

Prof. dr hab. inż. M. Łapkowski
Katedra Fizykochemii i Technologii
Polimerów
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska w Gliwicach

Gliwice, 23.08.16

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Karola Wolskiego pt.: ” Synteza i charakterystyka przewodzących nanoszczołek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich”

Temat rozprawy doktorskiej związany jest z otrzymywaniem i badaniami właściwości przyczepionych do powierzchni szczołek polimerowych zawierających w łańcuchach bocznych fragmenty polimerów skoniugowanych. Tradycyjnie materiały polimerowe są traktowane, jako tworzywa wykazujące bardzo wiele korzystnych właściwości: obojętność chemiczną, łatwość przetwarzania, różnorodność, łatwość modyfikowania, dużą oporność termiczną i elektryczną, co powoduje ich szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i gospodarki. Na początku lat sześćdziesiątych odkryto nowe rodzaje polimerów wykazujących nieznaną dotychczas właściwość przewodzenia prądu elektrycznego. Tworzywa te wywołały bardzo duże zainteresowanie ze względu na możliwość zastosowania ich w wielu dziedzinach techniki.

Polimery posiadające π -elektronowy skoniugowany szkielet wykazują niezwykle właściwości elektronowe. Wyróżnia je niski potencjał jonizacji, wysokie powinowactwo elektronowe oraz niska energia przejść elektronowych. Polimery te mogą być łatwo i w sposób odwracalny, utleniane i redukowane. Utleniając się lub redukując zmniejszają swoją oporność elektryczną o kilkanaście rzędów wielkości osiągając, w wielu przypadkach, przewodnictwo typowe dla metali. Polimery przewodzące charakteryzują się wysoce anizotropową strukturą jednowymiarową, zbliżoną do przewodzących soli charge-transfer. Oba materiały są w stanie

przewodzącym zjonizowane, a przewodnictwo wzdłuż łańcucha polimeru jest znacznie wyższe, czyli można te przewodniki nazwać jednowymiarowymi. Przewodnictwo makroskopowe materiału zbudowanego z takich cząsteczek, limitowane jest przeskokiem elektronów pomiędzy łańcuchami, co uwidacznia się anizotropią rozciągniętych, w jednym kierunku, filmów polimerowych. Zdecydowana większość polimerów przewodzących jest nierozpuszczalna we wszystkich znanych rozpuszczalnikach. Ogranicza to znacznie możliwości badawcze stosowane dla tradycyjnych polimerów. Wiele cennych informacji można uzyskać dzięki zastosowaniu technik spektroskopowych, takich jak spektroskopia UV-VIS, IR, Ramana, EPR. Kilka tego typu metod stosował w swoich badaniach Pan mgr. Karol Wolski.

Szerokie badania polimerów przewodzących rozpoczęły się pod koniec lat siedemdziesiątych wraz z odkryciem, że domieszkowanie polimerów skoniugowanych prowadzi do otrzymania „metali syntetycznych”. Dalsze badania wykazały, że również polimery niezdumieszkowane, nazywane często polimerami skoniugowanymi, mają niezwykle interesujące właściwości półprzewodnikowe, pozwalające zastąpić klasyczne materiały nieorganiczne. Dało to impuls do opracowania organicznych diod luminescencyjnych, tranzystorów polowych i diod fotowoltaicznych. Powstała nowa dziedzina elektroniki, nazywana elektroniką organiczną, lub giętką albo polimerową. Na rynku można już spotkać wiele urządzeń wykorzystujących tego typu elektronikę. Jej główną zaletą jest potencjalnie prostota produkcji i niezwykła łatwość modyfikacji właściwości urządzeń dzięki praktycznie nieograniczonemu dostępowi do różnorodnych związków organicznych, które można syntezować praktycznie na zamówienie, pod konkretne zastosowanie. Jednak pomimo wdrożenia do praktyki przemysłowej tych materiałów nie wszystkie problemy zostały rozwiązane. Do najważniejszych należy stosunkowo niska trwałość materiałów organicznych w porównaniu do nieorganicznych, oraz problem z odpornością elektrody ITO (Indium Tin Oxide) w środowisku kwaśnym, która jest dość powszechnie stosowana w urządzeniach optoelektronicznych typu OLED. Rozwiązaniem mogłoby być opracowanie nowego materiału zdolnego do efektywnego transportu dziur, który by nie uszkadzał elektrody ITO. Badania nad tym problemem są aktualnie w toku i pracę doktorską Pana mgr Wolskiego można przypisać do tej tematyki. W związku z tym trzeba przyznać, że

