



Dr hab. inż. Paweł Chmielarz, prof. PRz

Rzeszów, 13.02.2019 r.

Zakład Chemii Fizycznej

e-mail: p_chmiel@prz.edu.pl

Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Wolskiej

pt. „Synteza α -(difluorometylo)styrenu i badania jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska jest dziełem liczącym 252 strony. Ma ona układ dość typowy dla tego typu opracowań. Złożona jest z siedmiu zasadniczych części: *Wprowadzenia* (1 str.), przeglądu literatury, noszącego nazwę *Część Literaturowa* (34 str.), rozdziału *Motywacja oraz Cele Pracy* (2 str.), najobszerniejszej części o tytule *Omówienie Wyników i Dyskusja* (99 str.), rozdziału *Podsumowanie* (4 str.), rozdziału o nazwie *Część Doświadczalna* (22 str.), oraz rozdziału *Bibliografia*, stanowiącego spis cytowanego piśmiennictwa, liczący blisko 125 pozycji (6 str.). Pracę uzupełniają: lista tabel, rysunków i schematów, wykaz stosowanych skrótów i symboli, zestawienie widm spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (Suplement A), wykaz dorobku naukowego Doktorantki (Suplement B), kopie dwóch publikacji, których wyniki zaprezentowano w rozdziale *Omówienie Wyników i Dyskusja* (Suplement C) oraz polsko- i angielskojęzyczne streszczenie rozprawy. Na uwagę zasługuje będący na dobrym poziomie dorobek naukowy Doktorantki, który składa się z 3 opublikowanych własnych prac oryginalnych, 1 pracy przeglądowej, 2 rozdziałów w monografiach i 1 rozdziale w zagranicznej publikacji monograficznej. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (*5-letni Impact Factor – IF_{5Y}*) czasopism, w których zostały opublikowane prace wynosi 8,8 (według Web of Science), przy czym średnia wartość *IF_{5Y}* monotematycznych publikacji wynosi 2,2. Prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej były cytowane 7 razy





(bez autocytowań) według Web of Science, przy czym indeks Hirscha mgr Joanny Wolskiej wynosi 2 (stan na dzień 13.02.2019). Listę dorobku zamyka spis 16 wystąpień konferencyjnych, w formie 10 komunikatów ustnych i 6 prezentacji posterowych, których współautorem była Doktorantka. Wszystkie te wskaźniki świadczą o dobrym poziomie prezentowanych prac naukowych stanowiących podstawę postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych oraz są potwierdzeniem ważności prowadzonych badań, zarówno pod względem naukowym, jak i praktycznym. Nie ulega wątpliwości, że interesująca z doświadczalnego punktu widzenia tematyka badawcza realizowana przez mgr Joannę Wolską zapewni w przyszłości podwyższenie Jej dotychczasowych wyników bibliograficznych.

Moją ocenę pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Wolskiej zamierzam przedstawić w trzech punktach:

1. Aktualność tematyki badawczej.
2. Zakres pracy i fachowość Doktorantki w doborze i interpretacji metod badawczych.
3. Sposób zredagowania rozprawy.

Ad. 1. Przedstawiona do oceny praca doktorska dotyczy w istocie syntezy α -(difluorometylo)styrenu (DFMST), sprawdzenia jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej (klasycznej i kontrolowanej), opracowania nowych materiałów fluoropolimerowych z jego udziałem, a także badań struktury, możliwości wprowadzania modyfikacji oraz wpływu difluorowanej grupy metylowej na ich właściwości fizykochemiczne. Autorka rozprawy uważa, że opracowane produkty znajdą zastosowanie jako fluoropolimery jonoprzewodzące w produkcji membran do selektywnej wymiany protonów w ogniwach paliwowych.

Wybór metodyki otrzymywania fluorowanego monomeru aromatycznego (DFMST) oraz α,ω -dijodo sfunkcjonalizowanych fluoropolimerów dokonany przez Doktorantkę należy uznać za jak najbardziej aktualny. Od niecałych 25 lat, tj. od czasu, kiedy opracowano metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej





– a precyzyjniej, definiując metody polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP, ang. Reversible-Deactivation Radical Polymerization) – układy, w których tę ideę się wykorzystuje są przedmiotem olbrzymiej liczby publikacji naukowych. Nie jest to wyłącznie kwestia mody, gdyż możliwość sterowania architekturą makrocząsteczek otwiera pole do poszukiwań materiałów polimerowych o unikalnych właściwościach. Co więcej, otrzymane przez Doktorantkę fluoropolimery oferują możliwość ich dalszej modyfikacji w wyniku procesu wprowadzania grup funkcyjnych, których obecność może być wykorzystywana do dalszej polimeryzacji i konstruowania bardziej skomplikowanych i dobrze zdefiniowanych struktur polimerowych z wykorzystaniem wybranych metod RDRP.

