

Warszawa, 26.08.2024 r.

Dr hab. Kamila Sałasńska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska
02-507 Warszawa
ul. Wołoska 141

Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Agaty Zubkiewicz
pt.: „Synteza, struktura a właściwości funkcjonalne nowych kopolimerów opartych na surowcach odnawialnych”

Podstawą do wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 4 czerwca 2024 r.

Ocena problematyki badawczej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Zubkiewicz, wykonana pod opieką promotora Pani Promotor dr hab. inż. Anny Szymczyk, prof. ZUT oraz Pani Promotor pomocniczej dr hab. inż. Sandry Paszkiewicz, prof. ZUT, dotyczy syntezy oraz oceny właściwości kopolimerów opartych na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym (FDCA), odniesione do ich struktury. Ograniczenie negatywnego wpływu człowieka i jego działalności na środowisko naturalne stanowi ważny trend w obszarze poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych. Tematyka dysertacji wpisuje się w aktualne kierunki prac badawczych, prowadzonych w wiodących jednostkach naukowych, z obszaru opracowywania biopochodnych polimerów czy dedykowanych im dodatków i modyfikatorów. Zakres zrealizowanych i opisanych w pracy działań badawczych, dzięki wykorzystaniu surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz ograniczeniu użycia rozpuszczalników, jest zgodny z koncepcją Zielonej Chemii, a tym samym stanowi wkład w rozwój i popularyzację dobrych praktyk. Atutem pracy jest szeroki zakres prowadzonych analiz, dzięki czemu opracowane materiały charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami, co korzystnie wpływa nie tylko na poszerzenie wiedzy w obszarze kopolimerów opartych na surowcach odnawialnych, ale również zwiększa możliwości zastosowania ich w praktyce przemysłowej. Uwzględniając powyższe problematyka naukowo-badawcza przyjęta w opiniowanej rozprawie doktorskiej

mgr. inż. Agaty Zubkiewicz jest aktualna, a w obliczu obowiązujących trendów posiada duże możliwości aplikacyjne.

Ocena układu i stylistyki rozprawy doktorskiej

Recenzowana praca doktorska liczy 213 stron, w tym streszczenie w języku polskim oraz angielskim, spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń, bibliografię, spis rysunków i tabel, a także suplement oraz opis działalności naukowej Doktorantki. Zasadnicza część pracy, obejmująca 159 stron, została podzielona na osiem rozdziałów, w tym cztery rozdziały opisujące aktualny stan wiedzy, cel i zakres pracy, opis materiałów i zastosowanych technik badawczych, wyniki badań i dyskusję oraz wnioski końcowe. Rozprawa ma charakter typowy dla prac badawczych, choć udział części literaturowej to zaledwie 13%. Praca została napisana poprawnym językiem, niemniej nie jest pozbawiona błędów interpunkcyjnych, stylistycznych i leksykalnych (np. pozostawianie spółgłosek na końcu wierszy, wysoka zamiast duża masa cząsteczkowa, na str. 17 skrót „EG” podany jest bez wcześniejszego wyjaśnienia, na str. 18 czytamy „których całkowite usunięcie pozostałości”, na str. 29 „Posiada ma wysoką odporność”, a na str. 135 „Są to oddziaływania utrzymują łańcuchy razem”). W pracy znaleźć można pomyłki w odnośnikach do rysunków, a także brak przecinków bądź ich nadużywanie przed spójnikiem „oraz”. Ponadto Doktorantka posługuje się niekiedy pojęciami zbyt ogólnymi lub nieprecyzyjnymi (np. na str. 17 czytamy „stosunkowo łagodne warunki reakcji”), czego raczej unika się w pracach naukowych.

Ocena zastosowanego piśmiennictwa

W rozprawie Doktorantka cytuje 255 pozycje literaturowe, z czego zaledwie ok. 6% to strony internetowe. Jedynie 3 z przytoczonych prac zostały napisane w języku polskim, 1 w języku niemieckim, zaś pozostałe to prace napisane w języku angielskim. Jedynie 30% spośród zacytowanych pozycji literaturowych (wyłączając strony internetowe i patenty) to prace opublikowane w ciągu ostatnich 5 lat. Większość zacytowanych prac dotyczy syntezy, struktury i oceny właściwości poliestrów, w tym z surowców odnawialnych. Ponadto w pracy przytoczono 4 patenty. Pozycje literaturowe zostały dobrane właściwie, a sposób ich cytowania nie budzi zastrzeżeń.

