



Politechnika Łódźka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Prof. dr hab. inż. Piotr Ulański, z-ca dyrektora Instytutu



Łódź, 13 września 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pani mgr Anety Lewandowskiej, doktorantki na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, pod tytułem „*Synteza materiałów jonożelowych metodą fotopolimeryzacji tiol – en w obecności cieczy jonowych*”;
promotor: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska

Rozprawa doktorska pani mgr Anety Lewandowskiej dotyczy zagadnień ważnych i ciekawych, a przy tym zawiera istotne elementy nowości naukowej. Na rozprawę składa się cykl sześciu publikacji w dobrych czasopismach naukowych o wysokiej wartości współczynnika oddziaływania, oraz obszerny, ponad stustronicowy przewodnik, zawierający nie tylko omówienie wyników zamieszczonych w publikacjach, ale również wiele istotnych dodatkowych wyników, informacji i rozważań dopełniających treści zawarte w opublikowanych artykułach. Rozprawę można zdecydowanie określić jako spójną i monotematyczną; Autorka sformułowała konkretny cel i konsekwentnie do tego celu podążała.

Zasadniczym celem tej pracy jest opracowanie nowych materiałów – jonożeli polimerowych – o właściwościach odpowiednich do zastosowania jako żelowego elektrolitu polimerowego stanowiącego separator w kondensatorach elektrochemicznych. Autorka uzasadniła przekonująco wybór tego celu i jego praktyczne znaczenie. Ustaliła, jakie cechy powinien mieć idealny produkt. Uzyskanie takiego materiału z pewnością nie jest prostym zadaniem, choćby z tego względu, że powinien on łączyć w sobie cechy, które przynajmniej na pozór wydają się przeciwstawne, a więc wysoką wytrzymałość mechaniczną i wysokie przewodnictwo. Tych niezbędnych cech jest więcej. Następnie Autorka dokonała wyboru rodzaju materiału, który potencjalnie mógłby spełniać te wymagania. Wybór ten był ambitny, ponieważ wybrana klasa materiałów – czyli jonozele – jest stosunkowo nowa i dotychczas niebyło dobrze zbadana. Ale, jak dobitnie wykazała Autorka w swojej pracy, był to wybór trafny, choć można by oczywiście dyskutować, czy i jakie inne materiały mogłyby być tu z powodzeniem zastosowane. Po dokonaniu wyboru rodzaju materiału Autorka sformułowała bardzo rozsądny plan pracy (uwzględniający również metody optymalizacji planowania eksperymentów), który następnie konsekwentnie zrealizowała. Jako metodę otrzymywania jonożeli Autorka wybrała fotopolimeryzację tiol-en. W pierwszym etapie prac Autorka udowodniła, że możliwe jest otrzymanie jonożeli polimerowych za pomocą wybranej metody syntetycznej. Zbadano również szczegółowo wpływ struktury monomerów na przebieg reakcji, jej kinetykę oraz właściwości produktu. Kolejny etap prac, obszerny i niełatwy, między innymi ze względu na wspomniane powyżej częściowo przeciwstawne warunki, jakie ma spełniać



