntezą, funkcjonalizacją i właściwościami poligliceroli o topologii hiperrozgałęzionej oraz nad ich potencjalnym zastosowaniem do wychwytu dwutlenku węgla bezpośrednio z powietrza atmosferycznego. Uzyskane makrocząsteczki wykorzystano również do syntezy elastomerów poli(hydroksyuretanowych) wykazujących zdolności do rozpraszania energii.

Omówienie układu pracy i jej ocena formalna

Obszerna, licząca 175 stron rozprawa doktorska napisana jest w klasycznym układzie. Na początku pracy umieszczono jej streszczenia w języku polskim i angielskim, następnie spis treści oraz wykaz użytych skrótów. W rozprawie, oprócz wstępu i zakresu pracy, wniosków z części badawczej, części eksperymentalnej i bibliografii odnoszącej się do 186 pozycji literaturowych można wyszczególnić dwa główne roz-

działy: przegląd literatury (41 stron) oraz rozbudowany opis uzyskanych wyników wraz z ich dyskusją (76 stron). Wyniki badań zostały przedstawione w postaci tabel, wykresów i zdjęć, prawidłowo opisanych.

We wstępie pracy, Autorka przedstawia problemy badawcze, stanowiące podstawę podjętej tematyki, wskazując na potrzebę poszukiwania wydajnych sorbentów CO₂ w aspekcie rozwijającego się ocieplenia klimatu oraz nowych materiałów poliuretanowych uzyskiwanych z nietoksycznych monomerów. Trafnie uzasadnia potrzebę poszukiwania nowych rozwiązań syntetycznych. Przedstawiony następnie zakres pracy pozwala czytelnikowi w jasny sposób zapoznać się z realizowaną w niej tematyką. Rozdziały drugi i trzeci, obejmujące część literaturową oraz opis i dyskusję wyników, zostały podzielone nad podrozdziały z doskonale uporządkowaną treścią. Przedstawione w rozprawie wyniki badań zostały ujęte w sposób przejrzysty, z właściwą i rozbudowaną dyskusją prac eksperymentalnych. Obydwa rozdziały zawierają na końcu podsumowania, przedstawione w syntetyczny sposób, w których ujęto najważniejsze wnioski.

Praca została napisana bardzo dobrze i czyta się ją z prawdziwą przyjemnością. Język rozprawy pod względem merytorycznym, jak i stylistycznym jest dojrzały i poprawny. Pojawiają się w niej naprawdę nieliczne błędy językowe np.: na str. 22 „ilość ramion”, str. 25 „ilość jednostek strukturalnych”, str. 29 „ilość grup końcowych” czy str. 64 „ilość wiązań wodorowych”. Dla rzeczowników policzalnych, wyrażających określone wielkości powinno z zasady stosować się słowo „liczba”. W pracy pojawiają się również literówki; np. na str. 38 „desorpcja sorbetów” czy na str. 79 „zastawienie widm”.

Omówienie istotności badań

Temat podjętych przez Autorkę badań jest bardzo interesujący i zawiera elementy nowości naukowej. Zagadnienia dotyczące potencjalnych zastosowań makrocząsteczek o budowie rozgałęzionej stanowią wyzwanie dla chemików od wielu lat. Podstawowa nauka o polimerach zajmowała się (i nadal zajmuje się) głównie polimerami składającymi się z łańcuchów liniowych. Podstawy teoretyczne wielu, jak nie większości metod charakterystyki polimerów w roztworach lub w fazie skondensowanej, wykorzystują liniowe łańcuchy polimerowe do przewidywania ich właściwości. Dlatego też nieliniowe makrocząsteczki stanowią wyzwanie dla badaczy opisujących ich zachowanie i właściwości. Istnieje zapotrzebowanie na dobrze zdefiniowane modele struktur nieliniowych, co jest zwyczajowym żądaniem stawianym przez teoretyków, zwłaszcza fizyków, w konfrontacji z chemikami zajmującymi się syntezą makrocząsteczek. Z drugiej strony ważne jest również wykorzystanie takich makrocząsteczek w naukach stosowanych. Makrocząsteczki nieliniowe mają właściwości zupełnie odmienne od liniowych. Ich roztwory mają niższą lepkość. Ich właściwości można modyfikować poprzez odpowiednią modyfikację grup końcowych, których jest znacznie więcej w makrocząsteczce rozgałęzionej niż w liniowej. Własności w fazie skondensowanej są również inne. Obecne zastosowania polimerów hiperrozgałęzionych skupiają się właśnie na ich unikalnych cechach topologicznych, które wpływają na ich właściwości. Mogą być one stosowane między innymi do otrzymywania powłok i żywic, gdzie wpływają na właściwości termiczne i mechaniczne

otrzymywanych materiałów. Należy wspomnieć o tym, że badania wykorzystania makrocząsteczek o topologii nieliniowej w biologii i medycynie również obecnie obejmują wiele obszarów, w tym między innymi dostarczanie leków, diagnostykę czy narzędzia do obrazowania.

