



Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT
e-mail: agnieszka.kowalczyk@zut.edu.pl
tel. (91) 449 46 84

Szczecin 4.09.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anety Lewandowskiej
pt.: „Synteza materiałów jonożelowych metodą fotopolimeryzacji tiol-en w obecności
cieczy jonowych”

Mgr Aneta Lewandowska wykonała rozprawę doktorską na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Marcinkowskiej jako promotora i dr inż. Piotra Gajewskiego jako promotora pomocniczego. Badania były współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu OPUS 14. Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w ciągle aktualny nurt badań naukowy nad procesami fotopolimeryzacji (a konkretnie fotopolimeryzacji tiol-en), w kontekście wykorzystania na potrzeby otrzymywania nowych materiałów do magazynowania energii, tj. żelowych elektrolitów polimerowych (GPE). Wybrane obszary badawcze są ważne biorąc pod uwagę współczesne wyzwania cywilizacyjne, gdyż wpisują się w ideę zrównoważonego rozwoju. Fotopolimeryzacja, ze swoimi cechami szczególnymi (szybkość procesu, łatwość sterowania i kontroli, małe zapotrzebowanie na energię) jest jedną z bardziej ekologicznych metod otrzymywania materiałów polimerowych, a zagadnienia związane z magazynowaniem energii są istotne ze względu na zapotrzebowanie na energię elektryczną, np. w mikroelektronice.

Celem rozprawy była synteza żelowych elektrolitów polimerowych o założonych z góry właściwościach mechanicznych, przewodnictwie jonowym (>1 mS/cm) oraz charakteryzujących się brakiem wycieku elektrolitu. Szczególnie to ostatnie determinowało podejście do projektowania matrycy polimerowej GPE. Ponadto zakres badań obejmował

syntezę i charakterystykę cieczy jonowych (w tym zdolnych do polimeryzacji). Na pracę doktorską mgr Anety Lewandowskiej składa się cykl monotematycznych publikacji wraz z przewodnikiem oraz badania uzupełniające niezawarte w publikacjach. Na podkreślenie zasługuje, że cykl publikacji monotematycznych to aż 6 artykułów w czasopismach międzynarodowych o dużym zasięgu (wszystkie wydane w trybie Open Access) i wysokich wskaźnikach IF (od 4,4 do 5,4) oraz wysoko punktowanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (140 i 100 pkt), oprócz czasopisma Gels MDPI (obecnie 20 pkt). Są to publikacje wieloautorskie (od 4 do 8 autorów), w których Doktorantka jest współautorem korespondencyjnym w 4 artykułach, a w 4- jest pierwszym autorem. Jednoznacznie wskazuje to, że udział Pani mgr Lewandowskiej w tych pracach był znaczący. Polegał na doborze składników kompozycji, syntezie i badaniu właściwości jonożeli, badaniu kinetyki fotopolimeryzacji i oddziaływań międzycząsteczkowych, wyznaczeniu parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta, a także syntezie cieczy triazoliowych i ich analizie spektralnej. Doktoranta brała także udział w napisaniu oryginalnej wersji manuskryptów oraz interpretacji danych. Pewnym niedopatrzeniem jest brak wskazania na konkretne właściwości jonożeli, które badała sama Autorka oraz brak wskazania kto przeprowadził syntezę monomerycznych cieczy jonowych (MIL), opisywanych w publikacji D4 (brak takiej informacji w oświadczeniu Doktorantki do tej publikacji). Z celu i zakresu pracy (s. 62) wynikałoby, że to mgr Lewandowska. Na końcu rozprawy doktorskiej znajdują się stosowne oświadczenia współautorów o wkładzie w poszczególne prace, z tym że niektórzy autorzy umniejszali w nich swój wkład w porównaniu do tego co zostało napisane na końcu artykułów (Pani Promotor nie ujęła udziału w wykonaniu badań w artykułach D1, D4, D5 i D6). Niemniej jednak należy uznać wiodącą rolę Doktorantki oraz podkreślić umiejętność pracy zespołowej.

Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane także w formie rozdziałów w recenzowanych monografiach naukowych, referatów i posterów na konferencjach krajowych oraz zagranicznych, z tym, że ustne wystąpienia konferencyjne były prezentowane jedynie na wielotematycznych konferencjach młodych naukowców. W dorobku naukowym Autorki nie ma zgłoszeń patentowych czy uzyskanych patentów, co podsuwa pytanie o nowość prowadzonych badań. Otrzymywano zarówno cieczy jonowe jak i żelowe elektrolity polimerowe, na różne sposoby. Czy te rozwiązania nie mają zdolności patentowej? Proszę o odpowiedź w trakcie obrony pracy. Mgr Lewandowska jest także współautorką siedmiu artykułów o tematyce pokrewnej z doktoratem. Całość dorobku naukowego Doktorantki świadczy o jej bardzo dużej aktywności naukowej.