Ocena tezy i celu rozprawy

Przedstawiony w rozdziale 5 cel rozprawy doktorskiej dotyczy możliwości otrzymania kopolimerów furanowo-alifatycznych oraz segmentowych z zastosowaniem surowców odnawialnych, a także ocenę zależności między ich strukturą a właściwościami funkcjonalnymi, w

tym mechanicznymi, termicznie indukowaną pamięcią kształtu, barierowością i kompostowalnością. Z kolei teza pracy zakłada, że dobór udziału i długości sekwencji alifatycznych w kopolimerze umożliwi kształtowanie materiałów o określonych cechach, przydatnych z punktu widzenia ich późniejszego zastosowania. Dalsza część rozdziału, w sposób opisowy i za pomocą schematu, ilustruje zakres prac badawczych koniecznych do wykonania, aby osiągnąć i potwierdzić odpowiednio cel oraz tezę dysertacji. Cel i teza pracy zostały prawidłowo sformułowane, są klarowne i uwzględniają aktualną wiedzę naukową oraz zapotrzebowanie rynku w tym obszarze.

Ocena zastosowanych metod badawczych

W pracy Doktorantka wykorzystwała różnorodne techniki badawcze, w tym metody takie jak: spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia dielektryczna, chromatografia wykluczania, szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska, spektroskopia czasów życia pozytonów, skaningowa kalorymetria różnicowa, analiza termogravimetryczna, termiczna analiza dynamiczna właściwości mechanicznych, gęstość wyznaczona metodą hydrostatyczną, twardość Shore'a czy statyczna i cykliczna próba rozciągania. Ponadto ocenie poddano właściwości barierowe, zdolność do degradacji hydrolitycznej i enzymatycznej czy biodegradacji w kompoście w warunkach laboratoryjnych, uzupełnione o analizę mikrostruktury, a także efekt pamięci kształtu i zwilżalność powierzchni. Metody badawcze zostały właściwie dobrane, a ich wybór wynikał z konieczności potwierdzenia budowy i właściwości otrzymanych kopolimerów. W przypadku niektórych analiz opis procedury badawczej nie został przedstawiony w sposób wyczerpujący, przykładowo w pracy brakuje informacji o masie (TGA) czy wymiarach próbek (próba rozciągania) oraz ilości próbek poddanych badaniu (gęstość).

Ocena merytoryczna pracy

We wprowadzaniu, po uprzednim zdefiniowaniu przesłanek do podjęcia pracy badawczej, Doktorantka przedstawiła krótki przegląd literatury. W tej części pracy Autorka zamieściła przegląd metod otrzymywania kwasu 2,5-furanodikarboksylowego, który wzbogaciła o informacje dotyczące producentów i skali produkcji. Następnie tożsame zagadnienia omówiła dla poli(furanianu etylenowego) (PEF), rozbudowując je o opis struktury, właściwości i zastosowania, a także doniesienia literaturowe dotyczące analizy LCA. Kolejny rozdział stanowi porównanie budowy chemicznej oraz właściwości poli(2,5-furanianu alkilenowego) i poli(teraftalanu alkilenowego). Należy podkreślić, że ocena aktualnego stanu wiedzy bazowała na szeroko zakrojonym przeglądzie literatury, a Doktorantka zawarła w nim

wiele cennych informacji, jednakże są one podane w sposób chaotyczny. Mało precyzyjne tytuły poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów oraz stosowanie w nich skrótów również budzą pewne zastrzeżenia. Przykładowo w rozdziale 4 zatytułowanym „Biodegradowalne poliestry alifatyczne” mgr inż. Agata Zubkiewicz opisuje biopochodne poliamidy i poliuretany. Ponadto Autorka posługuje się terminami, których nie definiuje (np. dekarboksylacja, degradacja enzymatyczna, kompostowalny, biodegradowalny), lub posługuje się nieprecyzyjnymi sformułowaniami jak w przypadku wzmianki o degradacji PLA w „warunkach środowiskowych”. Kolejny zarzut odnośnie tej części rozprawy dotyczy braku podsumowania części literaturowej, które w zwięzły sposób podkreśliłoby potrzebę prowadzenia prac oraz pokazało przewagę proponowanego rozwiązania. Podsumowując przedstawiony w pracy przegląd literatury, choć obfitujący ważne szczegóły, pozostawia pewien niedosyt. Następnie Doktorantka sformułowała tezę i cel pracy, do których odniosłam się w innej części recenzji.