idealny produkt, to optymalizacja otrzymywanych jonożeli. Autorka początkowo przebadła wpływ budowy składnika polimerowego na właściwości produktu, zwłaszcza właściwości mechaniczne, zbadano tu na przykład wpływ dodatku akrylanów, co prowadziło do otwarcia nowego kanału procesu polimeryzacji, czyli polimeryzacji łańcuchowej. Następnie Autorka przebadła wpływ rodzaju cieczy jonowej zarówno na przebieg procesu polimeryzacji, jak i na właściwości otrzymywanych jonożeli. Szczególnie korzystne okazało się użycie cieczy jonowych z anionem $[NTf_2]^-$. Na dalszym etapie prac Autorka skupiła się na takiej modyfikacji układu, który mógłby zwiększyć kompatybilność między składnikami produktu i zapobiec niepożądanemu efektowi wycieku cieczy jonowej oraz jej krystalizacji. W tym celu zastosowano polimeryzowalne ciecze jonowe. Jakkolwiek to podejście jest oryginalne i ciekawe, a przy tym istotnie zapobiega w/w niekorzystnym zjawiskom, ma jednak pewną wadę polegającą na niezbyt wysokim przewodnictwie produktu, co związane jest ze znacznym spadkiem mobilności jonów w takich układach. I właśnie kwestii poprawy przewodnictwa badanych materiałów przy jednoczesnym zachowaniu właściwości mechanicznych i zapobieżeniu wyciekowi cieczy jonowej poświęcony jest ostatni etap badań. Wykazano, że pożądaną poprawę właściwości można osiągnąć co najmniej dwiema drogami, to jest przez jednoczesne zastosowanie dodatku węgla propylenu oraz silseskwioksanu lub węgla propylenu i triazoliowych cieczy jonowych. Otrzymane produkty mają dobre właściwości mechaniczne i spełniają zasadniczy warunek stawiany żelowym elektrolitom polimerowym, to jest posiadają odpowiednio wysokie przewodnictwo jonowe. Zatem, Autorka osiągnęła założony cel pracy (i to dla kilku różnych końcowych produktów), a wyniki potwierdzające spełnienie tych warunków są bardzo przekonujące. Warto byłoby zapewne wspomnieć podczas obrony, jak blisko jest tym produktom do ewentualnego wdrożenia i jakie kroki w tym kierunku są podejmowane (np. patenty, współpraca z przemysłem).

Autorka odniosła zatem sukces, udowadniając, że postawiony przez nią cel był realistyczny, że plan badań był logiczny i oparty na prawidłowych założeniach, że metody syntetyczne i analityczne były odpowiednio dobrane. Przede wszystkim jednak Autorka udowodniła ponad wszelką wątpliwość, że posiada wiedzę i umiejętności pozwalające na analizę stanu wiedzy i technologii w określonej dziedzinie (analiza tego stanu jest oparta na 283 publikacjach), samodzielne formułowanie problemów i hipotez badawczych, planowanie pracy badawczej przy użyciu wielu zaawansowanych technik syntetycznych i analitycznych, twórcze rozwiązywanie problemów pojawiających się w trakcie prowadzenia prac, wykonanie i analizę wyników złożonych, wielowątkowych badań eksperymentalnych, krytyczną analizę rezultatów oraz ich twórczą interpretację, a także umiejętność przedstawiania wyników swojej pracy w postaci bardzo dobrych publikacji w międzynarodowych czasopismach.

Praca p. mgr Lewandowskiej płynnie łączy elementy badań podstawowych i stosowanych; takie podejście wydaje się wzorcowe dla zaawansowanych prac badawczych, w tym prac doktorskich, prowadzonych na uczelniach technicznych. Godne podkreślenia jest to, że Autorka nie poprzestała na dążeniu do osiągnięcia praktycznego celu, ale, zarówno planując doświadczenia jak i analizując ich wyniki, dążyła do zrozumienia obserwowanych efektów i zinterpretowania ich od strony chemicznej i fizykochemicznej.

Nie zauważyłem w tej pracy błędów merytorycznych. Natomiast, moim zdaniem, jest w niej kilka zagadnień dyskusyjnych, dotyczących nie tylko samych wyników i ich interpretacji, ale również sposobu przedstawiania i dyskusowania przez Autorkę pewnych kwestii.

(1) Jednym z takich zagadnień jest struktura fizyczna wytwarzanych materiałów. Z publikacji i przewodnika można wywnioskować, że celem działań Autorki było wytworzenie jednorodnych, homogenicznych makroskopowych żeli, których osnową będzie ciągła sieć polimerowa, a wypełnieniem ciecz jonowa. Takie struktury pokazane są zresztą w przewodniku na rys. 1, 4, 5, 33, 34 i na nienumerowanym rysunku na str. 64 oraz na rys. 9 w publikacji 1, rys. 9 w publikacji 3, itd. Tymczasem dane dotyczące rzeczywistej struktury produktów, a zatem głównie zdjęcia SEM, zwłaszcza te pokazane w publikacjach 1 (rys. 3), 3 (rys. 4), 5 (rys. 7) i 6 (Tabela 3), pokazują zupełnie inny obraz. Widzimy tu układ zdecydowanie niehomogeniczny, zbudowany z w przybliżeniu kulistych cząstek, prawdopodobnie luźno związanych ze sobą i tworzących nieregularne, makroporowate struktury. Mamy tu zatem do czynienia z separacją faz.