W swojej pracy Kandydatka wytypował do badań – obok klasycznej odmiany polimeryzacji rodnikowej – jedną ze sztandarowych odmian RDRP, a mianowicie technikę kontrolowanej polimeryzacji z przeniesieniem atomu jodu (ITP, ang. Iodine Transfer Polymerization). Wybór tej metody jest jak najbardziej słuszny, jednak biorąc pod uwagę pewne odstępstwa od kontrolowanego charakteru polimeryzacji (widoczne na wykresach kinetycznych opisujących analizowane procesy: rys. 60 i 61) oraz stosunkowo szeroki rozrzut mas cząsteczkowych uzyskiwanych homo- i kopolimerów ($\bar{D} = 1,4-1,9$; tabela 23) do rozważań mgr Joanny Wolskiej pozostawiam możliwość przeprowadzenia dodatkowych eksperymentów, z wykorzystaniem najnowszych technik RDRP. Do tego typu rozwiązań niewątpliwie możemy zaliczyć metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP, ang. Atom Transfer Radical Polymerization) wykorzystujące zredukowaną ilość kompleksu katalitycznego. W tym przypadku za cenę wprowadzenia systemu regeneracji aktywatora (miedzi(0), kwasu askorbinowego, hydrazyny) lub też bez jego udziału (prąd elektryczny, ultradźwięki, mikrofałe) możliwe jest istotne ograniczenie stężenia katalitycznego kompleksu miedzi(I), a to wiąże się z brakiem konieczności starannego usuwania katalizatora z wytworzonych materiałów polimerowych. Kolejną, wymaganą podkreślenia zaletą tego typu odmian metody ATRP jest uniknięcie konieczności odpowietrzania układu reakcyjnego, stosowanego zwykle w technice ITP.





Reasumując, uważam, że podjęcie pracy w tak nowatorskiej dziedzinie wiedzy, jaką jest synteza innowacyjnych materiałów fluoropolimerowych z wykorzystaniem polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją, pomimo wskazanych powyżej drobnych sugestii jak najbardziej spełnia kryteria, jakim powinna odpowiadać współczesna praca doktorska.

Ad. 2. Zakres prac badawczych, jakie wykonała Doktorantka i opisała w swojej rozprawie, spełnia zwyczajowe wymagania stawiane wobec kandydatów do stopnia naukowego doktora. Opracowała Ona metodę syntezy sulfonu difluorometylofenylowego jako nukleofilowego odczynnika difluorometylującego, który umożliwił wprowadzenie grupy difluorometylowej do struktury α -(difluorometylo)styrenu. W następnych etapach badań przeprowadziła serię reakcji konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej i kontrolowanej kopolimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu jodu difluorowanego monomeru (DFMST) i styrenu (ST). W pierwszym przypadku, na podstawie uzyskanych wyników Doktorantka stwierdziła, iż fluoropolimery poli(DFMST-co-ST) są zbudowane z oligostyrenowych mikrobloków poprzedzielanych losowo, pojedynczymi merami DFMST. Tymczasem technika ITP umożliwiła Jej otrzymanie ω -jodo oraz α,ω -dijodo sfunkcjonalizowanych kopolimerów (semitelechelicznych oraz telechelicznych). W pracy porównała Ona również efektywność działania dwóch czynników przeniesienia atomu jodu, 1-jodoperfluoroheksanu i 1,6-dijodoperfluoroheksanu, co wykazało, że w tego typu polimeryzacjach bardziej skuteczna jest pochodna zawierająca dwa atomy jodu. Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych (NMR, FTIR, XPS) mgr Wolska potwierdziła strukturę analizowanych związków. Przeprowadziła także badania przebiegu procesu polimeryzacji, by wykazać, że prowadzone przez Nią procesy polimeryzacji przebiegały zgodnie z mechanizmem polimeryzacji kontrolowanej. W tej części pracy wykorzystano analizę wybranych sygnałów widm NMR homo- i kopolimerów śledząc konwersję monomeru w funkcji czasu (ko)polimeryzacji oraz pomiary średnich mas cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej dla próbek polimeru, pobieranych z reaktora przy różnym stopniu przereagowania. W tej części





rozprawy wykazała, moim zdaniem, dużą sprawność w prowadzeniu syntezy polimerów i interpretacji wyników dotyczących ich budowy. Wyniki badań przebiegu polimeryzacji mogą świadczyć o tym, że udało Jej się opanować technikę rodnikowej polimeryzacji kontrolowanej w wersji ITP.

W dalszej części pracy Autorka przeprowadziła reakcje sulfonowania wybranych fluoropolimerów, które skutkowały selektywnym wprowadzeniem grup $-SO_3H$ do zaktywowanych pierścieni aromatycznych niepolarnych polimerów.

Ważnym aspektem prowadzonych prac było scharakteryzowanie właściwości termicznych i powierzchniowych fluoropolimerów. Otrzymane przez siebie związki Kandydatka badała, wykorzystując techniki analizy termicznej (DSC i TGA). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziła, że wprowadzenie nawet niewielkiej ilości merów DFMST do struktury kopolimeru wpływa znacząco na poprawę jego termostabilności. Sporo uwagi Autorka poświęciła badaniu charakteru powierzchni otrzymanych przez siebie kopolimerów, stosując do tego celu analizę dynamicznego kąta zwilżania (DCAM), standardowo wyliczając energię powierzchniową próbek. Analiza ta wykazała, że otrzymała Ona materiały o właściwościach typowo hydrofobowo-lipofilowych.

