



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź dn. 22.06.2022

dr hab. inż. Joanna Pietrasik, prof. uczelni

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Gabrieli Grześ
pt. Synteza i charakterystyka fizykochemiczna skoniugowanych nanoszczotek
polimerowych na bazie poli(3,4-propylenodioksytiofenu)**

Promotor: prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny

Promotor pomocniczy: dr Karol Wolski

Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych
Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 28 kwietnia 2022 roku.

Modyfikacja różnego typu powierzchni stanowi doskonale narzędzie umożliwiające generowanie różnorodnych materiałów, których właściwości w wielu przypadkach wykraczają poza synergiczny efekt wynikający z obecności poszczególnych komponentów. Niewątpliwie szczotki polimerowe, których dotyczy recenzowana rozprawa są bardzo szczególnym układem bowiem w tym przypadku modyfikowana powierzchnia związana jest z łańcuchami polimerowymi, których skład chemiczny, topologia, funkcyjność czy ich długość stanowią w dużej mierze o właściwościach takich układów.

Polimery przewodzące stanowią obiekt dużego zainteresowania ze względu na ich wyjątkowe właściwości. Wymienić tu należy ich sterowalne właściwości elektryczne, właściwości optyczne i mechaniczne, stosunkowo łatwą syntezę oraz wysoką stabilność środowiskową w porównaniu z konwencjonalnymi materiałami nieorganicznymi. Mimo, iż czyste polimery przewodzące mają wiele ograniczeń, ich połączenie z innymi materiałami w wielu przypadkach pozwala przezwyciężyć te ograniczenia. W efekcie przewodzące kompozyty polimerowe mają bardzo szerokie zastosowania w wielu dziedzinach, na przykład w urządzeniach elektrycznych, elektronicznych i optoelektronicznych.

Niewątpliwie synteza polimerów przewodzących o ściśle określonej architekturze i orientacji względem podłoża to ogromne wyzwanie, z którym do dzisiaj świat nauki sobie w pełni nie poradził. W tym kontekście układ rusztowań molekularnych na bazie skoniugowanych szczotek polimerowych to niewątpliwie nowatorski układ o dużym potencjalnie aplikacyjnym, który od lat jest z sukcesem rozwijany w grupie prof. dr hab. Szczepana Zapotocznego.

Przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Gabrieli Grześ pt. Synteza i charakterystyka fizykochemiczna skoniugowanych nanoszczotek polimerowych na bazie poli(3,4-propylenodioksytiofenu) wpisuje się w aktualne trendy badawcze w

kontekście syntezy skoniugowanych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich.

Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie warunków syntezy nowego typu monomeru dwufunkcyjnego opartego na 3,4-propylenodioksytiofenie, który następnie był wykorzystany w procesie syntezy szczotek z różnych typów podłoża. Szczotki skoniugowane otrzymywane były za pomocą polimeryzacji utleniającej z FeCl_3 . Otrzymane materiały były charakteryzowane na każdym etapie ich syntezy, między innymi pod kątem właściwości fotofizycznych, stabilności czy zachowania wobec rozpuszczalnika. Doktorantka zsyntezowała także mieszane binarne szczotki polimerowe na bazie poli(3,4-propylenodioksytiofenu).

Recenzowana praca liczy 156 stron z włączeniem bibliografii oraz dorobku naukowego, zamieszczonych jako dwie ostatnie części rozprawy. Układ dysertacji jest tradycyjny, aczkolwiek nie doszukałam się streszczenia pracy, zarówno w języku polskim, jak i angielskim. Na początku rozprawy autorka zamieściła spis treści, spis rysunków i tabel, wykaz stosowanych skrótów, oraz wprowadzenie i cele pracy, po których następuje część literaturowa, dalej część doświadczalna, wyniki badań i dyskusja, po których wyodrębniono podsumowanie. Część dotycząca zawartych wyników została podzielona na mniejsze sekcje odnoszące się do realizowanych zadań badawczych: 1. Analiza wpływu podłoża na kinetykę wzrostu szczotek polimerowych; 2. Opracowanie syntezy dwufunkcyjnego monomeru ProDOT-MM; 3. Inicjowana z powierzchni polimeryzacja z udziałem fotoinifertera (SI-PIMP); 4. Powierzchniowo-inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (SI-ATRP); 5. Powierzchniowo-inicjowana fotoindukowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu katalizowana organicznymi cząsteczkami fotoaktywnymi (SI-*foto*-O-ATRP); 6. Mieszane binarne nanoszczotki polimerowe.