- Czym zatem są, z punktu widzenia struktury fizycznej, otrzymane produkty? Czy jest to zawieszina, zapewne spęcznionych cieczą jonową, mikrocząstek usieciowanego polimeru (mikrożeli) w tejże cieczy jako fazie ciągłej, o wysokim udziale frakcji stałej? Czy jest to makrostruktura zbudowana z połączonych ze sobą mikrożeli i dużych pustych przestrzeni między nimi? Jeśli tak, czy te mikrozele są ze sobą połączone kowalencyjnie?
- Z informacji zamieszczonych w publikacjach i w przewodniku wynika, że ta separacja faz jest prawdopodobnie efektem korzystnym z punktu widzenia właściwości produktu, a zwłaszcza wysokiego przewodnictwa jonowego. To jest oczywiście w porządku, bo ostatecznym celem jest wytworzenie produktu o pożądanym właściwościach. Powstają tu jednak dwa pytania – czy pod względem strukturalnym ten produkt jest jonozelem? A może fakt spęcznienia sferycznych cząstek polimerowych przez ciecz jonową nie jest istotny z punktu widzenia końcowych właściwości, bo jeśli tak, to być może można by było konstruować takie struktury na bazie litych (nieporowatych) mikrosfer polimerowych, prawdopodobnie łatwiejszych do wytworzenia niż mikrozele?
- Ponadto, czy fakt występowania separacji faz w trakcie fotopolimeryzacji nie sprawia, że światło przestaje docierać równomiernie do całej objętości układu? Czy w wyniku tego efektu możemy się spodziewać zróżnicowania szybkości inicjowania, a zatem i niehomogenicznych właściwości produktu? Jeśli tak, jakie alternatywne względem fotopolimeryzacji metody można by zastosować, które działają efektywnie również w układach nieprzezroczystych?

(2) W publikacji 4 Autorka podaje podstawy teoretyczne wyznaczenia gęstości usieciowania jonożeli, a następnie podaje w Tabeli 3 wyznaczone wartości frakcji żelowej i gęstości usieciowania. W tekście wspomina o jeszcze jednym, bardzo istotnym parametrze charakteryzującym żele, czyli M_c . Jednak w publikacji nie podano wartości tego parametru. Czy Autorka próbowała te wartości oszacować?

(3) Jest rzeczą zrozumiałą, że w publikacjach naukowych najczęściej nie ma miejsca na obszerną dyskusję pewnych podstawowych założeń czy też możliwych alternatywnych metod osiągnięcia założonego celu; taka dyskusja mogłaby jednak znaleźć się w przewodniku.

- W przewodniku, jak również we wprowadzeniach do publikacji, Autorka poświęca wiele uwagi reakcji tworzenia żeli na drodze polimeryzacji, szczegółowo opisując ich mechanizmy, oczywiście ze szczególnym zwróceniem uwagi na fotopolimeryzację tiol-en i omówienie jej zalet. Szkoda jednak, że nie omówiła szerzej jej wad (a nie ma przecież metod idealnych),

a przede wszystkim, że nie przedstawiła, choćby jako tła, szerszej palety metod wytwarzania żeli polimerowych. W pracy doktorskiej, nawet jeśli wybieramy jakąś drogę, jakąś metodę ze względu na jej nowatorski charakter i/lub istotne zalety, powinniśmy, moim zdaniem, przeanalizować również wady tejże wybranej metody, a przede wszystkim powinniśmy wymienić i choćby krótko omówić alternatywne rozwiązania. Nawet jeśli ograniczymy nasze rozważania do żeli chemicznych, polimeryzacja (a właściwie polimeryzacja z sieciowaniem, czyli crosslinking polymerization) nie jest jedyną możliwą metodą wytwarzania takich żeli. O tym, że nie mówię tu o jakichś pobocznych zagadnieniach czy egzotycznych metodach syntezy może świadczyć fakt, że prawdopodobnie największa w Polsce firma specjalizująca się w wytwarzaniu żeli chemicznych (KikGel, miliony sztuk wyrobów rocznie), w ogóle nie stosuje metod opartych na polimeryzacji. Warto byłoby zatem w pracy przeanalizować również te odmienne metody, choćby po to, by na tej podstawie tym dobitniej pokazać, że wybrana metoda jest faktycznie najlepsza.

