

Dr hab. Beata Podkościelna prof. UMCS
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii, Katedra Chemii Polimerów
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin
tel: +48 81 524 22 51 w. 131
email: beatapod@umcs.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Lipowczan

pt.

„Nowe polimery zawierające fosfor w swojej strukturze - synteza, właściwości i zastosowania”

Podstawa: uchwała Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej oraz pismo Przewodniczącego Rady dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne PW z dnia 10 lutego 2021 r.

Podstawa prawna: art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Lipowczan wykonana została w Katedrze Inżynierii i Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu, pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Andrzeja W. Trochimczuka (promotor) oraz dr inż. Anny Jakubiak-Marcinkowskiej (promotor pomocniczy). Zasadniczym celem naukowym przedstawionej do recenzji dysertacji była synteza nowych polimerów zawierających atom fosforu w swojej budowie oraz charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych a także wskazanie potencjału aplikacyjnego otrzymanych hydrożeli. Autorka, w ramach realizacji pracy wyznaczyła sobie kilka szczegółowych celów badawczych, wśród których należy wymienić przede wszystkim syntezę i charakterystykę:



- hydrożeli na bazie kwasu akrylowego, 2-(metakryloilooksy)etylofosforanu lub bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforanu,
- wzajemnie przenikających się sieci polimerowych na bazie wymienionych wyżej monomerów oraz kwasu akrylowego,
- fosforylowanych polioli polieterowych na bazie sacharozy oraz gliceryny typu Rokopol do syntezy hydrożeli typu full-IPN,
- wzajemnie przenikających się sieci polimerowych z zastosowaniem N-winyloformamidu oraz wymienionego wyżej kopolimeru kwasu akrylowego (AAc) z bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforanem (BMEP).

W mojej opinii, tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Lipowczan jest jak najbardziej aktualna oraz interesująca z naukowego punktu widzenia. Zagadnienia związane z syntezą i zastosowaniem nowych materiałów polimerowych z dodatkiem fosforu mogą być odpowiedzią na wzrastające zapotrzebowanie przemysłu na nowe funkcjonalne i nietoksyczne materiały polimerowe o specjalnych właściwościach. Związki fosforu posiadają bardzo szeroki wachlarz zastosowań od nawozów sztucznych poprzez katalizatory czy organiczne pestycydy. Organiczne związki fosforu (ale nie tylko) przeżywają teraz swój renesans, w związku z coraz liczniejszym zastosowaniem ich w tworzywach sztucznych, w charakterze związków zmniejszających palność. Zaliczamy je do grupy tzw. środków bezhalogenowych, są stosowane do produkcji farb, lakierów, klejów, żywic syntetycznych, gum czy nitrocelulozy. Spektrum ich zastosowań stale się poszerza.

Dlatego też poszukiwania nowych polimerów zawierających fosfor mieści się w aktualnym nurcie badań naukowych i w pełni uzasadnia celowość rozważań zaproponowanych przez Doktorantkę w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji.

Ocena układu rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Lipowczan została napisana w języku polskim i przygotowana w układzie typowym dla prac eksperymentatorskich, obejmującym: *Streszczenie* (3 strony), *Część teoretyczną* (43 strony) obejmującą przegląd literatury ilustrującej aktualny stan wiedzy w dziedzinie hydrożeli i superabsorbentów, oraz metakrylowych pochodnych etylofosforanów; szczegółowy *Cel* realizowanej pracy, *Część*



doświadczalną (22 strony) ze spisem odczynników, przygotowaniem materiałów polimerowych, przeprowadzanych syntez hydrożeli, charakterystyką otrzymanych materiałów polimerowych, wraz z badaniem i charakterystyką ich właściwości. Następnie, zaprezentowane są *Wyniki badań i dyskusja* nad ich interpretacją (48 stron), *Wnioski końcowe* (4 strony) wraz z dorobkiem naukowym, *Spis Rysunków i Tabel* oraz wykaz cytowanych odnośników literaturowych (aż 192 pozycje, 17 stron). Całość pracy kończą *Załączniki* (8 stron).

Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada zaprezentowanym w ramach pracy rezultatom badań. Całość dysertacji obejmuje 158 stron maszynopisu i zawiera 18 tabel, 58 rysunków oraz spis używanych w pracy skrótów. Praca napisana jest dosyć starannie, poprawnym językiem i zredagowana w estetyczny sposób, układ pracy jest bardzo czytelny co bardzo ułatwia jej lekturę.

