



Politechnika Łódzka

Institut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 24.08.2016 r.

dr hab. inż. Joanna Pietrasik
joanna.pietrasik@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy mgr Karola Wolskiego pt.: „Synteza i charakterystyka przewodzących nanoszczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich”

Stale rosnący poziom życia oraz rozwoju cywilizacyjnego stawia przed inżynierami nowe wyzwania w kontekście właściwości materiałów funkcjonalnych, w tym materiałów polimerowych. W wielu przypadkach powszechnie stosowane polimery są w stanie sprostać poszczególnym wymaganiom, ale tam, gdzie nie jest to możliwe poszukuje się odpowiednich metod ich syntezy oraz modyfikacji. Obecny stan wiedzy w zakresie inżynierii makromolekularnej umożliwia nie tylko niezwykle precyzyjną syntezę makrocząsteczek, definiowanie metod ich przetwórstwa, ale również umożliwia szczegółową charakteryzację, co w konsekwencji umożliwia dokładne zaprojektowanie polimeru mając na uwadze jego jednostkowe, często specyficzne zastosowanie. Polimery syntetyczne mogą zatem odznaczać się ściśle określoną średnią masą cząsteczkową, małym jej rozrzutem, dokładnie zdefiniowaną topologią pojedynczej makrocząsteczki, jak również rodzajem, zawartością, czy położeniem grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha polimerowego. Makrocząsteczki o architekturze gwiazd, grzebieni, szczotek polimerowych, żeli, których poszczególne łańcuchy mają dokładnie zdefiniowany skład wprowadziły zupełnie nową jakość w dziedzinie materiałów polimerowych, otwierając tym samym nowe możliwości aplikacyjne.

Do niedawna skuteczną metodą kontrolowanej syntezy polimerów była anionowa polimeryzacja żyjąca. Istotnym ograniczeniem tej reakcji była jej wyjątkowa wrażliwość na obecność w medium reakcyjnym wszelakich zanieczyszczeń, nawet w śladowych ilościach. Skuteczną alternatywą dla mechanizmu jonowego okazały się polimeryzacje, w których centrum aktywnym był rodnik. Wprowadzenie stanu równowagi pomiędzy formami aktywnymi i uspiętymi rodnika pozwoliło znacznie wydłużyć czas jego życia, co z kolei umożliwiło kontrolę składu, topologii i funkcyjności syntezowanych materiałów. Obecnie polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu ATRP, z addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha RAFT, czy z udziałem nitroksydów NMR stanowią często wykorzystywane techniki syntezy zaawansowanych polimerów.

Reakcje inicjowane z powierzchni są szczególnym typem polimeryzacji. Mimo pewnych niedogodności związanych z koniecznością szczepienia do powierzchni odpowiedniego inicjatora polimeryzacji, prowadzenia często reakcji w obecności inicjatora w roztworze, czy też wprowadzenia dodatkowej ilości katalizatora stały się one doskonałym narzędziem umożliwiającym modyfikację różnorodnych materiałów zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Kontrola otrzymanych szczotek polimerowych dotyczy w dużej mierze nie tylko samej

długości pojedynczego łańcucha, jego składu czy funkcyjności, ale również ilości łańcuchów przypadających na jednostkę modyfikowanej powierzchni. Ma to swoje konsekwencje w konformacji doczepionych łańcuchów, a zatem ich mobilności, ściśliwości czy przenikalności. Nie jest przesadnym stwierdzenie, iż niezwykle szeroka gama modyfikowanych powierzchni, jak również typów szczepianych polimerów zapewnia bardzo szerokie spektrum potencjalnych aplikacji dla syntezowanych szczotek polimerowych.

Polimery przewodzące są obiektem dużego zainteresowania głównie z uwagi, iż rozważa się je jako potencjalne alternatywy dla tradycyjnych materiałów nieorganicznych. Zasadniczym problemem jest jednak ich niska stabilność jak również trudności w uzyskaniu jednorodnych i cienkich warstw. Niewątpliwie wysoka stabilność oraz stopień uporządkowania szczotek polimerowych zsyntezowanych w polimeryzacjach inicjowanych z powierzchni może stanowić skuteczną strategię, umożliwiającą wyeliminować wskazane problemy.

W Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów UJ od lat prowadzone są badania związane z syntezą polimerów skoniugowanych. Opublikowane prace w tej tematyce, których współautorem jest również pan Wolski umacniają pozycję Zespołu na arenie międzynarodowej. Stwarza to doskonałe warunki dla młodych adeptów nauki do prowadzenia badań nad kinetyką, mechanizmem syntezy czy wreszcie właściwościami szczotek polimerowych.

Celem przedstawionej pracy wykonanej pod kierunkiem dr hab. Szczepana Zapotoczego, prof. UJ była synteza i charakterystyka różnych typów przewodzących szczotek polimerowych szczepionych na powierzchniach płaskich. Wykorzystując kontrolowane polimeryzacje rodnikowe (termin zalecany przez IUPAC to polimeryzacja rodnikowa z odwracalną dezaktywacją) inicjowane z powierzchni szczepiano na nich łańcuchy polimerowe, zawierające w swej strukturze wiązania nienasycone. W dalszym etapie wiązania te ulegały polimeryzacji matrycowej z wytworzeniem skoniugowanych i podobnych do drabiny szczepionych łańcuchów polimerowych. W ramach przedstawionej do recenzji pracy opracowano warunki syntezy trzech typów szczotek, zawierających w swej strukturze skoniugowane łańcuchy poliacetylenowe lub politiofenowe. Otrzymane układy szczegółowo zbadano biorąc pod uwagę ich właściwości fizyko-chemiczne z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych.

Część literaturową otwiera rozdział dotyczący szczotek polimerowych. Doktorant omówił teorie stosowane do opisu tego rodzaju struktur polimerowych. Wskazał strategię ich syntezy i odniósł się do metod polimeryzacji umożliwiających syntezę szczotek polimerowych w sposób kontrolowany. W sposób szczególnie dokładny opisał mechanizm i kinetykę reakcji ATRP. Całość zamyka krótki rozdział dotyczący zastosowania szczotek polimerowych.

Kolejny rozdział rozprawy Doktorant poświęcił polimerom półprzewodnikowym i przewodzącym. Czytelnik może znaleźć dokładne informacje na temat wybranych polimerów skoniugowanych, zapoznać się z opisem zjawiska przewodnictwa polimerów o sprzężonym układzie wiązań podwójnych. W tej części wstępu literaturowego Doktorant poruszył również zagadnienia wpływu długości koniugacji oraz rodzaju domieszkowania na właściwości elektryczne polimerów skoniugowanych, odniósł się do mechanizmu przewodzenia. Kolejno, zamieścił krótki rozdział odnoszący się do szczotek polimerowych ze sprzężonym układem wiązań podwójnych oraz ich zastosowań. Część literaturową kończy krótki rozdział dotyczący polimeryzacji matrycowej.

W tym miejscu dyskusyjnym staje się dla mnie termin multimonomer, który w moim osobistym odczuciu nie oddaje w pełni istoty natury tego związku. Wydaje się oczywistym iż określenie „polimakromonomer” lub „polimultimonomer” w sposób intuicyjny lepiej oddaje strukturę związku, który jako grupy powieszono łańcucha polimeru zawiera grupy zdolne do reakcji polimeryzacji w kolejnym etapie syntezy.

Trudno zgodzić mi się z dyskusją dotyczącą zmian grubości szczotek polimerowych w dobrych i złych rozpuszczalnikach (paragraf 1, strona 33). Niewątpliwie ta cecha jest pochodną gęstości szczepienia łańcuchów na powierzchni i nie powinna być rozważana w sposób bezwzględny. Jedną z cech znamienych gęstych szczotek polimerowych ($\sim 0,7$ łańcucha/nm²) jest ich mała ściśliwość, co w wielu przypadkach znacznie ogranicza mobilność warstwy polimerowej.

W opisie metod syntezy szczotek Doktorant zwrócił uwagę, iż w strategii „szczepiania od” na modyfikowaną powierzchnię nanosi się monowarstwę inicjatora (paragraf 2, strona 36). Nie jest to warunek konieczny. Taki sposób syntezy może być prowadzony z grubszych warstw, otrzymanych na przykład z dwu/trójfunkcyjnych silanów naniesionych na powierzchnie cząstek krzemionki.

