

dr hab. inż. Beata Fryczkowska, prof. ATH  
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska  
Uniwersytet Bielsko-Bialski  
ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała

Bielsko-Biała 09.08.2024 r.

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Pani mgr inż. Agaty Zubkiewicz**

**pt. „Synteza, struktura a właściwości funkcjonalne nowych kopolimerów opartych na surowcach odnawialnych”**

wykonanej na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem dr hab. inż. Anny Szymczyk, prof. ZUT  
oraz promotor pomocniczej dr hab. inż. Sandry Paszkiewicz, prof. ZUT

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr. hab. inż. Mirosławy El Fray z dnia 05 czerwca 2024 r. oraz dołączona rozprawa doktorska. Recenzję sporządzono zgodnie z zapisami ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. oraz wytycznymi Rady Doskonałości Naukowej zawartymi w poradniku „Recenzje w postępowaniach o awans naukowy”.

### **1. Uwagi ogólne i ocena formalna**

Praca doktorska mgr inż. Agaty Zubkiewicz składa się z 8 rozdziałów zredagowanych na 213 stronach wydruku. Na początku pracy rozprawy znajdują się streszczenia w języku polskim oraz angielskim oraz spis stosowanych oznaczeń i symboli. Układ rozprawy jest typowy dla prac doktorskich i zawiera część literaturową (rozdziały 1-4), część eksperymentalną, w której autorka zawarła cel i zakres pracy (rozdział 5), materiały i metody badań (rozdział 6), wyniki i ich dyskusję (rozdział 7), wnioski (rozdział 6) oraz 255 pozycji literaturowych, spisy rysunków i tabel oraz suplement i 15 stron opisu działalności naukowej doktorantki.

Tworzywa sztuczne, których masowa produkcja rozpoczęła się około 80 lat temu, stanowią popularny materiał, szeroko stosowany we wszystkich dziedzinach ludzkiego. Pożądanymi cechami polimerów są łatwa przetwarzalność, szeroko pojęta trwałość i niski koszt wytwarzania. Wadą polimerów syntetycznych jest ograniczona biodegradacja, która w stosunkowo krótkim czasie doprowadziła do ogromnego zanieczyszczenia całego środowiska. W związku z tym we współczesnym świecie poszukuje się nowych materiałów polimerowych, które mogłyby zastąpić masowo



produkowane tworzywa oparte o ropę naftową. Z roku na rok obserwuje się, że coraz to większy udział w globalnej produkcji polimerów zajmują tworzywa biodegradowalne. Pod tym pojęciem należy rozumieć przede wszystkim polimery naturalne. Jednakże w tej grupie znajdują się również biopolimery produkowane na drodze biosyntezy przez specjalnie wyselekcjonowane organizmy żywe oraz takie, które produkowane są z biomasy na drodze syntezy chemicznej.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka mieści się w aktualnych trendach poszukiwania materiałów przyjaznych dla środowiska, które mogłyby z powodzeniem zastąpić polimery syntetyczne. Ponadto praca ta idealnie wpisuje się w zainteresowania zespołu badawczego Katedry Technologii Materiałowych na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej zaprezentowano badania nad otrzymywaniem, strukturą i właściwościami funkcjonalnymi nieopisanych dotąd kopolimerów opartych na pochodnych kwasu 2,5-furanodikarboksyłowego (FDCA).

W części literaturowej Doktorantka przedstawiała krótki rys historyczny dotyczący metod produkcji i producentów FDCA. Następnie scharakteryzowała poli(furanian etylenu) (PEF) - metody jego otrzymywania, budowę strukturalną, właściwości, zastosowanie oraz oddziaływanie na środowisko w trakcie jego produkcji, recyklingu i kompostowania. Opisała również, w jaki sposób ilość węgla w diolu wpływa na właściwości fizykochemiczne, termiczne, mechaniczne i barierowe homopolimerów furanowych. Ostatni rozdział tej części pracy dotyczy ogólnych informacji na temat biodegradowalnych poliestrów alifatycznych (np. PLA, PCL, PBS) oraz różnych monomerów pozyskiwanych z surowców roślinnych.