- (4) Mam wrażenie, że Autorka nie uzasadniła wystarczająco potrzeby wykonywania badań kinetycznych, i nie napisała precyzyjnie jaki był cel tych badań. Z jednej strony bowiem dokonano, co oczywiście jest zaletą tej pracy, szczegółowej analizy teoretycznej kinetyki polimeryzacji fotochemicznej zachodzącej w badanych układach, co zaowocowało wyprowadzeniem dość złożonego równania (8). Z drugiej jednak strony w praktyce ograniczono się do porównania ogólnej szybkości procesu polimeryzacji oraz krzywych kinetycznych w różnych warunkach / dla różnych monomerów i na podstawie takiego porównania wyciągnięto wnioski dotyczące różnic reaktywności tych związków oraz zinterpretowano te różnice. To oczywiście są cenne wyniki. Zwróćmy jednak uwagę na to, że do porównania względnej reaktywności istotnie wystarczające są pomiary ogólnej szybkości polimeryzacji, i do tego celu nie jest potrzebne równanie (8) i jego teoretyczna podbudowa. Nie wyznaczano i nie analizowano współczynników x i y z równania (9), nie badano też zależności temperaturowych. Przedstawiona teoretyczna podbudowa wsparta bardziej rozbudowanymi doświadczeniami kinetycznymi mogłaby przynieść więcej informacji – po pierwsze w postaci wyznaczenia stałych szybkości reakcji elementarnych składających się na proces polimeryzacji, a po drugie mogłaby pomóc w wykazaniu, że zakładany mechanizm reakcji jest prawdziwy. To jest chyba jedyny punkt tej pracy, w którym czytelnik może odczuwać pewien niedosyt.
- Jeśli już mówimy o rozważaniach kinetycznych, warto zwrócić uwagę na to, że opis analityczny kinetyki złożonych reakcji nie może się obejść bez pewnych upraszczających założeń. Od takich założeń nie są również wolne rozważania Autorki na str. 34-36 towarzyszące wyprowadzeniu równania (8). Sądzę, że byłoby ciekawe przedyskutować podczas obrony, które z tych założeń Autorka uważa za najdalej odbiegające od obecnej wiedzy o kinetyce polimeryzacji, czyli niejako za najdalej idące uproszczenie.

Chciałbym podkreślić, że wymienione wyżej uwagi krytyczne mają jedynie drugorzędne znaczenie i w żadnej mierze nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej.

Przewodnik po pracy ma logiczną i czytelną strukturę, jest napisany bardzo starannie, czyta się go z przyjemnością; jest również dobrze zilustrowany. Bardzo pomocne w lekturze są szczegółowe wykazy stosowanych symboli i skrótów.

Żadna praca o tej objętości nie jest wolna od drobnych usterek, ale w tej pracy jest ich naprawdę bardzo mało, co świadczy o dużej staranności w przygotowaniu rozprawy. Z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej dostrzeżone drobne błędy.