Ocena merytoryczna rozprawy

Dysertację mgr inż. Agnieszki Lipowczan rozpoczyna wprowadzenie w zagadnienia dotyczące występowania fosforu w przyrodzie oraz jego znaczenie w rolnictwie. W ramach części teoretycznej Doktorantka przybliżyła po krótko problematykę niedoboru fosforu w glebie, a następnie wśród roślin. Kolejny rozdział opisuje hydrozele i superabsorbenty polimerowe. Doktorantka przedstawia historię powstania tych interesujących materiałów, ich klasyfikację oraz różne metody otrzymywania. W sposób bardzo przejrzysty Autorka opisuje monomery stosowane do syntezy hydrożeli, proces pęcznienia tych materiałów oraz ich właściwości mechaniczne. W kolejnym rozdziale poruszany jest temat stosowania hydrożeli w rolnictwie, zaprezentowane są zalety oraz wady ich użycia.

Ostatni rozdział prezentuje przegląd literatury dotyczący dwóch interesujących monomerów fosforoorganicznych tj. 2-(metakryloilooksy)etylofosforanu i bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforanu. Autorka wykazuje, że wspomniane monomery są stosunkowo mało poznane, podkreślając jednocześnie ich duży potencjał. Prezentuje metody ich syntezy oraz przykłady zastosowania m.in. w stomatologii, medycynie, w procesach separacyjnych, w rolnictwie czy jako dodatki uniepalniające.

Podsumowując przegląd literatury Autorka wskazuje, na problem czystości związków oferowanych do sprzedaży przez producentów (Sigma-Aldrich). Stosowane w dalszych etapach badań monomery są mieszaninami co może wpływać (i wpływa) na właściwości



otrzymanych z nich materiałów. Niemniej jednak wiedza na temat ich prawidłowej budowy (składu) pozwala na właściwą interpretację przeprowadzonych analiz. Autorka udowadnia, że podjęty przez nią problem badawczy jest aktualny i ma nowatorski charakter. Na wyróżnienie zasługuje bardzo duża ilość cytowanej literatury, wykorzystywanej przez Doktorantkę przy tworzeniu tej części dysertacji (aż 192 pozycje), wskazuje to na Jej dobre rozeznanie w literaturze w ramach poruszanej tematyki badawczej.

Kolejną część dysertacji Pani mgr inż. A. Lipowczan stanowi bardzo zwięzły opis celu i zakresu prowadzonych badań.

Część eksperymentalną pracy, Autorka rozpoczęła od przedstawienia spisu odczynników natomiast spis aparatury analityczno-pomiarowej znajduje się w kolejnej części pracy (po syntezach). Zdaniem Recenzenta powinien on znajdować się na początku części doświadczalnej ponieważ taki układ pomaga w czytaniu oraz rozeznaniu się w bogatym materiale doświadczalnym. To czego zabrakło mi w tej części pracy, to potwierdzenia budowy chemicznej otrzymanych materiałów metodami spektroskopowymi. Autorka co prawda załącza widma FTIR na str. 153-155 ale brak mi dogłębnej interpretacji tych widm, z porównaniem poszczególnych grup, z zaznaczeniem zmian na widmach. Przedstawione syntezy w niektórych swoich opisach są bardzo ogólnie, nie zawierają np. dokładnej informacji na temat sprzętu szklanego stosowanego do syntezy (m.in. str. 55) synteza P(MEP) – metanol stosowany był jako rozpuszczalnik, synteza przebiegała w temperaturze 70 °C przez 24 h, w jaki sposób mieszanina reakcyjna była zabezpieczona przed wyparowaniem metanolu (chłodnicą?). Interesujący dla czytelnika pracy byłby jakiś schemat sprzętu. Bardzo pomocne w ocenie byłyby również zdjęcia otrzymanych hydrożeli. Otrzymano hydrożele w formie bloczku czy drobin? W całej pracy nie doszukałam się oni jednego zdjęcia (SEM, lub mikroskop optyczny) otrzymanych materiałów.

Stosunkowo najdłuższym rozdziałem w pracy, liczącym 48 stron jest rozdział zawierający wyniki badań z dyskusją. Autorka kolejno przedstawiała wpływ warunków syntezy na właściwości hydrożeli wraz z wydajnościami reakcji (których poszukiwałam przy syntezach), wpływ warunków modyfikacji polioli polieterowych na właściwości hydrożeli oraz poliamfolitów zawierających fosforany, wpływ warunków hydrolizy na właściwości poliamfolitów. Następnie, przedstawiona jest charakterystyka wybranych materiałów. Pierwszym opisywanym parametrem jest chłonność materiałów w wodzie destylowanej, różnych pH oraz pod wpływem zmieniającej się siły jonowej. Zachowanie



się hydrożeli, pod wpływem zmiany warunków zależne jest od obecności w strukturze hydrożeli merów zdolnych do dysocjacji jak opisuje Autorka (str. 96). Czy faktycznie chodzi tutaj o mery czy grupy funkcyjne obecne w strukturze hydrożeli? Proszę wyjaśnić.