W tym aspekcie pojawia się właśnie istotność i nowatorstwo przedstawionej rozprawy doktorskiej, która skupia się nie tylko na syntezie i charakterystyce uzyskanych polimerów glicydotu, ale również na zbadaniu wpływu ich struktury chemicznej oraz modyfikacji grup końcowych na zdolności absorpcyjne dwutlenku węgla. Równie istotne są badania wykorzystania uzyskanych makrocząsteczek do otrzymania bezizocyjanianowych materiałów poliuretanowych zdolnych do rozpraszania energii. Analiza możliwości zastosowań w przedłożonej rozprawie doktorskiej była bardzo szczegółowa, a uzyskane wyniki były weryfikowane również pod względem ich znaczenia dla ochrony środowiska, co nie wymaga dodatkowego komentarza w aspekcie istotności tego problemu w obecnym świecie. Takie wielopłaszczyznowe podejście użyte w pracy doktorskiej jest w mojej ocenie niezwykle ważne.

Omówienie i ocena zawartości merytorycznej

Informacje zawarte w części literaturowej pracy można podzielić na trzy główne podrozdziały. W pierwszym Autorka przedstawiła udany i zrozumiały przegląd rozgałęzionych architektur polimerowych, możliwych syntetycznych metod ich otrzymywania, a także opisała ich właściwości fizykochemiczne z uwzględnieniem różnic pomiędzy polimerami hiperrozgałęzionymi a ich liniowymi analogami.

W rozdziale tym w mojej ocenie zabrakło jednak opisu możliwości potencjalnych zastosowań polimerów nieliniowych i powiązania ich ze specyficznymi własnościami tych makrocząsteczek. Uważam, że jest to niezwykle istotne bo pokazuje „wartość” tych polimerów w wielu potencjalnych aplikacjach i rozdział taki mógłby być nawiązaniem do kolejnych, mających związek z proponowanym w rozprawie wykorzystaniem syntezowanych układów polimerowych. W kolejnych rozdziałach Doktorantka szczegółowo przedstawiła znaczenie sekwestracji dwutlenku węgla i opisała stosowane metody, w tym te o znaczeniu przemysłowym. W sposób niezwykle dojrzały i krytyczny przedstawiła zalety i wady poszczególnych rozwiązań, z uwzględnieniem metod regeneracji poszczególnych typów sorbentów i aspektów ekonomicznych.

Część teoretyczną kończy rozdział poświęcony bezizocyjanianowym poliuretanom, w którym Autorka opisała metody ich otrzymywania i wykorzystania do tego celu odnawialnych surowców naturalnych, wskazała możliwe reakcje uboczne, które towarzyszą tym syntezom oraz wykazała potencjalne możliwości zastosowania takich polimerów.

Najważniejszy rozdział, dotyczący wyników prac eksperymentalnych, podzielony jest na tematycznie odrębne podrozdziały dotyczące badań nad otrzymywaniem hiperrozgałęzionych poligliceroli, wprowadzenia do nich grup aminowych i amoniowych i wykorzystaniem takich polimerów do budowy sorbentów dwutlenku węgla oraz do otrzymywania elastomerów poliuretanowych.

W swojej pracy pani mgr inż. Aleksandra Świdorska zajmowała się syntezą hiperrozgałęzionych poligliceroli. Do ich otrzymania wykorzystwała dwie strategie syntetyczne. Pierwsza z nich wykorzystywała anionową polimeryzację z otwarciem pierścienia odpowiednich monomerów węglanowych, w tym zawierających zabezpieczone grupy aminowe. W drugiej metodzie również wykorzystwała anionową kopolimeryzację z otwarciem pierścienia glicydotu i monomeru epoksydowego z zabezpieczonymi grupami aminowymi. Polimery poddawano następnie hydrazynolizie w celu odblokowania pierwszorzędowych grup aminowych. Dodatkowo grupy aminowe poligliceroli uzyskanych drugą z metod poddano reakcji z jodkiem metylu w celu wytworzenia grup amoniowych. Struktury chemiczne i masy molowe uzyskanych poligliceroli zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii NMR, gdzie Autorka dokonała bardzo szczegółowych analiz, również widm dwuwymiarowych, dostarczając szeregu bardzo wartościowych danych.