## **2. Ocena merytoryczna**

Rozdział 5 zawiera zdefiniowany cel i tezę pracy oraz schemat obrazujący, jakie materiały zostały zsyntezowane w ramach pracy doktorskiej.

Celem przedstawionej do recenzji pracy było „otrzymanie nowych opartych na surowcach odnawialnych kopolimerów furanowo-alifatycznych oraz kopolimerów segmentowych oraz zbadanie zależności pomiędzy strukturą otrzymanych materiałów a ich właściwościami funkcjonalnymi, takimi jak właściwości mechaniczne, termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, barierowość, czy kompostowalność”.

Doktorantka postawiła tezę, że „dobierając odpowiednio udział i długość sekwencji alifatycznych w kopolimerze, możliwe jest kształtowanie materiałów o specyficznych/funkcjonalnych właściwościach, między innymi charakteryzujących się wysoką wytrzymałością mechaniczną lub elastycznością, czy też pamięcią kształtu, dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku

do gazów ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), odpowiednimi właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi i zwiększoną podatnością na biodegradację w kompoście”.

W rozdziale 6 pracy Doktorantka zdefiniowała surowce i materiały, które zostały wykorzystane w syntezie kopolimerów statystycznych i segmentowych opartych o kwas 2,5-furanodikarboksylowy.

Kopolimery statystyczne były otrzymywane dwuetapowo, na drodze transestryfikacji, a następnie polikondensacji. W pierwszej reakcji zastosowano ester dimetylowy kwasu 2,5-furanodikarboksylowego, 1,3-propanodiol, katalizator oraz w zależności od rodzaju syntezy wymiennie estry dimetylowe: kwasu adypinowego, suberynowego, sebacynowego lub dodekanowego. Reakcję transestryfikacji prowadzono w reaktorze, w temperaturze około  $160^\circ C$ , w atmosferze gazu obojętnego i pod ciśnieniem atmosferycznym, obserwując ilość wydzielonego metanolu. Następnie podwyższano ciśnienie oraz temperaturę (do  $235^\circ C$ ), aby prowadzić bezrozpuszczalnikową polikondensację w stanie stopionym. Metodą tą otrzymano kopolimery statystyczne zawierające 1, 15, 25% molowych poliestru alifatycznego dla każdego rodzaju pochodnej dikarboksylowej, czyli 12 różnych próbek materiałów.

Kopolimery segmentowe również syntezowano dwuetapowo. Na wstępie, w reakcji transestryfikacji otrzymywano segmenty sztywne kopolimerów. Do tego celu zastosowano ester dimetylowy kwasu 2,5-furanodikarboksylowego, katalizator oraz dwa diole: 1,3-propanodiol lub 1,4-butanodiol. Po czym w reaktorze prowadzono polikondensację, w której do produktu otrzymanego w wyniku transestryfikacji wprowadzano triblokowy kopolimer: polikaprolakton-*blok*--politetrahydro-furan-*blok*-polikaprolakton (jako segment giętki). Warunki syntezy były identyczne, jak w syntezie kopolimerów statystycznych. Metodą tą otrzymano kopolimery segmentowe, w których udział masowy segmentów giętkich wynosił: 15, 25, 35, 45, 55% masowych, czyli 10 różnych próbek materiałów.

W wyniku powyższych reakcji zsyntezowano kopolimery, które wytlaczano z reaktora w postaci żyłki, a następnie granulowano, suszono i ostatecznie przetwarzano metodą wtrysku (wioselka) i prasowania (filmy), w celu otrzymania próbek do badań.