- (1) Na str. 2 powinno być „przez Narodowe Centrum Nauki” oraz „by the National Science Centre”.
- (2) W wykazie skrótów dotyczących kinetyki fotopolimeryzacji zabrakło parametrów „p” (konwersja lub stopień konwersji) oraz „t^{maks}” (czas, po którym obserwuje się największą szybkość polimeryzacji). W wykazie innych skrótów nie ma symbolu „ρ” (przewodnictwo / konduktywność).
- (3) Na str. 10 powinno być „task specific ionic liquids” lub „task-specific ionic liquids”; „poli(metakrylan metylu)”; „poly(ethylene oxide)”; „TMPTA – triakrylan trimetylopropanu”.
- (4) Na str. 11 powinno być „Fourier transform infrared spectroscopy”.
- (5) Czy poprawne i przyjęte w polskiej nomenklaturze jest określenie „żelator” (str. 11 i nast.)?
- (6) Na str. 13 powinno być „Sumaryczny IF”.
- (7) Zsumowanie zamieszczonych na str. 12-13 wartości współczynników oddziaływania czasopism nie daje w wyniku wartości sumarycznej podanej na str. 13.
- (8) W kilku miejscach w tekście, m.in. na str. 14, zabrakło przecinków zamykających zwrot wtrącony.
- (9) Na str. 15 powinno być „na przebieg reakcji”.
- (10) Zasadniczo, między liczbą a jednostką miary powinna występować spacja, co nie zawsze jest przestrzegane w tekście. Pewne kontrowersje w tej kwestii dotyczą zapisu temperatury w skali Celsjusza, ale i tu formalnie obowiązuje stosowanie spacji (np. 80 °C).
- (11) Na str. 17 powinno być „wylimowano tę wadę”.
- (12) Na str. 20 niejasne jest zdanie zaczynające się od „This made reducing ...”.
- (13) Sądzę, że bardziej odpowiednim tytułem części III przewodnika byłoby „Wprowadzenie literaturowe”.
- (14) Na str. 24-25 Autorska podaje różne określenia materiałów „w których jony są kowalencyjnie połączone przez utworzony szkielet polimerowy”. Sądzę, że odpowiednią nazwą takich układów są polielektrolity.
- (15) Na str. 26 w opisie metody *ex situ* Autorka stwierdza, że można w niej stosować „jedynie polimery dostępne komercyjnie”. Przypuszczam, że z równym powodzeniem można tu stosować polimery syntetyzowane w laboratorium.
- (16) Na str. 27 stwierdzenie „fotopolimeryzacja daje możliwość pełnej kontroli przebiegu procesu jedynie w obszarach naświetlanych” jest niejednoznaczne.
- (17) Na str. 29 zdanie zaczynające się od „W dużej mierze” sprawia wrażenie niedokończonego.
- (18) Na str. 39 pierwsze zdanie ostatniego akapitu wydaje się być nieprecyzyjne. To cząsteczki polimeru stają się nierozpuszczalne, a nie ich masa.
- (19) Odmiana nazwisk obcojęzycznych często sprawia nam problemy, transkrypcja z rosyjskiego również, ja jednak zaproponowałbym „Mikołaja Mienszutkina” na str. 46 (są polskie prace, które w tej formie podają to imię i nazwisko).
- (20) Na str. 48 powinno być „są węgiel propylenu oraz tetrametylenosulfon”.
- (21) Na str. 52 powinno być „W przypadku ...”.
- (22) Na str. 79 powinno być „Wyznaczenie przewodnictwa względnego jonożeli wykazało, że”.
- (23) Na str. 85 w podpisie do rys. 47 powinno być „woltamperogram”.
- (24) Na str. 107 powinno być „co związane jest z mikroagregacją”.
- (25) Sformatowanie spisu literatury nie jest w pełni konsekwentne (zastosowanie pełnych lub skróconych nazw czasopism, wymienianie lub niewymienianie redaktorów książek, podawanie imion lub inicjałów autorów, stosowanie wielkich lub małych liter w tytułach); są tu też drobne usterki (np. nieprawidłowa pisownia niemieckojęzycznego tytułu publikacji).

Wart podkreślenia jest fakt, że Autorka prowadziła swoje badania w ramach projektu OPUS Narodowego Centrum Nauki, a także to, że równoległe z pracą doktorską pracowała nad innymi zagadnieniami, co zaowocowało 7 publikacjami poza tymi, na których oparta jest rozprawa. Wszystkie te publikacje powstały w bardzo krótkim czasie (2021-2023).

Oświadczenia współautorów publikacji są zgodne z oświadczeniami Autorki na str. 12-13 przewodnika i jednoznacznie wskazują, że Autorka rozprawy miała zasadniczy wkład w sformułowanie koncepcji pracy, planowanie i przeprowadzanie badań, interpretację ich wyników oraz przygotowanie manuskryptów.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr Anety Lewandowskiej spełnia formalne wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie pani mgr Anety Lewandowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy tej rozprawy, umiejętne połączenie badań podstawowych i stosowanych, zdecydowanie nowatorski i twórczy charakter badań, duże praktyczne znaczenie uzyskanych wyników, a także liczbę i poziom publikacji naukowych będących jej rezultatem, wnioskuję niniejszym o wyróżnienie tej pracy.



Prof. dr hab. inż. Piotr Ulański