W kolejnych częściach pracy Doktorantka skupiła się na wykorzystaniu hiperrozgałęzionego polimeru w procesach wychwytywania dwutlenku węgla. Jako polimer wzorcowy wykorzystwała rozgałęzioną polietylenoiminę, co pozwoliło na wyselekcjonowanie najbardziej efektywnego odpowiedniego nośnika do immobilizacji makrocząsteczek. Okazała się nim krzemionka koloidalna. Badania własne Autorki rozprawy, wnikliwe i szczegółowe, pozwoliły na analizę możliwych czynników wpływających na zdolności sorpcyjne złoża zawierającego hiperrozgałęzione poliglicerole z grupami aminowymi i amoniowymi, jak i na desorpcję dwutlenku węgla. Dzięki temu ustaliła również warunki pozwalające na efektywną regenerację złoża.

W ostatniej części pracy Autorka wykazała, że hiperrozgałęziony poliglicerol, w którym grupy hydroksylowe zostały zmodyfikowane dla otrzymania 5-członowych cyklicznych węglanów, może zostać wykorzystany w reakcji poliaddycji z oligoeteroaminami, w celu otrzymania elastomerów poliuretanowych. Te bardzo ciekawe materiały polimerowe, których właściwości mechaniczne i termiczne były zależne od masy molowej oligomerycznych diamin, wykazywały zdolność do rozpraszania energii i co ważne były bardzo łatwe do otrzymania w postaci kształtek w porównaniu z materiałami referencyjnymi.

Należy zauważyć, że pomimo naprawdę imponującej liczby przeprowadzonych eksperymentów, wszystkie rezultaty zostały przedstawione w jasny sposób, a wszystkie tezy badawcze zostały w pełni poparte poprzez szczegółową charakterystykę wyników. Autorka wykazała się znaczną wiedzą, w tym zarówno teoretyczną, jak i praktyczną, co znajduje odbicie w doskonale zaplanowanych badaniach, jak i ich świetnej realizacji. Rezultaty prac ukazały się w szeregu bardzo dobrych artykułów, których lista znajduje się w dołączonym do pracy dorobku Doktorantki. O innowacyjności i nowatorstwie świadczy również fakt dofinansowania części prowadzonych badań ze środków Narodowego Centrum Nauki (projekt OPUS 9 „Badania nad syntezą układów polimerowych zdolnych do wiązania dwutlenku węgla i jego konwersji w użyteczne cząsteczki organiczne”, umowa nr 2015/17/B/ST5/00350).

Podsumowując, w mojej ocenie przedstawiona rozprawa stanowi bardzo wartościowe osiągnięcie naukowe, bez wątplenia zawierające istotne elementy nowości naukowej.

Niezależnie jednak od mojego uznania dla wysokiej wartości merytorycznej pracy, z obowiązku recenzentki, chciałabym zwrócić uwagę Doktorantki na kilka nieprecyzyjnych fragmentów pracy oraz na parę elementów dyskusyjnych. Chciałabym zauważyć, że wymienione przeze mnie uwagi mają wyłącznie charakter dyskusyjny, jak i na to, że nie wpływają na moją wysoką ocenę pracy doktorskiej.