Badania właściwości wytworzonych kopolimerów obejmowały: właściwości fizykochemiczne (gęstość, kąt zwilżania), właściwości mechaniczne (twardość, moduł Younga, wydłużenie i naprężenie przy zerwaniu) oraz obserwację powierzchni za pomocą mikroskopu cyfrowego. Wykonano również szereg badań podstawowych zsyntezowanych materiałów z wykorzystaniem następujących technik badawczych: jądrowego rezonansu magnetycznego ( $^1H$  NMR), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), chromatografii wykluczenia (SEC), szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS), skaningowej kalometrii różnicowej (DSC), dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA), analizy termogravimetrycznej (TGA), spektroskopii dielektrycznej oraz spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS) Ponadto przeprowadzono badania dotyczące zjawiska pamięci kształtu, degradacji

hydrolitycznej, enzymatycznej i w warunkach kompostowania laboratoryjnego, a także właściwości barierowych otrzymanych kopolimerów.

Rezultaty przeprowadzonych badań nowych materiałów zostały szeroko omówione w 7 rozdziale rozprawy.

W wyniku przeprowadzonych syntez Doktorantka otrzymała nieopisane dotąd kopolimery statystyczne zbudowane z PTF oraz kwasów dikarboksylowych o alifatycznych łańcuchach 4, 6, 8 i 10 węglowych. Kopolimery te cechowały się współczynnikiem polidispersyjności bliskim wartości 2, co jest typowe dla kopolimerów otrzymanych metodą polikondensacji w stanie stopionym. Zaobserwowano obniżenie temperatury zeszklenia i mięknienia kopolimerów pod wpływem obecnych łańcuchów alifatycznych. W atmosferze obojętnej oraz utleniającej kopolimery furanowo-alifatyczne charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną i termooksydacyjną powyżej 300°C, tak ważną w procesie przetwórstwa. Wysoki moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie cechował kopolimery zawierające 5% molowych dodatku łańcucha alifatycznego, co było skutkiem obecności sztywnego pierścienia furanowego. Natomiast kopolimery zawierające 15 oraz 25% molowych alifatycznego poliestru charakteryzował powtarzalny, termicznie indukowany efekt pamięci kształtu. Bardzo pożądaną cechą były doskonałe właściwości barierowe kopolimerów furanowo-alifatycznych, względem O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>, co poszerza obszar ich zastosowania. Ponadto zaobserwowano, że kopolimery statystyczne są materiałem biodegradowalnym, a czas degradacji skraca się wraz ze wzrostem zawartości dikarboksylowych kwasów oraz z długością łańcucha alkilowego.

Drugi obszar badań obejmował kopolimery segmentowe, zbudowane z segmentów sztywnych: poli(furanian trimetylu) (PFT) / poli(furanian butylu) (PBF) oraz segmentów giętkich na bazie kopolimeru: polikaprolakton-*blok*-politetrahydrofuran-*blok*-polikaprolakton (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL). W wyniku przeprowadzonych syntez Doktorantka otrzymała materiał, w którym na skutek silnej kohezji bloków sztywnych (PTF i PBF) nastąpiła separacja fazowa i powstanie dwóch faz: twardej (krystalicznej) i miękkiej (amorficznej). Kopolimery te cechowały się również współczynnikiem polidispersyjności bliskim wartości 2, co jest typowe dla kopolimerów otrzymanych metodą polikondensacji w stanie stopionym. W przypadku kopolimerów zawierających więcej segmentów giętkich temperatury zeszklenia i mięknienia obniżały się. Badania wykazały, że właściwości mechaniczne kopolimerów były zależne od właściwości segmentu sztywnego i wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich obniżała się wytrzymałość na rozciąganie i sztywność. Doktorantka zbadała, że kopolimery segmentowe zawierające 25% masowych segmentów giętkich wykazywały właściwości mechaniczne porównywalne, a nawet lepsze od komercyjnych, termoplastycznych elastomerów poliestrowych. Jednakże głównym celem prowadzonych badań było określenie, czy obecność biodegradowalnego segmentu giętkiego zwiększy ich zdolność do biodegradacji. Badania

biodegradacji w kompoście potwierdziły, że faza amorficzna ułatwia degradację kopolimeru, jednakże jej czas jest dłuższy, aniżeli wymagają tego normy.