W dyskusji dotyczącej ATRP zbyt dużym uogólnieniem wydaje mi się stwierdzenie, iż kompleks metalu przejściowego pełni rolę stabilnego rodnika (paragraf 1, strona 44). Należało zaznaczyć, iż to kompleks metalu na wyższym stopniu utlenienia, powstały w skutek przeniesienia atomu chlorowca z formy uśpionej na kompleks katalizatora, jak również generowany na skutek niepożądanych reakcji terminacji łańcuchów.

Dodać należy, iż ostatnie prace dotyczące polimeryzacji ATRP wskazują na możliwość bezpośredniej syntezy poli(kwasu akrylowego) poprzez wykorzystanie mechanizmu eATRP, jak również układów biologicznych w reakcjach prowadzonych w obecności ppm stężeń katalizatora (paragraf 2, strona 49).

Ogólnie ta część pracy napisana jest w sposób czytelny i przejrzysty. Omówione zagadnienia wprowadzają czytelnika w oczywisty sposób w kolejne rozdziały, które odnoszą się do celu i zakresu badań. Świadczy to o dojrzałości naukowej Doktoranta, jego doskonałym przygotowaniu do prowadzenia zaplanowanych eksperymentów.

Zasadniczą częścią rozprawy są kolejne rozdziały. Część doświadczalna została podzielona na trzy odrębne rozdziały. Każdy z nich zawiera krótki wstęp, opis wykonanych eksperymentów, dyskusję wyników oraz podsumowanie. Taki podział wynika z opublikowanych prac, które w rzeczywistości stanowią wyselekcjonowane w niniejszej dysertacji części. Jest on dla mnie zupełnie naturalny, umożliwia w prosty sposób zrozumienie omawianego problemu, jak również daje oczywiste wskazówki co do przyszłych prac badawczych w danym obszarze.

Pierwszy rozdział dotyczy syntezy i charakterystyki przewodzących szczotek z poli(metakrylanu 3-trimetylosilylo-2-propynylu). Zastosowana przez Pana Wolskiego technika polimeryzacji matrycowej umożliwiła otrzymanie stabilnych szczotek na bazie poliacytenu. Wprawdzie takie układy były już wcześniej syntezowane w grupie prof. Zapotocznego, ale nie zbadano jak dotąd zależności pomiędzy strukturą otrzymanych szczotek a stabilnością łańcuchów poliacytenu. Powyższe zagadnienie, podjęte przez mgr Karola Wolskiego, jest niezwykle istotne w kontekście możliwości aplikacyjnych uzyskanych materiałów, jak również problemów związanych z wytwarzaniem uporządkowanych warstw wobec czego w pełni zasługuje na uwagę.

W celu zróżnicowania gęstości szczepienia łańcuchów stosowane podłoża modyfikowano mieszaniną nieaktywnego w polimeryzacji 1-oktadekanotolu z aktywnym fotoiniferterem w różnych stosunkach molowych. Zróżnicowanie zawartości grup aktywnych potwierdzono na podstawie spektroskopii FTIR oraz pomiarów kąta

zwilżania. Powyższa strategia jest szeroko stosowana i opisana w literaturze. Nie jest natomiast oczywistym, iż zróżnicowanie zawartości samego inicjatora pozwoli osiągnąć różne gęstości szczerzenia łańcuchów polimerowych. Jak również to, że uzyskane stopnie polimeryzacji będą we wszystkich przypadkach takie same. Trzeba bowiem pamiętać o wydajności inicjowania, która także będzie definiowała ilość uzyskanych łańcuchów na powierzchni. To zagadnienie zostało pominięte w powyższych rozważaniach. Jest ono niewątpliwie bardzo skomplikowane do analizy w przypadku zsyntezowanych układów. Być może stanie się przedmiotem dalszych badań. Zgadzam się ze stwierdzeniem, iż charakter histogramów przedstawiających rozkład zmierzonych nachyleń krzywych prądowo-napięciowych odzwierciedla ilość szczerzonego na powierzchni polimeru, jak również przyjmując pewne założenia może być w sposób pośredni odniesiony do gęstości łańcuchów. Niezwykle istotna jest dobra stabilność takich układów po domieszkowaniu ich utleniającym jodem.