Część literaturowa licząca 39 stron to spójny i przemyślany tekst, bardzo dobrze opracowany stylistycznie i językowo. Niewątpliwie dużym wyzwaniem dla Doktorantki było omówienie w zwięzły sposób najistotniejszych elementów czy parametrów dotyczących zarówno charakterystyki szczotek polimerowych oraz polimerów przewodzących, jak również metod ich syntezy, czy też metod używanych do badania ich właściwości. W pierwszym rozdziale dysertacji Pani mgr Gabriela Grześ wyjaśniła, jak należy rozumieć termin szczotki polimerowe. Dalej krótko opisała strategię ich syntezy, by w kolejnym rozdziale odnieść się do różnych mechanizmów wykorzystywanych w tego typu polimeryzacjach. Kolejny rozdział dotyczy polimerów przewodzących i dalej metod syntezy polimerów sprzężonych i szczotek na bazie polimerów sprzężonych. Dwa ostatnie rozdziały dotyczą metod syntezy szczotek mieszanych oraz metod charakterystyki szczotek polimerowych. W mojej ocenie ostatni rozdział mógłby być wzbogacony o przykłady z literatury.

Część doświadczalna zawiera odpowiednio rozdziały poświęcone charakterystyce użytych odczynników i materiałów, wykorzystywanych do analizy metod badawczych oraz szczegółowe procedury syntezy na poszczególnych etapach realizowanej pracy badawczej. Nie mam żadnych uwag do tej części rozprawy.

Tytuły poszczególnych rozdziałów części zatytułowanej „Wyniki Badań i Dyskusja” zostały przytoczone powyżej. Swój pracę doświadczalną mgr Gabriela Grześ rozpoczęła od analizy wpływu rodzaju podłoża na mechanizm wzrostu szczotek poli(metakrylanu metylu), które pełniły rolę układu modelowego. Doktorantka pokazała i udowodniła wybór podłoża

używanego w dalszych etapach swoich badań. Kolejny rozdział dotyczy syntezy i charakterystyki nowego monomeru dwufunkcyjnego, zawierającego grupę metakrylową i 3,4-propylenodioksytiofenową, który następnie został wykorzystany w polimeryzacji z użyciem fotoinifertera. Brak powtarzalności grubości otrzymanych warstw szczotek polimerowych skłonił Doktorantkę do wykorzystania polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu inicjowanej z powierzchni, SI-ATRP. Nie jest dla mnie oczywistym dlaczego w układzie pojawia się wolny polimeru w przypadku długich czasów reakcji.

Szczotki uzyskane w optymalnych warunkach były następnie wykorzystywane w polimeryzacji utleniającej z udziałem FeCl_3 . Badania fotofizyczne skoniugowanych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni kwarcu pozwoliły na dokładną analizę morfologii otrzymanych szczotek. Znaczące różnice we właściwościach emisyjnych szczotek otrzymanych na powierzchni kwarcu i tlenku krzemu skłoniły Doktorantkę do bardziej szczegółowej analizy zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi szczotek a ich fotoluminescencją. Badania przeprowadzono zarówno w stanie suchym, jak i w odpowiednim rozpuszczalniku (toluenie, nitrometanie). Ponadto określono wpływ domieszkowania na właściwości fotofizyczne badanych układów, wykazano znaczną stabilność otrzymanych warstw. Niewątpliwie cennym parametrem opisującym szczotki polimerowe byłaby gęstość szczepienia łańcuchów na modyfikowanej powierzchni. Czy Doktorantka rozważała określenie tego parametru?

