

Prof. dr hab. inż. Janusz Datta  
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 12.04.2023

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Świderskiej  
pt. „Polimery silnie rozgałęzione jako sorbenty dwutlenku węgla  
i składniki sieci polimerowych zdolnych do rozpraszania energii”

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Promotor prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski

Promotor pomocniczy dr inż. Mariusz Tryznowski

Recenzję wykonano na podstawie decyzji podjętej przez Radę Naukową Dyscypliny  
Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej w dniu 21.02.2023.

Ustanowiony został cel europejski zakładający, że do 2030 roku nastąpi ograniczenie emisji gazów cieplarnianych o co najmniej 55%. Powinno to pozwolić na osiągnięcie neutralności dla klimatu do 2050 roku. W związku z tym postanowieniem, poszczególne kraje powinny ograniczyć nie tylko samą emisję dwutlenku węgla, ale także szukać konkretnych rozwiązań wychwytywania dwutlenku węgla z powietrza. Przykładowo na Islandii w 2021 r. uruchomiono największy, jak dotychczas, na świecie zakład wychytujący z atmosfery dwutlenek węgla. Instalacja (znana jako ORCA), może „wychwycić” z powietrza 4000 ton CO<sub>2</sub> rocznie. Jednakże koszty wychwytu CO<sub>2</sub> z atmosfery za pomocą tego urządzenia są wysokie. Jak dotychczas, zdecydowana większość tego gazu jest pochłaniana za pomocą tradycyjnych metod, takich jak odtwarzanie torfowisk oraz terenów podmokłych, czy ponowne zalesianie.

Wychwytywanie CO<sub>2</sub> za pomocą nowoczesnych technologii stanowi obecnie zaledwie 0,1%. Wszelkie więc prace badawcze, zmierzające do opracowania rozwiązań, także materiałowych, dotyczących nowych wydajnych sorbentów, stabilnych podczas wielu cykli sorpcji/desorpcji podczas wychwytywania dwutlenku węgla są bardzo ważne, bo mogą pomóc w rozwiązaniu globalnego kryzysu klimatycznego.

Przedłożona do oceny praca zdecydowanie wpisuje się w ten ważny nurt badawczy. Za cel pracy Doktorantka postawiła sobie opracowanie nie tylko materiałów poliuretanowych silnie rozgałęzionych z przeznaczeniem na sorbenty dwutlenku węgla, ale dodatkowo jeszcze wykazujących zdolności do rozpraszania energii.

Przedłożona do recenzji praca doktorska została zredagowana na 175 stronach. Zawiera streszczenie w języku polskim i w języku angielskim, spis treści, wykaz skrótów, wstęp i zakres pracy, przegląd literatury, wnioski z przeglądu literatury, wyniki własne i dyskusję, część eksperymentalną oraz literaturę (186 pozycji). Generalnie zastosowany podział jest typowy dla prac doktorskich. Podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki, załączono na odrębnym arkuszu, przesłanym wraz z dysertacją.

PRZEGLĄD LITERATURY (od 21 do 65 strony) stanowi ok. 27% objętości pracy (nie wliczając literatury), co wskazuje na właściwe proporcje. W rozdziale 2.1 Doktorantka opisała polimery o silnie rozgałęzionej strukturze chemicznej w tym dendrymery i polimery gwiaździste. Zaprezentowała zebrane wiadomości na temat syntez związków rozgałęzionych i polimerów hiperrozgałęzionych oraz omówiła ich główne właściwości. W rozdziale 2.2 mgr inż. Aleksandra Świdorska wskazała aktualne problemy światowe związane z ocieplaniem klimatu, emisją gazów cieplarnianych, w tym dwutlenku węgla i dość szeroko opisała prace umożliwiające wychwyt CO<sub>2</sub> z powietrza (metody fizyczne i chemiczne). Szczególnie perspektywiczne wydają się te prace, które opisują sorbenty zdolne do wychwytu CO<sub>2</sub>, w których cykle sorpcji i desorpcji można kontrolować poprzez zmianę wilgotności przepuszczanego przez sorbent gazu. Eliminuje się wówczas konieczność regeneracji sorbentu realizowanego poprzez ogrzewanie, co bezpośrednio wpływa na zmniejszenie kosztów procesu. Bardzo dobrze do tworzenia takich właśnie materiałów nadają się, jak słusznie zauważyła

Doktorantka, wysoce porowate polimery z grupami amoniowymi z przeciwjonami wodorotlenkowymi, a także sorbenty hybrydowe otrzymane z wykorzystaniem polimerów hiperrozgałęzionych. W rozdziale 2.3 Doktorantka scharakteryzowała poli(hydroksyuretany) otrzymywane bez użycia izocyjanianów. W reakcji poliaddycji, w których się te materiały otrzymuje, najczęściej stosuje się pięcioczłonowe bis (cykliczne węglany) (sporadycznie sześć- czy siedmioczłonowe) i wielofunkcyjne aminy lub pochodne aminokwasów. Wskazała także kierunki potencjalnego zastosowania takich poliuretanów wymieniając: kleje termoutwardzalne, pianki, środki modyfikujące żywice epoksydowe oraz materiały tłumiące. Podsumowanie swoich studiów literaturowych i wyprowadzone wnioski Doktorantka przedstawiła w rozdziale 2.4. Do tej części pracy nie mam uwag merytorycznych i edytorskich.