Doktorant oraz jego Promotor dobrze orientują się w aktualnych problemach związanych z elektroniką organiczną i optoelektroniką.

Praca doktorska pana mgr Karola Wolskiego ma układ klasyczny i składa się z wprowadzenia, części literaturowej, eksperymentalnej, dyskusji otrzymanych rezultatów, podsumowania i wykazu cytowanej literatury. Autor zamieścił również wykaz użytych skrótów, rysunków i tabel, co ułatwia czytanie pracy. Wprowadzenie jest napisane w sposób zwięzły i w taki sposób, że cel pracy jest logicznie uzasadniony. Można go określić w prosty sposób, jako opracowanie metody syntezy i wstępnej charakteryzacji szczotek polimerowych na elektrodach, gdzie materiałem przewodzącym (skoniugowanym polimerem/oligomerem) są poliacetylen lub politiofen.

Do tej części pracy mam tylko jedną uwagę dotyczącą fragmentu zawartego na str. 5: „polimeryzacji mediowanej fotoiniferterem”, użycie słowa „mediowanej” jest dosłownym tłumaczeniem z języka angielskiego. W języku polskim istnieje słowo „mediować”, które według Słownika Języka Polskiego oznacza: „pośredniczyć w sporze, prowadzić rozmowy mające doprowadzić do zażegnania albo złagodzenia konfliktu pomiędzy stronami”. Wynika z tego, że bardziej poprawnie po polsku byłoby: „polimeryzacji za pośrednictwem ...”. Ta uwaga odnosi się również do dalszych fragmentów pracy, gdyż Autor użył tego sformułowania wielokrotnie.

Podobnie jest z użyciem pojęcia „iniferter”, którego objaśnienie pojawia się dopiero na str. 50 pracy. Oprócz tego znalazło się w tej części pracy kilka błędów wynikających z niestarannej korekty:

Str. 5 Jest: „największa dla szczotkach”, powinno być: „największa dla szczotek”.

Str. 24 Jest: „posiadają wysoką stabilnością”, powinno być: „posiadają wysoką stabilność”

Str. 25. Jest: „rozkład przewodnictwa na próbce”, powinno być „rozkład przewodnictwa w próbce”.

Część literaturowa jest stosunkowo obszerna gdyż obejmuje prawie 1/3 pracy i składa się z dwóch głównych części, gdzie w pierwszej zostały omówione szczotki polimerowe, natomiast w drugiej polimery półprzewodnikowe i przewodzące. Opis metod syntezy i właściwości szczotek polimerowych jest napisany poprawnie i daje wystarczający ogólny dotychczasowych prac badawczych poświęconych temu zagadnieniu. Napisany jest w taki sposób, aby podkreślić trafność wyboru tematu pracy

doktorskiej. Autor starał się uzyskać taki efekt poprzez porównanie różnych metod syntezy oraz pokazując ich zalety i wady. Na tak przygotowanym tle zastosowane przez niego metody wydają się być najbardziej rozsądnymi. Nie będę tutaj kwestionować czy Pan mgr Karol Wolski ma rację, gdyż uważam że ma on prawo do własnego osądu, a jego dokonanie jest częścią pracy doktorskiej. Również i w tej części pracy, Autor nie ustrzegł się błędów korektorskich, wynikających prawdopodobnie z pośpiechu w pisaniu pracy i częstych zmian redagowania wersji tekstu:

Str. 30. jest: „podania wyrażanie na energię” powinno być: „podania wyrażania na energię”.

Str.31 jest: „zajmuje segmenty polimeru”, powinno być: „zajmują segmenty polimeru”.