Rozprawa liczy ok. 270 stron, przy czym 143 strony to *Wykaz skrótów* (4 strony), *Wykaz publikacji monotematycznych*, *Streszczenie* w języku polskim i angielskim (łącznie 8 stron), *Wprowadzenie teoretyczne* (34 strony), *Cel i zakres pracy* (3 strony), *Omówienie najważniejszych osiągnięć* (30 stron) oraz *Najważniejsze osiągnięcia naukowe opisane w publikacjach D1-D6* (3 strony) a także *Literaturę*, *Wykaz dorobku naukowego*, *Publikacje składające się na rozprawę doktorską* i na końcu *Oświadczenia współautorów*.

We *Wprowadzeniu teoretycznym*, które stanowi część literaturową pracy, Autorka w sposób uporządkowany przedstawiła najważniejsze informacje z tematyki doktoratu, tj. jonozele, rodnikową polimeryzację tiol-en, z omówieniem mechanizmu reakcji (także w cieczach jonowych), oraz przypadków szczególnych tej reakcji, a mianowicie polimeryzację w układzie tiol-en-(met)akrylan i fotopolimeryzację tiol-en w rozpuszczalniku. W tej części pracy Autorka odniosła się do prac dotychczas prowadzonych w Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej z tej tematyki, wskazując iż pierwsze doniesienia literaturowe o mechanizmie polimeryzacji tiol-en w cieczach jonowych zostały przeprowadzone przez zespół prof. Ewy Andrzejewskiej. Jednakże przedstawione informacje poparła jedynie trzema publikacjami (poz. 2, 89 i 127). Trochę brakuje wypunktowania wyników dotychczas przeprowadzonych prac i wyraźnego wskazania elementów nowości naukowej, nie tylko na tle dotychczasowych prac Zakładu Polimerów, ale także tych światowych. Prosiłabym o takie wyjaśnienie podczas obrony. Część literaturowa pracy jest obszerna, poparta licznymi publikacjami (aż 283 pozycje) i dobrze wprowadza czytelnika w dalszą część dysertacji. Dalej, znajduje się omówienie osiągnięć zawartych w publikacjach. Doktorantka podzieliła zakres prowadzonych badań na trzy etapy: 1) określenie wpływu budowy monomerów (tioli i enów) na syntezę i właściwości jonożeli, 2) określenie wpływu budowy cieczy jonowych oraz 3) określenie wpływu dodatku niejonowego rozpuszczalnika organicznego na właściwości jonożeli. Ogólnie można przyjąć tak zatytułowane etapy pracy, chociaż ten ostatni odnosi się jeszcze do modyfikacji układu o polisilsekwioksany i triazoliowe cieczy jonowe. Trzeba jednak zauważyć, że rozprawa doktorska na podstawie cyklu monotematycznych publikacji nie umożliwia systematycznego przedstawienia wyników, w sposób uporządkowany, w którym wyniki kolejnych podrozdziałów determinują sposób pracy czy dobór materiałów w kolejnych częściach. Uważam, że mgr Lewandowska i tak dobrze poradziła sobie z tym zadaniem. Jednym z większych osiągnięć prowadzonych badań była synteza i charakterystyka monomerycznych cieczy jonowych i zastosowanie ich w kompozycjach do wytwarzania jonożeli, w miejsce enu.

Przeprowadzone badania były w pewien sposób zaplanowane i zróżnicowane pod względem stosowanych materiałów. Znane i często stosowane eny jak TATT (1,3,5-triallilo-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion), triakrylan trimetylopropanu, tiole jak tetrakis(3-merkaptopropionian) pentaerytryru (PETMP) i ciecze jonowe jak EMImNTf₂ (bis(trifluorometylosulfono)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy) stosowano w kompozycjach z nowymi cieczami jonowymi lub też badano układy wieloskładnikowe jak w publikacji D5. Autorka przebadła w sumie sześć różnych enów, cztery tiole, cztery komercyjne ciecze jonowe oraz siedem cieczy triazoliowych i dziesięć monomerycznych cieczy jonowych (syntezowanych w ramach pracy) a także dodatkowo układy z poliedrycznym oligomerycznym silseskwioxanem funkcjonalizowanym grupami metakrylowymi czy niejonowym rozpuszczalnikiem, tj. węglanem propylenu. Przeprowadzone badania obejmowały określenie wpływu funkcyjności i struktury chemicznej monomerów, jak i cieczy jonowych na przebieg polimeryzacji oraz właściwości jonożeli. Za najbardziej interesujące uważam wyniki pracy D4, w której wykazano poprawę właściwości mechanicznych jonożeli poprzez zastosowanie monomerycznych cieczy jonowych i powiązanie tego z długością łańcucha łącznika pomiędzy dwoma kationami imidazoliowymi, oraz pracy D2, w której ustalono skład kompozycji fotoutwardzalnych metodą planowania eksperymentu.