Uzyskane wyniki przedstawiono i dokładnie omówiono w rozdziale WYNIKI WŁASNE I DYSKUSJA. W pracy doktorskiej można wyróżnić cztery główne wątki badawcze. **Pierwszy** dotyczył badań opracowania syntez modyfikowanych silnie rozgałęzionych poligliceroli zawierających w swojej strukturze chemicznej aktywne grupy aminowe lub amoniowe. W reakcjach użyto glicydol i ftalimid glicydylu lub węglan glicerolu i ftalimid węglanu glicerolu, trimetylopropan (rdzeń i inicjator polimeryzacji anionowej). Kopolimer zawierający 25%mol fragmentów powtarzających się i zawierających grupy aminowe (HBPG-A), poddawano dalszej modyfikacji chemicznej (funkcjonalizacji) polegającej na utworzeniu IV rzędowych soli amoniowej (HBPG-Am(OH)), co powodowało, że otrzymane kopolimery posiadały zdolności do wiązania CO<sub>2</sub> z powietrza. W dalszej pracy kopolimery poddano immobilizacji na krzemionce koloidalnej, po to, aby przygotować absorbent i móc przeprowadzić próby sorpcyjne. Próby takie stanowiły **drugi wątek** badawczy pracy doktorskiej. W badaniach tych określono zdolność złożeń do wychwytu CO<sub>2</sub> z powietrza oraz możliwość desorpcji. W pracy zastosowano system przepływowy z użyciem powietrza atmosferycznego. Doktorantka jednoznacznie wykazała, że kopolimery oznaczone jako HBPG-Am(OH) absorbowały do 42mg CO<sub>2</sub> na gram sorbentu, co stanowiło ok. 87% teoretycznej pojemności sorpcyjnej i co okazało się znacznie lepszym wynikiem niż osiągnięto dla materiałów z HBPG-A. Mgr inż. Aleksandra Świdarska stwierdziła, że na działanie opracowanych absorbentów wpływa poziom wilgoci, który to ogrywa kluczową rolę w obu kierunkach działania, czyli zarówno w procesie sorpcji jak

i desorpcji. Doktorantka zaproponowała także różne metody regeneracji tych materiałów, tak aby mogły zostać ponownie użyte. **W trzecim wątku badawczym pracy** doktorskiej otrzymane zostały materiały poli(hydroksyuretanowe) (PHU) o zróżnicowanej budowie chemicznej, które wg. mnie Doktorantka niesłusznie nazwała elastomerami. PHU syntezowano poprzez addycję hiperrozgałęzionego poliglicerolu HBPG (z bardzo dobrze zbadaną i potwierdzoną strukturą chemiczną poliglicerolu technikami H-NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR i MALDI-Toff) z oligoeterodiaminą o różnej masie molowej lub ich mieszanin oraz 1,2-bis(3-aminopropylamino)etanem w czasie od 9 do 18 godzin. Materiały te, wg. założeń miały posiadać zdolności do rozpraszania energii. Co do samej syntezy tych polimerów nie mam uwag, ale mam uwagi co do weryfikacji właściwości tłumiących i samego porównania otrzymanych materiału (PUH) do cieczy silikonowych zagęszczonych ścinaniem. Jakie znaczenie praktyczne mają zastosowane testy dla próbek określonych jako elastomery? Uważam, że większą korzyść z takich badań uzyskuje się dla innych materiałów np. żeli. **Czwarty wątek badawczy** obejmuje charakterystykę zsyntezowanych PHU poprzez podanie charakterystyk mechanicznych, reologicznych, termicznych i dokonanie analizy uzyskanych wyników. W rozdziale 3.4 zaprezentowane zostały wnioski z części eksperymentalnej. Część 4 to część eksperymentalna, w której przedstawiono użyte odczynniki chemiczne, opisano techniki badawcze zastosowane w pracy oraz przebieg syntez z poszczególnych etapów pracy.

Poza kilkoma komentarzami, które zamieściłem w tekście powyżej mam jeszcze kilka pytań do których proszę się odnieść:

- 1) w syntezie hiperrozgałęzionego poliglicerolu (str. 74) użyto katalizator  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Co zdecydowało o jego wyborze? Czy katalizator był w jakiś sposób przygotowywany przed użyciem oraz jakie było jego ? Czy badano wpływ stężenia katalizatora na reakcje?
- 2) W syntezie N[(2-oksy-1,3-dioksolan-4yl)metylo]ftalimidu - (str.71 i 155) wydajność reakcji wyniosła 66,8%. Co może być tego powodem? Może to, że nie stosowano obniżonego ciśnienia podczas transestryfikacji?
- 3) W jaki sposób można udowodnić, że rzeczywiście otrzymano elastomery termoplastyczne? Bo samo  $T_g < T_{\text{pok.}}$  tych materiałów nie jest wystarczające.