Kolejny podrozdział poświęcony jest kinetyce pęcznienia. Autorka podkreśla dużą zależność szybkości pęcznienia oraz przyrostu jego objętości od stopnia usieciowania hydrożeli. Interesującym zagadnieniem przedstawionym w podrozdziale 6.7 jest uwalnianie fosforanów. Ma to kluczowe znaczenie w aspekcie aplikacyjnym otrzymanych hydrożeli. Autorka prezentuje kilka zależności na podstawie przedstawionych obserwacji m.in. otrzymane hydrożele mogą być źródłem fosforu a jego uwalnianie zależne jest od - stopnia usieciowania, - metody otrzymywania oraz - formy jonowej hydrożelu. Czy wykonywane były symulacje dotyczące kosztu takiego hydrożelu?

Podsumowując część eksperymentalną dysertacji mgr inż. Agnieszki Lipowczan, mogę stwierdzić, że została poprawnie zaplanowana i w pełni zrealizowana. Wyciągnięte przez Autorkę wnioski są adekwatne do otrzymanych wyników.

Reasumując, do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Lipowczan należy zaliczyć:

1. opracowanie innowacyjnych materiałów hydrożelowych na bazie słabo poznanych dotychczas metakrylowych monomerów fosforoorganicznych o nazwie MEP i BMEP,
2. opracowanie metod otrzymania wielofunkcyjnych hydrożeli oraz optymalizacja tego procesu,
3. pełna charakterystyka hydrolizy fosforanów
4. synteza wzajemnie przenikających się sieci polimerowych oraz ocena ich właściwości,
5. synteza polioli polieterowych na bazie gliceryny i sacharozy do syntezy hydrożeli,
6. opis wpływu różnych warunków środowiska na zachowanie się hydrożeli m.in. pH, siła jonowa,
7. przedstawienie otrzymanych materiałów w kontekście alternatywy do materiałów rolniczych z dodatkiem toksycznego akryloamidu.

W trakcie czytania rozprawy doktorskiej nasunęło mi się kilka uwag, pytań i wątpliwości, które wymieniłam powyżej w tekście, drobne błędy interpunkcyjne czy stylistyczne pomijam z uwagi na fakt, że przy pisaniu tak obszernego dzieła jest to



nieuniknione. Dodatkowo chciałam zapytać czy hydrożele badane były metodą DSC lub czy takie badania są planowane? Analiza DSC pozwoliłaby na ocenę uwalniania się m.in. wody z sieci IPN.

Czy opracowane przez Doktorantkę polimery (hydrożele) mogą być konkurencyjne w stosunku do innych stosowanych w rolnictwie?"

Chciałabym jednak wyraźnie podkreślić, że żadna z przedstawionych powyżej uwag oraz sugestii nie umniejsza wartości merytorycznej prezentowanych wyników, jest tylko polem do dyskusji, jak również nie wpływa na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Nakreślone przez Autorkę cele badawcze zostały w pełni wykonane, a uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej, czego najlepszym dowodem są dwa zgłoszenia patentowe oraz artykuł naukowy z IF opublikowany w czołowym polimerowym czasopiśmie *European Polymer Journal* (Impact Factor: 3.862).

Z uwagi na bardzo praktyczny charakter otrzymanych wyników badań, co dało wymierny efekt w postaci zgłoszeń do Urzędu Patentowego, ilość opublikowanych prac przez Doktorantkę nie jest duża, ale najprawdopodobniej wynika to z braku możliwości publikacji i z dosyć długiej procedury pozwalającej uzyskać ochronę patentową.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez Panią mgr inż. Agnieszkę Lipowczan dysertacja pt: „*Nowe polimery zawierające fosfor w swojej strukturze - synteza, właściwości i zastosowania*” spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, z dnia 26 września 2016 r. Dlatego też kieruję do *Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej* wniosek o **dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.**



Ponadto, mając na uwadze duży nakład wykonanej pracy eksperymentalnej, a przede wszystkim znaczny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników w postaci dwóch zgłoszeń patentowych, a także dorobek publikacyjny (łącznie 5 artykułów naukowych) wnioskuję do *Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej* o wyróżnienie ocenianej dysertacji.

Lublin, 8.04.2021

Podkościelna Beate