Nie mam zastrzeżeń merytorycznych co do większości przedstawionych w rozprawie wyników badań i ich interpretacji. Na podkreślenie zasługują bardzo wnikliwe opisy kinetyki fotopolimeryzacji tiol-en i powiązanie z parametrami solwatochromowymi Kamleta-Tafta. Dobrze czyta się te fragmenty prac. Mam jedynie kilka uwag, zastrzeżeń i pytań, przedstawionych poniżej:

- Jedną z głównych zalet polimeryzacji tiol-en jest możliwość jej prowadzenia a atmosferze powietrza, bez udziału gazu inertnego. W recenzowanej rozprawie wszystkie syntezy jonożeli były prowadzone w atmosferze argonu. Czy nie przeprowadzono prób syntezy w powietrzu?
- Jak zależy kinetyka fotopolimeryzacji tiol-en od rodzaju fotoinicjatora rodnikowego i irradiancji promieniowania? Czy doktorantka przeprowadzała próby z innymi fotoinicjatorami niż DMPA oraz mniejszej lub większej niż 6 mW/cm² irradiancji czy raczej wynikało to z zastosowanego źródła światła?
- Na Rys. 35 przedstawiono porównanie zależności szybkości fotopolimeryzacji od konwersji monomerów dla różnych układów tiol-en (z D1), w takim przypadku winno zastosować jednakową skalę na osi Y, co ułatwiłoby czytelnikowi szybka ocenę wyników. Podobnie jest w przypadku rys. 45, 46 i 57.

- W żadnej z prac, w których przedstawiana jest kinetyka fotopolimeryzacji tiol-en nie przedstawiono w jaki sposób wyliczono szybkość reakcji i konwersję monomerów.
- Dlaczego temperaturę zeszklenia odczytywano z drugiego przebiegu na termogramach DSC lub ewentualnie nie porównywano T_g z pierwszego i drugiego cyklu grzania. Prowadzenie analizy termicznej badanych układów z szybkością grzania 20°C/min jest moim zdaniem niezbyt poprawne, dedykowane jest 10°C/min. Podobnie określanie ciepła krystalizacji i zimnej krystalizacji w tak prowadzonych pomiarach. Te z większą dokładnością mogą być wykryte podczas analizy termicznej DSC w trybie modulowanym i przy małej szybkości grzania próbki (3-5 °C/min).
- Na str. 85 wspomniano o jonożelach zawierających 85% mas. IL, szkoda że nie przedstawiono szerzej uzyskanych wyników (oprócz elektrochemicznych).
- W analizie kinetyki fotopolimeryzacji pomijany jest wpływ lepkości wyjściowej mieszaniny komponentów. Czy badano ich lepkość?

Pod względem edycyjnym praca przygotowana jest bardzo starannie, pomimo że jest obszerna to Autorce udało się raczej uniknąć błędów stylistycznych czy błędnej numeracji rysunków. Bardzo ładnie przygotowano także rysunki i schematy. Pewną niedogodnością jest stosowanie w tekście bardzo wielu i często powtarzających się skrótów. Co prawda na początku pracy jest spis skrótów i oznaczeń, to jednak dla lepszego odbioru pracy należało najpierw zastosować nazwę pełną a dalej już jej skrót.

Wnioski końcowe

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr Anety Lewandowskiej stanowi istotny wkład w badania nad fotopolimeryzacją tiol-en jako jedną z metod otrzymywania nowej generacji materiałów jonożelowych. Doktorantka wykazała się umiejętnościami prowadzenia syntez nie tylko materiałów polimerowych, ale także związków organicznych i zdolnościami charakterystyki zarówno procesów fotochemicznych jak i właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i elektrochemicznych materiałów polimerowych oraz zdolnościami charakterystyki struktur związków organicznych.

Podsumowując, przedstawioną rozprawę doktorską oceniam bardzo **pozytywnie** i stwierdzam, że spełnia ustawowe wymagania do nadania stopnia doktora. Zatem zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr Anety Lewandowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i **wyróżnienie** pracy, ze względu na zakres prowadzonych badań, ważność tematyki oraz publikacje wyników w sześciu artykułach.