Z obowiązku recenzenta przedstawiam także uwagę krytyczną, która jest, oczywiście dyskusyjna. Jeżeli przyjąć, że praca miała charakter badań podstawowych i mgr Joanna Wolska podjęła się badania mechanizmu polimeryzacji typu ITP w przygotowanym przez siebie układzie (zakładam, że jest on oryginalny) – wtedy uznałbym, że Autorka nie wykorzystała możliwości bardziej gruntownego zbadania mechanizmu reakcji, wraz z wyznaczeniem pozornych stałych szybkości poszczególnych reakcji składowych i oceny wpływu poszczególnych parametrów na ich przebieg. Ograniczyła się jedynie do potwierdzenia, iż, w zastosowanych w pracy warunkach polimeryzacja ma rzeczywiście charakter kontrolowany, co jest w mojej ocenie w pewnym stopniu dyskusyjne (uwagi zamieściłem w punkcie Ad 1).

Ad 3. Przedstawiona do oceny praca doktorska została zredagowana starannie, znalazłem jedynie bardzo nieliczne uchybienia językowe i interpunkcyjne. Układ pracy, jak już wspomniałem, jest typowy dla rozpraw doktorskich. Moja uwaga





krytyczna dotyczy treści i układu części literaturowej. Autorka koncentruje się wyłącznie na omawianiu metody ITP, pomijając wszystkie inne metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (rozdział 3.1.2.). W rozdziale 3.2. omawiając jedynie główne odmiany RDRP: polimeryzację rodnikową modyfikowaną trwałymi rodnikami nitroksylowymi (NMP, ang. Nitroxide Mediated Radical Polymerization), polimeryzację rodnikową z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT, ang. Reversible Addition-Fragmentation Transfer), projektowanie makromolekularne przez wymianę ksantogenianów (MADIX, ang. Macromolecular Design for Interchange of Xanthate) oraz ATRP. Uważam, że Doktorantka powinna przynajmniej wymienić także inne metody prowadzenia kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, takie jak wspomniane już wcześniej techniki ATRP wykorzystujące zmniejszone stężenie kompleksu katalitycznego, chociażby dla wykazania się dobrym rozeznaniem w tej dość jeszcze hermetycznej dziedzinie wiedzy.

Nieco razi mnie stosowanie określenia teoretyczny, liczbowo średni ciężar cząsteczkowy. Nie jest to przecież wartość pochodząca z jakiejś teorii, ale po prostu wyliczona ze stechiometrii. Użyłbym określenia obliczona liczbowo średnia masa cząsteczkowa, w odróżnieniu od wyznaczonej w bezpośrednim pomiarze, wartości eksperymentalnej, choć w istocie, ta eksperymentalna jest także wartością pochodzącą z obliczeniowej obróbki danych doświadczalnych (terminy masa cząsteczkowa i ciężar cząsteczkowy są w języku polskim równoprawne w stosunku do polimerów, ale Komisja Nomenklaturowa IUPAC zaleca stosowanie terminu masa cząsteczkowa).

Uważam za nieściśle sformułowania:

Str. 48, 58 i 64: jest „(...) małej dyspersyjności (...)”, powinno być „(...) niskiej dyspersyjności (...)”;

Str. 51: jest „(...) konwencjonalnej polimeryzacja rodnikowa (...)”, powinno być „konwencjonalnej polimeryzacji rodnikowej (...)”;

Str. 55: jest „(...) dyspersyjność takich układów była bardzo mała (1,2–1,3)”, powinno być „(...) dyspersyjność takich układów była bardzo niska (1,2–1,3)”;





„Największą wadą RP jest (...) Wraz z końcem polimeryzacji danego monomeru następuje „wygaszenie” makrorodników, (...) (str. 51) – aktywność makrorodników zanika w każdej fazie procesu;

Str. 71: jest „(...) opracowanie atrakcyjnych materiałów fluoropolimerych.”, powinno być „(...) opracowanie atrakcyjnych materiałów fluoropolimerowych.”;

Str. 75: „(...) synteza prowadząca do otrzymania α -(difluorometylo)styrenu była niejednokrotnie najeżona wieloma trudnościami, (...)” (moje podkreślenie) – co Autorka ma na myśli ?

Wszystkie te dostrzeżone przeze mnie drobne błędy i niedopatrzona, a także moje uwagi dyskusyjne nie mają wpływu na moją ocenę całości pracy. Uważam, że spełnia ona wszelkie ustawowe kryteria, jakim powinna odpowiadać praca doktorska w dziedzinie nauk chemicznych. Dlatego, w mojej konkluzji końcowej, formułuję wniosek do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr Joanny Wolskiej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Chmielarz Paweł

Dr hab. inż. Paweł Chmielarz, prof. PRz