Podsumowując można stwierdzić, że wszystkie otrzymane kopolimery statystyczne cechują się takimi właściwościami, że z powodzeniem mogłyby zastąpić wielowarstwowe materiały opakowaniowe. W przypadku kopolimerów segmentowych wykazano szersze możliwości ich zastosowania, które wynikają z unikalnych właściwości każdego z nich.

W ramach przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej Doktorantka założyła cel pracy, który zrealizowała oraz postawiła tezę, którą udowodniła.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Zubkiewicz zawiera również wykaz działalności naukowej, na który składa się 17 współautorskich publikacji w artykułach z listy filadelfijskiej, 2 artykuły spoza tej listy oraz udział doktorantki w 8 konferencjach krajowych oraz zagranicznych, połączony prezentacją wyników badań w postaci wystąpień i posterów. Warty podkreślenia jest również udział Doktorantki, jako wykonawcy w 3 projektach naukowych i badawczo naukowych oraz uczestnictwo w 2 stażach zagranicznych.

Na podstawie danych z bazy Web of Science (liczba cytowań 176, cytowań niezależnych 130, indeks h 10) można uznać, że Doktorantka wykazała się dobrą znajomością stanu zagadnienia i ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

### **3. Uwagi krytyczne**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Zubkiewicz opisuje badania nad otrzymywaniem nowych, opartych na surowcach odnawialnych furanowo-alifatycznych kopolimerów statystycznych oraz kopolimerów segmentowych z udziałem PTF i PBF (jako segmentu sztywnego). Ponadto praca zawiera pokaźną ilość badań podstawowych, na podstawie których Doktorantka powiązała zależność pomiędzy ich strukturą, a właściwościami funkcjonalnymi. O dużej wartości pracy stanowią potencjalne zastosowania otrzymanych kopolimerów np. w przemyśle opakowaniowym, czy biomedycznym.

Pod względem edytorskim rozprawa została opracowana przez Doktorantkę starannie, ale zdarzają się literówki oraz błędy interpunkcyjne. Rozprawa doktorska została napisana poprawną polszczyzną, a w części eksperymentalnej Autorka operuje bardzo dojrzałymi stwierdzeniami. Na uwagę zasługują również odnośniki literaturowe, występujące w trakcie prezentowania wyników oraz ich omawiania. Jednakże z powodu bardzo obszernej treści rozprawy Doktorantka nie uniknęła drobnych błędów, które w żadnym stopniu nie umniejszają wartości całej dysertacji.

Uwagi do pracy:

- 1) str. 18 – W spisie skrótów brakuje PBT i jego rozwinięcia.
- 2) str. 35 – W opisie warunków polikondensacji prowadzonej w reaktorze, ciśnienie wynosi 20 Pa.  
Czy to jest prawda?
- 3) str. 87, rys.44; str. 158, rys. 90; str.159-160, rys 91 - Zdjęcia wykonane za pomocą aparatu cyfrowego są nieczytelne.
- 4) Błędy w nomenklaturze związków:
  - Nie wiem dlaczego polimery PTAd, PTDod, PTF, PtSeb, PtSub po nazwie odpowiedniego kwasu mają słowo „trimetylu”, skoro są pochodną 1,3-propanodiolu.
  - Nazwy poli(dodekanodian trimetylenu), dodekanodianu trimetylenu, powinny brzmieć jak pochodne kwasu dodecyłowego, a więc dodekaniiany.

#### 4. Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Zubkiewicz pt. „Synteza, struktura a właściwości funkcjonalne nowych kopolimerów opartych na surowcach odnawialnych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018r. (Dz. U. z 2023 r., poz. 742). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Agaty Zubkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

**Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową i poznawczą przedstawionej do recenzji rozprawy oraz całokształt dorobku Pani mgr inż. Agaty Zubkiewicz wnioskuję o wyróżnienie tej dysertacji.**