W rozdziale zatytułowanym „Materiały i metody badań” opisane zostały surowce zastosowane do syntez, procedury wytwarzania kopolimerów, a następnie zastosowane do ich oceny techniki badawcze. Walorem pracy jest ilość wytworzonych i analizowanych materiałów obejmująca kopolimery PTF z kwasem suberynowym, sebacynowym, adypinowym i dodekanodiowym oraz kopolimery PTF z triblokowym diolem PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, a także kopolimery PBF z triblokowym diolem PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Ponadto w obrębie każdej grupy wykonano serie materiałów różniące się udziałem kluczowym jednostek, np. sekwencji alifatycznych. Rozbudowany plan badawczy zakładał zbadanie struktury, właściwości fizykochemicznych oraz wybranych właściwości funkcjonalnych takich jak barierowość w stosunku do O₂ i CO₂, termicznie indukowana pamięć kształtu czy zdolność do degradacji, umożliwiając tym samym określenie wpływu udziału jednostek furanowych na strukturę i właściwości funkcjonalne otrzymanych kopolimerów. W tekście znaleźć można drobne błędy i niespójności jak oznaczenie T_w, czy nieprecyzyjne określenie „żyłki wytłoczono z reaktora pod ciśnieniem azotu”. Do opisu metod badawczych odniosłam się we wcześniejszej części recenzji.

W dalszej części dysertacji, opatrzonej tytułem „Wyniki i dyskusja” oraz podzielonej na dwa podrozdziały, zaprezentowane zostały wyniki badań dla poszczególnych grup kopolimerów. Pierwszy z nich, w którym zamieszczono opis wyników dla kopolimerów furanowo-alifatycznych, podzielono na dwa mniejsze podrozdziały dotyczące odpowiednio kopolimerów z kwasem suberynowym i sebacynowym oraz z kwasem adypinowym i dodekanodiowym. Zastosowany podział miał za zadanie lepiej zobrazować wpływ długości łańcucha (liczby grup metylenowych w alifatycznym kwasie dikarboksylovym) na

właściwości otrzymanych kopolimerów. Przeprowadzone analizy potwierdziły zależność między długością łańcucha alifatycznego użytego kwasu dikarboksyłowego i jego udziału w kopolimerze a cechami funkcjonalnymi materiału. Przykładowo wraz ze wzrostem długości alifatycznego łańcucha zaobserwowano obniżenie T_g oraz ograniczenie kruchości i sztywności kopolimerów. Ponadto część materiałów wykazywała termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, zaś wszystkie w mniejszym bądź większym stopniu ulegały degradacji w kompoście. Warto podkreślić, że kopolimery charakteryzowały się również poszukiwanymi właściwościami barierowymi. Opis wyników badań został przeprowadzony szczegółowo i rzetelnie, a uzyskane rezultaty zostały odniesione do danych literaturowych, bądź rynkowych. Drobną sugestią do tej części pracy dotyczy sformułowania „pozostałość powstała w I etapie”, które może być błędnie odczytane przez czytelnika, jako że określenie pozostałość stosuje się do materii nieorganicznej powstałej w wyniku przeprowadzonych procesów pirolizy czy degradacji oksydacyjnej. W tym przypadku bardziej właściwe będzie sformułowanie zwęglenie o ograniczonej stabilności termicznej lub zwęglenie przejściowe (z ang. *transient char*). Ponadto wartościowym uzupełnieniem analizy byłoby wyznaczenie i porównanie wartości szybkości rozkładu dla materiałów w poszczególnych etapach degradacji. Głębszej analizie wymaga też wyjaśnienie zmiany właściwości mechanicznych materiału PTF25Sub po wygrzaniu w temperaturze 100°C, do czego odniosłam się w dalszej części recenzji. W tekście i tabelach pojawiają się nieliczne błędy, jak T_a zamiast T_α , „gzów” zamiast gazów oraz kąt „zwilżalności” zamiast zwilżania czy pomyłki w numeracji rysunków, które nie miały wpływu na ogólne bardzo pozytywne wrażenie po zapoznaniu się z omówioną częścią rozprawy.

Kolejny z rozdziałów przedstawiających wyniki badań dotyczy kopolimerów segmentowych, w których poli(2,5-furany trimetylenu) (PTF) lub poli(2,5-furany butylenu) (PBF) pełniły rolę segmentów sztywnych, zaś biodegradowalny triblokowy kopolimer PCL-blok-PTHF-blok-PCL pełnił rolę segmentu giętkiego. Oprócz rezultatów testów podobnych dla przedstawionych w rozdziale 7.1 zamieszczono ocenę mieszalności układów bloków PTF, PBF, PCL i PTHF oraz analizę twardości Shore'a i właściwości mechanicznych przy cyklicznym rozciąganiu. W toku badań potwierdzono otrzymanie kopolimerów segmentowych w których zaszła separacja fazowa. Ponadto zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich obniżeniu podlegały wartości temperatur charakterystycznych (T_g i T_m), a ich obecność przyczyniła się do przyspieszonej degradacji w kompoście. Badania oraz ich interpretacja zostały przeprowadzone poprawnie i odniesione do danych literaturowych, dzięki czemu stanowią wartościowy wkład w charakterystykę kopolimerów segmentowych opartych na PTF oraz PBF. Jedyne zarzut do tej części pracy dotyczy braku wartości DTG dla wszystkich

etapów degradacji w przypadku analiz przeprowadzonych w argonie. Drobne błędy interpunkcyjne i stylistyczne nie miały wpływu na wysoką wartość merytoryczną niniejszej części pracy.