Str. 36. Podpis pod Rys. 6 jest: „metody „szczepienia od” realizowanej” powinno być: „ metody „szczepienia do” realizowanej”.

Str. 42 jest: „alkoxyaminy’ zamiast: „alkoksyaminy”.

Str.43 pierwsze zdanie na stronie wymaga reorganizacji w następującym fragmencie: „ligandu zdolnego do utworzenia kompleksu z centrum metalicznym (L), przeciwjonu, który tworzy wiązanie kowalencyjne lub jonowe z metalem przejściowym, monomeru (M), alkilowego” na następującą postać: „ligandu (L) zdolnego do utworzenia kompleksu z centrum metalicznym przeciwjonu, który tworzy wiązanie kowalencyjne lub jonowe z metalem przejściowym monomeru alkilowego (M)”.

Str. 44 jest: „stałą szybkość” powinno być: „ stałą szybkości”.

Str. 45 zdanie: „Zatem w celu otrzymania polimerów o niskiej dyspersji, użyty kompleks aktywacyjny najlepiej, gdyby silnie przesuwał równowagę reakcji w stronę dezaktywacji, ale jednocześnie nie zwalniał drastycznie szybkości polimeryzacji” -jest napisane w sposób fatalny. Moim zdaniem znacznie lepiej by brzmiało w takiej postaci: „Zatem w celu otrzymania polimerów o niskiej dyspersji, najlepiej użyć taki kompleks aktywacyjny, który by silnie przesuwał równowagę reakcji w stronę dezaktywacji, ale jednocześnie nie zwalniał drastycznie szybkości polimeryzacji.”

Str. 50 linia1 jest: „rodnikowej”, powinno być: „rodnikowa”.

Str. 50 ostatnia linia jest: „Po przedmuchaniu całego roztworu”, stwierdzenie nieprecyzyjne, czym przedmuchano? Gazów jest bardzo dużo, chociaż domyślam się, że chodzi o gaz inertny.

Druga część wstępu literaturowego poświęcona jest polimerom przewodzącym. Na początku Doktorant przedstawił krótki zarys historii odkrycia przewodnictwa w polimerach, oraz opisał podstawowe metody ich syntezy. Następnie scharakteryzował kilka wybranych polimerów przewodzących, ze szczególnym uwzględnieniem poliacetyleny. Brakuje mi tutaj opisu poli(3,4-etylenodioksytyofenu) (PEDOT), oraz jego najbardziej popularnego kompozytu z kwasem poli(styrenosulfonowym) (PSS), który jest obecnie jednym z najbardziej popularnych materiałów polimerowych zawierających polimer przewodzący. Taki opis jest w pracy potrzebny z tego względu, że Pan mgr Karol Wolski w dalszej części pracy wielokrotnie odwołuje się do tego materiału i nawet stwierdza, że jego szczotki polimerowe mogłyby być alternatywą w wielu zastosowaniach PEDOT/PSS. Poza tym na str. 60, w akapicie opisującym polianilinę Doktorant pisze: „Najciekawszą formę stanowi izolująca emeraldyna o przewodnictwie 10^{-10} S/cm w formie niedomieszkowanej, która w prosty sposób może być protonowana lub deprotonowana, w wyniku reakcji z różnymi kwasami lub zasadami”. Sugerowałoby to, że emeraldyna może być deprotonowana – co nie jest prawdą.