- 4) Dane zaprezentowane w Tabeli 20 wskazują, że otrzymany materiał ma wydłużenie przy zerwaniu zaledwie kilkadziesiąt procent (maks.  $103 \pm 5$ ) Dlaczego więc uznano te materiały, że posiadają właściwości elastomerów?.
- 5) Proszę wyjaśnić dlaczego wykonano „test określający zdolność elastomeru do pochłaniania energii” na podstawie normy BS 7971 4:2002”, a nie wykorzystano do tego np. analizy DMTA , w której można ustalić właściwości tłumiące materiału na podstawie zmian wartością tangensa kąta stratności?

Pozostałe drobne uwagi do pracy:

- 1) Wydajności reakcji podaje się zazwyczaj w %, ale w pracy podano ja na dwa sposoby np. w tabeli 3 w %, a w tabelach 22, 23 w g.
- 2) Schemat 3 zawiera błędy rysunkowe np. średnice zawsze różnicuje się od długości poprzez podanie znaku np.  $\varnothing 21$ ; brak jest także osi symetrii na rys.

Przechodząc do oceny jakości edytorskiej rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że praca została napisana bardzo poprawnie. Pojawiają się bardzo rzadko błędy edytorskie, których nawet nie wymieniam. Sporadycznie zauważyłem powtórzenia informacji np. str.142 i 152. Rysunki i tabele są na ogół czytelne, a podpisy właściwe. Uważam, że te drobne uchybienia nie wpływają na ogólne przekonanie, że dochowano bardzo dużej staranności w przygotowanie dysertacji, co należy zauważyć i pochwalić. Pracę czytało się bardzo dobrze.

#### Podsumowanie

Doktorantka opublikowała wyniki z tematyki doktoratu w 19 artykułach czasopism należących do listy JCR (lista A ministra). Cytowalność tych prac wg. bazy SCOPUS wynosi już sporo bo 150 (dane pobrane w dniu 23.03.2023r.). W dorobku znajduje się także patent przyznany przez UP w 2022r., w którym jest jedną z trzech twórców rozwiązania. Brała udział w siedmiu konferencjach - polskich i zagranicznych, gdzie prezentowała uzyskane wyniki na sesjach posterowych oraz podczas wystąpienia ustnego.

Rozprawa doktorska wykazuje elementy nowości w obszarze zsyntezowanych i dokładnie zbadanych i zweryfikowanych materiałów polimerowych. Stwierdzam, że przyjęty w **pracy cel został osiągnięty** i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Doktorantka przeprowadziła wartościowe badania i dokonała przekonujących analiz z wykorzystaniem dobrze dobranych

zaawansowanych technik badawczych  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MALDI-Toff oraz FTIR, a także termicznych DSC, DTA/TG i mechanicznych. Wykazała się przy tym dużą umiejętnością i wiedzą podczas analiz widm i termogramów. Uzyskała wyniki o znaczeniu poznawczym, które w mojej ocenie posiadają potencjał aplikacyjny. Znaczącym rezultatem jej badań było skuteczne otrzymanie hiperrozgałęzionych poligliceroli, wykazanie ich przydatności na sorbenty  $\text{CO}_2$  oraz do otrzymania bezizocyjanianowych polihydroksyuretanów o dobrej zdolności tłumiącej.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska, **spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn.zm.), w związku z czym, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Świdorskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Janusz Datta  
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 12.04.2023

### Wniosek o wyróżnienie

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

Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych eksperymentów, a przede wszystkim osiągnięte wyniki wnoszę o wyróżnienie pracy za:

- 1) opracowanie efektywnych sorbentów CO<sub>2</sub> z wykorzystaniem hiperrozgałęzionych poligliceroli, nie stosowanych dotychczas w takich zastosowaniach
- 2) opracowanie bezizocyjanianowych hydroksypoliuretanów o cechach tłumiących z wykorzystaniem zsyntezowanych poligliceroli, co nadaje otrzymanym polimerom (PHU) potencjał aplikacyjny
- 3) na docenienie zasługują kompleksowe badania potwierdzające strukturę chemiczną hiperrozgałęzionych polimerów wykonane przy użyciu technik H-NMR i C-NMR wraz z widmami dalekiego zasięgu i ich wnikliwa i poprawna interpretacja.

Dodatkowo chciałbym podkreślić dużą dojrzałość naukową Doktoratki, co wg. mnie potwierdzają publikacje, w których jest współautorką m in. w *Green Chemistry* - 200pkt., IF>11, Q1/percentyle 96% czy np. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*-140pkt., IF>9, Q1/percentyle 92% .