- Jak postuluje Autorka w rozdziale 3.1 „Synteza silnie rozgałęzionych polimerów oraz ich zastosowanie jako sorbenty dwutlenku węgla”, na stronie 67, hiperrozgałęziony poliglicerol będący nośnikiem grup aminowych, otrzymany z wykorzystaniem monomerów glicydolowych lub węglanowych może być użyty jako sorbent CO₂. Zgodnie z mechanizmem polimeryzacji użytych monomerów węglanowych, przedstawionym na stronie 76 na rysunku 38, podczas tworzenia alkoholanów następuje również wytworzenie dwutlenku węgla. Czy można odnieść ilość dwutlenku węgla wytwarzanego w trakcie takiej polimeryzacji, do ilości którą będzie można zaadsorbować na złożu zawierającym taki polimer?
- Tak jak wspomniałam powyżej, w pracy brakuje aktualnego przeglądu literatury dotyczącego potencjalnych zastosowań polimerów hiperrozgałęzionych. W związku z tym chciałabym, aby Doktorantka krytycznie odniosła się do poniższego pytania. Współczesny postęp w chemii polimerów daje naukowcom niezwykle narzędzia syntetyczne do otrzymywania makrocząsteczek hiperrozgałęzionych. Czy zdaniem Doktorantki wdrożenie takich polimerów do obecnych zastosowań przemysłowych jest możliwe? Jeśli tak, proszę aby Autorka przedstawiła kilka odpowiednich przykładów.
- W części literaturowej na stronie 22 Doktorantka pisze: „(...) ramiona tworzące gwiazdzistą architekturę makrocząsteczki są liniowymi homopolimerami o tej samej bądź zbliżonej masie molowej”. Jest to zbyt duże uproszczenie definicji polimeru gwiazdzistego. Proszę aby podczas odpowiedzi na recenzję Doktorantka przedstawiła prawidłową definicję tych polimerów z uwzględnieniem podziału na różne typy ramion.
- Na stronie 34 pojawia się dość zawiły wywód dotyczący stałych adsorbentów dwutlenku węgla. Początkowo Autorka twierdzi, że mają one wiele zalet w porównaniu z adsorbentami ciekłymi. Następnie, po ich wymienieniu, stwierdza, że dotyczą one „adsorbentu idealnego”, bo jednak mają one wiele wad i ograniczeń. Myślę, że taka dyskusja nie jest potrzebna, szczególnie w aspekcie późniejszej bardzo szczegółowej analizy poszczególnych rozwiązań technologicznych.
- Sformułowanie stosowane na stronie 66, dotyczące użycia „hiperrozgałęzionego monomeru”, który służy do otrzymywania elastomerów poli(hydroksyuretanowych) nie jest zbyt fortunne, skoro ten hiperrozgałęziony monomer jest de facto polimerem i tak nazywany jest w całej rozprawie. Oczywiście czytelnik może się domyślać o co chodzi, ale powinno to zostać wyjaśnione, aby nie wprowadzać go w błąd.
- Praca zawiera również stwierdzenia potoczne wymagające doprecyzowania; np.: na stronie 36: „polietylenoimina (...) może być polimerem rozgałęzionym zawierającym mieszaninę amin” czy na str. 92 „przepuszczenie polimeru przez złożę”.

Wnioski końcowe

Niezależnie od moich powyższym uwag, stwierdzam że praca doktorska pani mgr inż. Aleksandry Świdorskiej obejmuje bardzo istotne zagadnienia badawcze z zakresu nowoczesnych materiałów polimerowych o wysokim potencjale aplikacyjnym. Założone cele badawcze pracy zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa stanowi duży wkład do stanu wiedzy na temat praktycznego wykorzystania polimerów glicydołu o topologii hiperrozgałęzionej. Ponadto chciałabym podkreślić wyróżniający dorobek naukowy Doktorantki, w tym 18 prac w większości w bardzo dobrych czasopismach recenzowanych, co świadczy o dojrzałości naukowej pani mgr inż. Aleksandry Świdorskiej.

Stwierdzam, że przedstawiona praca spełnia formalne wymagania stawiane przewodom doktorskim i warunki określone w art. 13 *Ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* i art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. - *Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, w odniesieniu do rozpraw doktorskich.

W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie pani mgr inż. Aleksandry Świdorskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Kowalcyk

Zabrze, 28 kwietnia 2023 r.

Dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. CMPW PAN
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk
M. Curie-Skłodowskiej 34
41-819 Zabrze

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Świdorskiej
pt.: „Polimery rozgałęzione jako sorbenty dwutlenku węgla i składniki sieci polimerowych zdolnych do
rozpraszania energii”

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgr inż. Aleksandry Świdorskiej wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o rozważenie wyróżnienia rozprawy. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam przede wszystkim bardzo wysoką jakością merytoryczną przedstawionej pracy. Rozprawa zawiera elementy nowości naukowej i wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne w obszarze badań nad syntezą i potencjalnym zastosowaniem makrocząsteczek o topologiach rozgałęzionych, otrzymywanych z wykorzystaniem polimeryzacji anionowej. Ponadto, wnosi istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji nowoczesnych adsorbentów do wychwytu dwutlenku węgla z powietrza atmosferycznego. Autorka wykazała się dużą wiedzą teoretyczną i praktyczną, doskonale zaprezentowała uzyskane wyniki i wyciągnęła odpowiednie wnioski. Ponadto chciałabym podkreślić nadprzeciętny dorobek naukowy Doktorantki, w tym 18 prac w większości w bardzo dobrych czasopiśmie recenzowanych, co świadczy o dojrzałości naukowej pani mgr inż. Aleksandry Świdorskiej.

Agnieszka Kowalczyk