Mam też zastrzeżenia do opisu mechanizmu przewodnictwa polimerów skoniugowanych, zamieszczonego na stronach 66 - 68, który aż do końca strony 67 jest poprawny, jednak na stronie 68 jest zbyt uproszczony i może wprowadzać czytelnika w błąd, gdyż nie mówi o zmianie struktury elektronowej wywołanej domieszkowaniem. Np. zdanie „W domieszkowaniu typu n nadmiarowy elektron może być łatwiej wzbudzany do pasma przewodnictwa, co wpływa na zmniejszenie przerwy elektronowej i zwiększenie ruchliwości nośników ładunków” wręcz sugeruje, że elektron „nadmiarowy” jest wzbudzany z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, nie wyjaśniając, dlaczego ten proces zachodziłby „łatwiej” niż analogiczny proces elektronu nie „nadmiarowego”. W rzeczywistości proces domieszkowania zmienia w sposób zasadniczy strukturę elektronową polimeru poprzez powstawanie dodatkowych poziomów i pasm solitonowych w PA, polaronowych i bipolaronowych we wszystkich polimerach skoniugowanych. Pasma te powstają wewnątrz pasma zabronionego, na których znajdują się „nadmiarowe” elektrony, w związku z czym energia przejść elektronowych ϵ_g ulega znacznemu zmniejszeniu, co zgodnie z równaniem $\exp(-\epsilon_g/kT)$ znacznie zwiększa ilość ruchliwych ładunków.

Poza tym i w tej części autor nie ustrzegł się dalszych błędów korektorskich:

Str. 56 jest: „poliacetylenowych” powinno być: „poliacetylenowych”.

Str. 56 jest: „w warunkach tlenowych” poprawnie: „w obecności tlenu”.

Str. 59 jest: „popularną metody z tej grupy”, powinno być: „popularną metodą z tej grupy”.

Str. 60 jest: „ulega reakcją sieciowania”, powinno być: „ulega reakcjom sieciowania”.

Str. 60 jest: „utlenioną- pernigraniliną”, powinno być: „utlenioną - pernigranilina”.

Str. 63 jest: „wiązań oznacz się małą”, powinno być: „wiązań oznacza się małą”.

Str. 69 jest: „metale alkaiczne”, powinno być: „metale alkaliczne”.

Str. 74 Doktorant użył terminu: „urządzeń magazynujących pamięć masową”. Co to jest „urządzenie magazynujące pamięć masową”?

Str. 76 jest: „bocznych grupy winylowych”, powinno być: „bocznych grup winylowych”.

Doktorant zaproponował zastąpienie powszechnie stosowanych warstw PEDOT/PSS [PSS- Poly(etylenedioxy-thiophene/Polystyrene sulphonate) zaproponował otrzymanie szczotek polimerowych gdzie łańcuchy polimerów/oligomerów skoniugowanych będą zakotwiczone do powierzchni wiązaniem chemicznym. Należałoby by więc bardziej szczegółowo przedyskutować w części literaturowej wady i zalety tego materiału, czego niestety w pracy nie ma. Z pewnością Pan mgr Wolski nie chciał, aby praca była zbyt obszerna, ale moim zdaniem byłoby lepiej to uczynić ograniczając opisy innych polimerów, którymi się w części doświadczalnej nie zajmował.

Część doświadczalna oparta jest na trzech publikacjach, które są podstawą tej rozprawy. W związku z tym składa się z 3 części odpowiadających dokładnie tym publikacjom i można wręcz odnieść wrażenie, że części te są bezpośrednim ich tłumaczeniem. Obowiązująca Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki przewiduje, że „rozprawa doktorska może mieć formę ... spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych, określonych przez ministra właściwego do spraw nauki na podstawie przepisów dotyczących finansowania nauki”, więc nie ma konieczności dokładnego tłumaczenia całych artykułów a wystarczy tylko odpowiednie streszczenie zawierające najistotniejsze wyniki i wnioski, a pełne

artykuły stanowią wtedy integralną część pracy. Nie jest to zarzut do Doktoranta, gdyż przyjęta przez niego forma rozprawy ułatwia recenzentowi pracę, ale Doktorant musiał poświęcić więcej czasu i papieru na jej napisanie. Widać, że tej części pracy Pan mgr Karol Wolski poświęcił znacznie więcej uwagi, gdyż znalazłem znacznie mniej usterek literowych i błędów wynikających z korekty tekstu, które jednak z obowiązku recenzenta przytaczam:

Str. 85 jest: „spadkiem kata zwilżania”, powinno być: „spadkiem kąta zwilżania”

Str. 85-86 prostoliniowa zależność kąta zwilżania i stosunku intensywności pasm grup NH w cząsteczce fotoinifertera względem CH₂, otrzymana tylko z 3 punktów, jest delikatnie mówiąc optymistycznie naciągana, chociaż nie neguję, że może być prawdziwa.

