

Ocena pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Lipowczan

**pt.: „Nowe polimery zawierające fosfor w swojej strukturze –
synteza, właściwości i zastosowanie”**

przedstawionej do obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej
Nauki Chemiczne
Politechniki Wrocławskiej

Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej W. Trochimczuk

Promotor pomocniczy: dr inż. Anna Jakubiak-Marcinkowska

Przedstawiona do recenzji praca obejmuje 162 strony maszynopisu, w tym 6 załączników z tabelami i wykresami, które stanowią uzupełnienie bogatej dokumentacji eksperymentalnej zawartej w zasadniczej części rozprawy. Układ rozprawy jest klasyczny i składa się z części literaturowej, na podstawie której Doktorantka sformułowała cel pracy, opisu części doświadczalnej, obszernego przedstawienia wyników badań i dyskusji oraz wniosków i podsumowania. Doktorantka zamieściła również w pracy spis rysunków i tabel. W pracy zacytowała 192 pozycje literaturowe. Rozdział poświęcony wnioskowi i podsumowaniu pracy został uzupełniony o informację o dorobku naukowym Doktorantki.

Ocenę merytoryczną i naukową pracy pragnę przedstawić w następujących punktach.

1. Aktualność tematu
2. Elementy nowości w pracy
3. Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych
4. Uwagi dyskusyjne
5. Wnioski końcowe

Aktualność tematu pracy

Polimery zawierające w łańcuchu głównym inny niż węgiel atom (heteroatom) stanowią dosyć unikatową grupę związków wielkocząsteczkowych gdyż wprowadzenie atomu np. krzemu czy fosforu nadaje materiałom szczególne, często niespotykane wśród klasycznych polimerów „węglowych” właściwości. Unikatowe właściwości fosforu, a zwłaszcza związków fosforoorganicznych sprawia, że nadają one materiałom polimerowym właściwości uniepalniające, katalityczne czy bioaktywne. Fosfor jest również bardzo ważnym pierwiastkiem wykorzystywanym w rolnictwie, gdyż stanowi podstawowy składnik wielu nawozów mineralnych. Formy dostarczania tego mikroelementu zmieniały się na przestrzeni ostatnich lat i wraz z rozwojem chemii polimerów, a zwłaszcza hydrożeli polimerowych, superabsorbenty hydrożelowe, które mają zdolność do absorpcji wody i są w stanie poprawiać gospodarkę wodną gleby i tym samym korzystnie wpływać na rozwój roślin, stały się nie tylko obiektem zainteresowań naukowych ale i realną potrzebą przemysłu rolnego. Doktorantka na podstawie dokonanego przeglądu literatury wskazała, że spośród licznych systemów hydrożelowych niezwykle interesujące są kopolimery kwasu akrylowego oraz jego analogu strukturalnego, czyli N-winyloformamidu (NVFAM), które w połączeniu z pochodnymi fosforanowymi i fosforylowymi mogą utworzyć nowe hydrożele/superabsorbenty o dużym potencjale aplikacyjnym w rolnictwie. Analiza literatury przeprowadzona przez Doktorantkę wykazała bowiem, że organiczne fosforany ulegają hydrolizie z utworzeniem kwasu fosforowego jako źródła jednego z podstawowych mikroskładników niezbędnych dla prawidłowego rozwoju roślin. Na podstawie dokonanego obszernego przeglądu literatury zawartego na 43 stronach, Doktorantka sformułowała cel pracy jakim było opracowanie czterech grup materiałów polimerowych o strukturze kopolimerów i wzajemnie przenikających się sieci polimerowych, gdzie w tych ostatnich jako sieć pierwotną stanowiły pochodne kwasu akrylowego lub N-winyloformamidu usieciowane pochodnymi związków zawierających atom fosforu, głównie 2-(metakryloiloalkoxy)-etylofosforanu (MEP), a jako sieć wtórną kopolimeru akryloamidu i bis-[(2-metakryloiloalkoxy)etylo] fosforanu (BMEP). Poprzez odpowiedni dobór i udział ilościowy składników mieszaniny polimeryzacyjnej, a także poprzez zastosowanie odpowiedniej metody polimeryzacji, Doktorantka założyła wytworzenie hydrożeli reagujących na zmianę warunków środowiska w celu otrzymania tzw. polimerów inteligentnych („*smart materials*”). Aktualność tematyki pracy, ze względu na potencjalne wykorzystanie w kontrolowanym dostarczaniu składników odżywczych do gleby, jest bezdyskusyjna.