Alternatywnie do SI-ATRP jako metodę polimeryzacji wykorzystano powierzchniowo-inicjowaną polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu katalizowaną organicznymi cząsteczkami fotoaktywnymi (SI-*foto*-O-ATRP). Zaobserwowano liniowy wzrost grubości warstwy szczotek w zakresie krótkiego czasu; około 1 godziny, po upływie 3 godzin obserwowany był efekt odwrotny. W pracy pokazano wyniki otrzymane przy określonym stosunku molowym katalizatora do monomeru, 1:400. Czy te warunki były optymalizowane?

W dalszych badaniach mgr Gabriela Grześ scharakteryzowała otrzymane po reakcji polimeryzacji utleniającej z udziałem FeCl_3 szczotki pod kątem ich przewodnictwa. W tym celu badane szczotki domieszkowano różnymi związkami. Doktorantka stwierdziła, iż wartości przewodnictwa omowego były wyższe w przypadku rozrzedzonych szczotek. Generowała je w wyniku odmywania łańcuchów z powierzchni za pomocą TBAF. Proces monitorowano z użyciem spektroskopii FTIR oraz mikroskopii AFM. W pracy nie podano dokładnej wartości gęstości szczepienia w przypadku rozrzedzonych warstw, wobec powyższego pojawia się pytanie czy jest możliwe oszacowanie o jakich wartościach mowa po usunięciu około 50% macierzystych łańcuchów z powierzchni? Niewątpliwie bardzo ciekawym aspektem pracy są badania przewodnictwa warstw odpowiednio w kierunku horyzontalnym oraz prostopadłym do podłoża. Szczotki scharakteryzowano również poprzez pomiary nanoindentacji w zróżnicowanych warunkach (na sucho i w obecności rozpuszczalników).

Ostatni etap prac doświadczalnych dotyczył syntezy i charakteryzacji mieszanych binarnych szczotek polimerowych. Nie jest dla mnie oczywistym czy wykorzystywano w tym celu podłoże ITO. Wątpliwość budzi stwierdzenie „stosunek polimerów 50:50”. Czy Autorka miała na myśli stosunek molowy? O ile ubytek 50% łańcuchów wydaje się potwierdzony, o tyle przedstawione widmo FTIR czy analiza topografii za pomocą AFM nie przekonują mnie o ilościowym szczepieniu kolejnej warstwy łańcuchów, szczególnie, iż zawada steryczna odgrywa w takich układach znaczącą rolę.

Dysertację zamyka podsumowanie całej pracy. Bez wątpienia Doktorantka osiągnęła cel swoich badań. Należy podkreślić, iż zawarte w pracy wyniki są nowatorskie i wpisują się w aktualne trendy w dziedzinie syntezy szczotek polimerowych.

W mojej ocenie Pani mgr Gabriela Grześ wykonała bardzo sumienną pracę eksperymentalną, odpowiednio zinterpretowała uzyskane wyniki, odnosząc się do obecnego stanu wiedzy. Jak sama zauważyła uzyskane wyniki stawiają przed czytelnikiem wiele interesujących pytań, które niewątpliwie wymagają dalszych badań, ale bez wątpienia przyczyniają się do rozwoju tego obszaru tematycznego. Należy dodać, iż realizowane przez Panią mgr Gabrielę Grześ prace eksperymentalne wymagały od niej doskonałego warsztatu eksperymentatorskiego, precyzji i dużego zaangażowania w tą niezwykle wymagającą tematykę badawczą.

W swoim dorobku Pani Gabriela Grześ ma 7 publikacji w czasopismach posiadających współczynnik wpływu IF; w jednej z nich jest pierwszym autorem. Ponadto była wykonawcą w projekcie badawczym Team, realizowała projekt w ramach Wydziałowego Funduszu Projektów Doktoranckich. Jej badania przedstawione były na 10 konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest to bardzo dobry dorobek na tym etapie drogi zawodowej.

Mając na uwadze wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej, bardzo duży stopień trudności realizowanych badań, jak również wybiegający ponad standardy na tym etapie kariery naukowej dorobek Pani mgr Gabrieli Grześ wnioskuję o przyznanie niniejszej rozprawie wyróżnienia.

Podsumowując uznaję, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Gabrieli Grześ do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joanna Rukoniel