Całość pracy Doktorantka zamknęła wnioskami końcowymi, podkreślając najważniejsze rezultaty z przeprowadzonych analiz. Autorka w treściwy i klarowny sposób przedstawia najważniejsze spostrzeżenia uzyskane w toku prowadzonej pracy badawczej. Ponadto odnosząc się do struktury charakterystycznej dla poszczególnych grup kopolimerów uwydatnia ich wpływ na właściwości otrzymanych materiałów. Na koniec odnosi się do możliwych aplikacji, wskazując jednocześnie na kluczowe cechy, które zostały spełnione przez wskazane kopolimery.

Ocena możliwości praktycznego zastosowania wyników badań

Mgr inż. Agata Zubkiewicz potwierdziła możliwość wytworzenia nowych kopolimerów furanowo-alifatycznych oraz kopolimerów segmentowych, otrzymując materiały o zróżnicowanych, ale również poszukiwanych właściwościach, pozwalających na ich zastosowanie w m.in. w przemyśle opakowaniowym. Zasadnicze znaczenie w kwestii wykorzystania wyników ma walor ekologiczny, w tym zastosowanie surowców odnawialnych i ograniczenie zużycia rozpuszczalników, zgodnych z ogólnościowym trendem poszukiwania rozwiązań o zredukowanym wpływie na środowisko naturalne. Są to kluczowe przesłanki warunkujące potencjał aplikacyjny opracowanych materiałów.

Pytania i zagadnienia do dyskusji:

- W pracy na str. 15 czytamy: „Produkcja PEF w zastępstwie za PET pozwoliłaby na zmniejszenie zużycia energii ze źródeł nieodnawialnych nawet do 50%, oraz zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do 55%”. Uprzejmie proszę o rozwinięcie tego zagadnienia oraz wyjaśnienie z czego wynika tak znacząca redukcja energii i emisji gazów cieplarnianych.
- Czy badano skurcz materiałów po procesie wytwarzania oraz czy zgodnie z oczekiwaniem rezultaty były bardziej korzystne w porównaniu do rozwiązań dostępnych na rynku?
- W pracy na str. 30 czytamy „Jego łatwa biodegradowalność związana jest z tym, że posiada on temperaturę zeszklenia poniżej 0 °C ($T_g = -22$ °C, $T_m = 115$ °C), co przyczynia się do jego szybszej biodegradacji w środowisku naturalnym niż na przykład PLA o T_g równej 60 °C”. Proszę omówić wpływ temperatury zeszklenia na procesy biodegradacji w środowisku naturalnym.

- Proszę podać wydajność przeprowadzonych syntez kopolimerów.
- Czym warunkowany był wybór enzymów w celu przeprowadzenia procesu degradacji?
- Jak ustalono ilość katalizatora (Tab. 6) i w jakim stopniu mniejszy udział w przypadku PTF-3 wpłynął na barwę materiału?
- Na jakiej podstawie dobierano temperatury wygrzewania próbek przed poddaniem ich statycznej próbie rozciągania i czemu raz było to 100°C a raz 50°C? Proszę wyjaśnić powody zmian wytrzymałości na rozciąganie, modułu Young'a i wydłużenia przy zerwaniu materiału PTF25Sub po wygrzewaniu w 100°C.
- Czy zróżnicowana gładkość powierzchni miała wpływ na właściwości barierowe?
- W pracy na str. 95 czytamy: „Obniżenie T_g może wynikać z dużej wilgotności środowiska w jakim przebywały próbki”. Uprzejmie proszę o uzasadnienie powyższego twierdzenia.

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

Rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Zubkiewicz jest interesującą pracą naukowo-badawczą, a postawione cel i teza rozprawy zostały spełnione. Zamieszczone w rozprawie wyniki badań są oryginalnym osiągnięciem Autorki, zaś szeroko zakrojona analiza stanowi jej atut i zwiększa możliwości aplikacyjne. Doktorantka wykazała się doświadczeniem w prowadzeniu pracy naukowej oraz umiejętnością planowania i realizacji pracy badawczej. Ponadto wyniki badań związane z przedmiotem pracy zostały przedstawione w publikacjach z listy JCR.

Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej

Mając na uwadze przedstawione powyżej komentarze i uwagi stwierdzam, iż praca mgr inż. Agaty Zubkiewicz pt. „Synteza, struktura a właściwości funkcjonalne nowych kopolimerów opartych na surowcach odnawialnych”, odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim przez obowiązującą ustawę. Dlatego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.