Elementy nowości w pracy

Jednym z najczęściej stosowanych składników materiałów hydrożelowych jest akryloamid (AAM), który w postaci związku wielkocząsteczkowego wykazuje doskonałe właściwości fizyczne jako superabsorbent, jednak może wywierać niekorzystny wpływ na środowisko w zastosowaniach rolniczych ze względu na potencjalną toksyczność powstającego w trakcie rozpadu akrylonitrylu i poliakrylanów oraz pozostałości nieprzereagowanego monomeru. Oryginalnym pomysłem Doktorantki było zastąpienie tego związku jego izomerem, N-winyloformamidem jako związkiem mniej toksycznym i bardziej przyjaznym środowisku przy wytwarzaniu nowych związków polimerowych. Doktorantka zaplanowała również wykorzystanie monomerów fosforoorganicznych, MEP i BMEP jako stosunkowo mało przebadanych związków pod kątem wykorzystania ich do syntezy hydrożeli. Autorka umiejętnie wykorzystała opisane w literaturze informacje wskazujące na właściwości termoczule syntezowanych z udziałem MEP hydrożeli, wynikające ze zdolności wzajemnych oddziaływań grup fosforanowych, pełniących tym samym rolę węzłów sieci. Zatem istotną nowością tematyki badawczej jest wykorzystanie MEP i BMEP do syntezy hydrożeli jako źródła mikroelementu w postaci fosforu uwalnianego na drodze hydrolizy oraz w przypadku BMEP wykorzystania go jako związku sieciującego w nowych układach hydrożelowych. Dobór odpowiednich surowców o zróżnicowanym udziale i funkcyjności oraz zastosowanie różnych technik polimeryzacji pozwoliły Doktorantce na wytworzenie kopolimerów i wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN) o kontrolowanym stopniu usieciowania, zdefiniowanej zdolności do pęcznienia w wodzie oraz uwalniania fosforu na skutek hydrolizy. Co więcej, Doktorantka wykazała, że nowe hydrożele zawierające reszty fosforanowe zaliczyć można do grupy materiałów inteligentnych, wrażliwych na zmiany pH środowiska zewnętrznego, siły jonowej, rodzaju jonów i grup funkcyjnych. Racjonalne zaprojektowanie badanych układów pozwoliło Doktorantce wykazać, że struktury IPN wykazywały lepszą stabilność mechaniczną w porównaniu do układów kopolimerów. Nowością przeprowadzonych prac jest również wykorzystanie przez Doktorantkę fosforylowanych polioli jako składnika sieci pierwotnej, które pełniły rolę donora fosforu oraz kwasu akrylowego jako składnika sieci wtórnej o wysokiej zdolności do retencjonowania wody. O bezsprzecznej nowości zrealizowanych prac badawczych świadczą dwa zgłoszenia patentowe dotyczące sposobu wytwarzania hydrożeli fosforanowych i fosforoorganicznych, w których Doktorantka jest pierwszym współautorem.

Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych

Zgodnie z opisem zawartym w rozdziale 5, Doktorantka zastosowała głównie metodę polimeryzacji wolnorodnikowej w celu przeprowadzenia syntezy kopolimerów oraz hydrożelowych wzajemnie przenikających się sieci polimerowych na podstawie kwasu akrylowego i jego analogu strukturalnego, NVFAM oraz szeregu związków fosforoorganicznych, takich jak MEP, BMEP czy fosforylowane poliole. Autorka rozprawy zastosowała również szereg metod badawczych i analitycznych do scharakteryzowania struktury i właściwości wytworzonych układów hydrożelowych, m.in. metody spektroskopowe (NMR, IR, UV-Vis), metody ilościowego oznaczania zawartości fosforu, azotu i chloru, ocenę stabilności hydrolitycznej i zachowania się w warunkach środowiska o różnej sile jonowej, chłonności w symulowanych roztworach glebowych czy stabilności mechanicznej. Zastosowane metody badawcze i analityczne pozwoliły Doktorantce wykazać jaki wpływ na właściwości hydrożeli zawierających MEP, BMEP i fosforylowane poliole miała zastosowana metoda syntezy, pozwoliły również na zbadanie kinetyki pęcznienia i chłonności wody w różnych warunkach środowiskowych oraz zbadanie proces uwalniania się fosforanów.