Kolejne dwa rozdziały zatytułowane odpowiednio „Synteza i charakterystyka przewodzących drabinkowych szczotek polielektrolitowych z poli(2-metyloizopropionianu 5-[2-(trimetylosilylo)etynylo]pirydyn-2-ylu)” oraz „Synteza i charakterystyka przewodzących drabinkowych szczotek z poli(metakrylanu 3-metylotiofenylu)” zostały opublikowane w 2015 roku w czasopismach *Chemical Science* i *Polymer Chemistry*. W moim odczuciu ranga tych czasopism zwalnia mnie z obowiązku odnoszenia się w komentarzach do uzyskanych wyników, co oczywiście nie oznacza, iż nie zapoznałam się z treścią wspomnianych fragmentów rozprawy. Jako, że akapit dotyczący wpływu gęstości szczerzenia łańcuchów na długość koniugacji nie stanowił przedmiotu dyskusji w powyższych pracach wydaje się słuszną uwagę, iż analiza zmian grubości poszczególnych szczotek PMTM otrzymanych za pomocą SI-ATRP na skutek ich selektywnego odszczerzania od powierzchni, powinna zawierać również rachunek błędów.

W ogólnym komentarzu dotyczącym części eksperymentalnej pragnę także zwrócić uwagę na niefortunne moim zdaniem podpisy pod rysunkami typu: „zdjęcie przewodnictwa” czy „zdjęcie adhezji” będące zbyt dużym skrótem myślowym.

Podsumowując, rozprawa napisana jest w sposób czytelny i zrozumiały. Niewątpliwie Doktorant Karol Wolski zrealizował postawione cele, o czym świadczą chociażby opublikowane prace. Sformułowane logiczne wnioski są w pełni poparte przeprowadzonymi doświadczeniami. Generalnie dysertacja napisana jest poprawnym językiem, aczkolwiek Doktorant nie ustrzegł się od drobnych pomyłek, na przykład błędnej nazwy polimeru: „poli(3-sulfapropylo metakrylanu” zamiast „poli(metakrylan 3-sulfopropylowy)” (paragraf 1, strona 29), określenia „własności” zamiast „właściwości” (Tabela 1, strona 41), niefortunnych sformułowań: „...użyty kompleks aktywacyjny najlepiej, gdyby silnie przesuwał...” (paragraf 2, strona 45), czy określeń typowych dla języka potocznego: ”ponownego przywrócenia PA do łask” (Podsumowanie, strona 93).

Większość przytoczonych uchybień nie ma istotnego znaczenia i nie podważa w żaden sposób uzyskanych wyników oraz wartości merytorycznej przedstawionej do recenzji rozprawy. W mojej ocenie Pan mg Karol Wolski wykonał wyjątkowo solidną pracę eksperymentalną, która wymagała od niego dogłębnej wiedzy z zakresu syntezy organicznej, jak również kinetyki reakcji rodnikowych. Udowodnił, iż polimeryzacje rodnikowe z odwracalną dezaktywacją są niezwykle cennym narzędziem w syntezie polimerów przewodzących. Niewątpliwie uzyskane wyniki są cennym materiałem, który umożliwi dalszy rozwój tego obszaru tematycznego.

W swoim dorobku Pan Karol Wolski ma 4 publikacje w prestiżowych czasopismach o dużych wskaźnikach IF, we wszystkich występuje jako pierwszy autor. Kolejne 3 manuskrypty są obecnie na etapie

recenzji. Jest współautorem licznych komunikatów konferencyjnych. Uczestniczył w realizacji 5 projektów naukowych. Jego badania przedstawione w formie posteru zostały wyróżnione na konferencji międzynarodowej, w formie nagrody za najlepszy poster. Jest to imponujący dorobek jak na tak młodego adepta nauki.

Uznaję zatem, 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 Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pana mgr Karola Wolskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy Doktoranta, jak również wartość merytoryczną przedstawionej pracy wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgr Karola Wolskiego.

Janusz Refrowik