Str. 102 jest: „czyszczono prze przedmuchanie”, powinno być: „czyszczono przez przedmuchanie”

Str. 127 według Wielkiego Słownika Języka Polskiego słowo „sonikowano”, a nawet „sonikować” nie istnieje w języku polskim.

Str. 140 jest: „wpłynąć na obniżenie wyników” powinno być: „wpłynąć na obniżenie wartości wyników”, a jeszcze lepiej by było: „wpłynąć na obniżenie wartości wyników przewodnictwa”

Str. 144 stwierdzenie „o grubościach w granicach 20 nm po 25 minutach” jest nieprecyzyjne gdyż podano tylko jedną granicę 20 nm, ile wynosi druga? Można się domyślać albo zaczekać aż pojawi się tabela 8, ale nie tak powinno być w pracy naukowej.

Nie mam większych zastrzeżeń merytorycznych do tej części pracy. Wyniki zostały ogłoszone w renomowanych czasopismach, gdzie były poddane odpowiedniemu procesowi oceny przez niezależnych recenzentów. Moim zdaniem są one wartościowe i wnoszą istotny postęp do wiedzy w zakresie otrzymywania szczotek polimerowych.

Mam jeszcze kilka uwag dyskusyjnych, z których pierwsza odnosi się do użycia poliacylenu, jako materiału do budowy szczotek polimerowych. Moim zdaniem był to krok bardzo „odważny” z uwagi na fakt, o którym też mówił Doktorant w części literaturowej, zupełnego braku stabilności tego polimeru w obecności tlenu i wody. Co prawda uzyskane w pracy wyniki pokazały znaczny wzrost stabilności poliacylenu w szczotkach polimerowych, jednak nadal jest

ona daleka od tego, aby myśleć o ich zastosowaniu i zastąpieniu powszechnie stosowanego materiału, jakim jest PEDOT/PSS. Mam więc pytanie – jak Pan mgr Karol Wolski ocenia możliwość uzyskania tak stabilnych szczotek z poliacetylenu, aby nadawały się do zastosowania?

Druga uwaga dyskusyjna, nieco krytyczna, dotyczy skupienia się Autora na wpływie długości koniugacji polimerów przewodzących na ich przewodnictwo. Nie jest to jedyny czynnik strukturalny wpływający na ten parametr fizyczny, gdyż innym istotnym czynnikiem jest długość polimeru. Było to wielokrotnie opisywane w literaturze, nawet w badaniach polskich uczonych, np. w pracach prof. Adama Pronia. Zastanawiając się nad wynikami pokazanymi w publikacjach, których współautorem jest Autor niniejszej rozprawy, odniosłem nieodparte wrażenie, że w omawianych szczotkach długość koniugacji jest równa długości polimeru, czyli w tym przypadku oligomeru, gdyż ze względu na małą długość trudno tu mówić o szczotkach polimerowych. Potwierdzały to zresztą wyniki przewodnictwa i wyniki spektroskopowe.

Większość moich uwag koryguje błędy redakcyjne, a pozostałe są polemiczne co nie wpływa na pozytywną ocenę pracy pod jej względem merytorycznym. Uważam, że podjęty temat został zrealizowany i poprawnie udokumentowany. Zaprezentowany układ pracy pozwala czytelnikowi obserwować kolejne kroki, które zostały wykonane w celu uzyskania szczotek polimerowych i ich prawidłowego scharakteryzowania. Doktorant wykazał się znajomością wielu technik badawczych i umiejętnie je zastosował do rozwiązywania napotykaných problemów.

Uważam, że Pan mgr Karol Wolski wykazał się zdolnością prowadzenia pracy naukowej, a przedstawione wyniki są dostatecznie udokumentowane i opracowane. Praca spełnia wszystkie wymogi stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia z dnia 2 grudnia 2014 r., w związku z tym wnioskuję do Rady Wydziału o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

M. Łapkowski