Podsumowując, należy stwierdzić, że zastosowane techniki eksperymentalne i metody badawcze zostały dobrane w sposób trafny i odzwierciedlający eksperymentatorski charakter pracy doktorskiej.

Uwagi dyskusyjne

W pracy poruszono szereg zagadnień związanych z syntezą i charakterystyką hydrożelowych kopolimerów i IPN na podstawie monomerów zawierających atom fosforu w strukturze. Zbadane właściwości nowych materiałów skorelowano z rodzajem i udziałem komonomerów wykorzystanych do syntez, warunkami prowadzenia procesu hydrolizy, zmiany formy jonowej sieci pierwotnej, itp.

Dyskusja wyników i wnioski są poprawnie sformułowane i są potwierdzeniem założonej hipotezy badawczej. Odzwierciedlają one również bogactwo wyników z prac preparatywno-eksperymentalnych zawartych w pracy. Niektóre z nich zostały zawarte w publikacjach, zgłoszeniach patentowych i w materiałach konferencyjnych, w których Doktorantka jest pierwszym współautorem.

Układ pracy jest tradycyjny, i na samym początku przedstawia przegląd literaturowy (nazwany przez Doktorantkę częścią teoretyczną), na podstawie którego sformułowany został cel i zakres pracy. Opisując materiały i metody badawcze, Doktorantka w sposób systematyczny opisuje zastosowane metody polimeryzacji, techniki analityczne i badawcze do charakterystyki struktury i właściwości wytworzonych układów polimerowych. Dyskusja

otrzymanych wyników badań została zawarta w siedmiu podrozdziałach, a wyciągnięte wnioski zostały opisane w sposób logiczny i wyczerpujący.

Doktorantka zaprojektowała hydrożele polimerowe o strukturze kopolimerów i IPN, z których IPN wykazały znacznie lepszą stabilność mechaniczną, określoną przez Autorkę jako twardość, choć *de facto*, przeprowadzone zostały próby quasi-statycznego ściskania. W jakiej skali (skalach) i w jaki sposób mierzona jest twardość polimerów? Niedosyt budzi brak oznaczeń mas cząsteczkowych dla syntezowanych komonomerów. Jakimi metodami można oznaczyć masy cząsteczkowe polimerów, zwłaszcza łańcuchów pomiędzy węzłami sieci? W jaki sposób Doktorantka oznaczyła stopień usieciowania (str. 95), skoro w rozważaniach pojawiają się informacje o niskim lub wysokim stopniu usieciowania? Jak zdefiniowany został „nominalny stopień usieciowania”?

Podsumowując stwierdzam, że nie wnoszę zasadniczych uwag do interpretacji wyników i sposobu przeprowadzenia badań, a przedstawione uwagi o charakterze dyskusyjnym nie umniejszają w sposób znaczący wartości pracy.

Wnioski końcowe

Doktorantka zrealizowała bardzo obszerny program badań eksperymentalnych, uzyskując interesujące wyniki o niepodważalnych znamionach nowości naukowej. Praca wnosi cenny wkład w aspekty syntezy nowych fosforoorganicznych hydrożeli o strukturze kopolimerów lub wzajemnie przenikających się sieci polimerowych o potencjalnym wykorzystaniu w rolnictwie. Doktorantka znacząco poszerzyła wiedzę na temat wpływu budowy chemicznej i struktury wytworzonych hydrożeli zawierających atom fosforu w strukturze na ich budowę i właściwości sorpcyjne, podatność na oddziaływanie ze środowiskiem, w tym symulującym warunki glebowe, i zdolność do uwalniania fosforanów.

Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam iż przedłożona do recenzji praca doktorska mgr inż. Agnieszki Lipowczan spełnia warunki przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 192 ust. 2, Dz.U. poz. 1668, z późn. zm.) oraz art. 180 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1669, z późn. zm.). Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Lipowczan do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.



Szczecin, 15.04.2021 r.