



UNIWERSYTET
O P O L S K I

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów
e-mail: krystyna.czaja@uni.opole.pl

Opole, luty 2019 r.

OPINIA

o rozprawie doktorskiej mgr Joanny WOLSKIEJ
zatytułowanej:

Synteza α -(difluorometylo)styrenu I badanie jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej

Wiadomo, że obecność fluoru w makrocząsteczkach nadaje polimerowi szereg interesujących właściwości, w tym przede wszystkim, niezwyklej odporność termiczną, a także wyjątkową odporność chemiczną oraz wyróżniającą odporność na działanie czynników atmosferycznych (w tym promieniowanie UV). Fluoropolimery charakteryzują się też dobrymi właściwościami mechanicznymi i niską energią powierzchniową, skutkującą obniżoną zwilżalnością i niskim współczynnikiem tarcia. Wymienione cechy sprawiają, że tworzywa te znalazły zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, jako materiały konstrukcyjne, uszczelniające i powłokowe, dielektryki, a także przepony w elektrolizerach przemysłowych, elektrolity w ogniwach paliwowych oraz membrany jonowymienne.

Znane, i stosowane od lat, fluoropolimery to głównie produkty polimeryzacji i kopolimeryzacji alifatycznych fluoroalkenów. Stosunkowo nową i ciekawą grupę tworzyw stanowią fluoropolimery aromatyczne, zawierające w makrocząsteczkach monomeryczne jednostki aromatyczne, których obecność nadaje tworzywu lepsze lub nowe właściwości. Dodatkowo, w przypadku polimerów zawierających jednostki aromatyczne, możliwa jest dalsza modyfikacja struktury wielkocząsteczkowego produktu, na drodze funkcjonalizacji pierścieni aromatycznych, co może nadać tworzywu nowe i pożądane cechy użytkowe. Wiadomo jednak, że fluorowane monomery aromatyczne nie wykazują skłonności do homopolimeryzacji a znanych jest dotąd jedynie kilka przykładów ich kopolimeryzacji z fluoroalkenami. Dodatkowym problemem w przypadku syntezy omawianych polimerów jest brak, dostępnych komercyjnie, fluorowanych monomerów aromatycznych.

W scharakteryzowany wyżej, nowatorski i przyszłościowy nurt badawczy doskonale wpisuje się przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr Joanny Wolskiej, której celem było opracowanie metody syntezy α -(difluorometylo)styrenu oraz zbadanie możliwości jego

wykorzystania do syntezy odpowiedniego, aromatycznego fluoropolimeru wraz z analizą struktury i oceną właściwości fizykochemicznych otrzymanych produktów. Praca ta została wykonana w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. dr. hab. Henryka Koroniaka oraz pod bezpośrednią opieką dr Justyny Walkowiak-Kulikowskiej. Należy także zauważyć, że część wyników uzyskanych w ramach wykonanej pracy stanowiła przedmiot dwóch artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach rejestrowanych w bazie JCR oraz załączonych w całości do ocenianej dysertacji. Pierwsza z tych publikacji obejmuje rezultaty pracy nad opracowaniem ekonomicznej procedury syntezy α -(difluorometylo)styrenu w gramowej skali, zaś druga, dotyczy badań konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej tego związku ze styrenem wraz z charakterystyką właściwości otrzymanych kopolimerów.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska liczy aż 252 strony oraz zawiera 28 tabel, 66 rysunków i 23 schematy a jej układ jest typowy. Po krótkim wprowadzeniu do tematyki pracy (1 strona), następuje część literaturowa (34 strony) a po niej rozdział (2 strony) zatytułowany *Motywacja oraz cele pracy*, na którego końcu Autorka podała w punktach zakres (a nie jak napisano cele) wykonanej pracy. Kolejny, IV rozdział (97 stron), stanowi omówienie uzyskanych wyników i ich dyskusję zakończoną kilkustronicowym podsumowaniem w rozdz. V. Dalej zamieszczona jest część doświadczalna charakteryzująca stosowane w pracy substancje i metody analityczne oraz szczegółowe opisy wykonanych syntez wraz z wynikami analiz, potwierdzającymi strukturę otrzymanych produktów. Następnie znajduje się spis cytowanej literatury, obejmujący 125 pozycji, w znacznym stopniu opublikowanych w obecnym wieku. Całość uzupełniają wykazy tabel, rysunków i schematów oraz stosowanych w pracy skrótów i symboli zamieszczone na początku dysertacji. Z kolei po bibliografii, jako suplementy, Doktorantka umieściła widma ^1H , ^{13}C oraz ^{19}F NMR otrzymanych związków, po nich wykaz dorobku oraz kopie dwóch publikacji stanowiących efekt wykonanych badań. Całość pracy kończy streszczenie dysertacji w języku polskim oraz w języku angielskim.

W części literaturowej, początkowo (na dwóch stronach) przytoczone są nazbyt elementarne informacje o polimerach, ich budowie oraz charakterystyce molekularnej. Następnie Doktorantka omawia stan wiedzy dotyczącej właściwości i modyfikacji oraz kierunków zastosowania fluoropolimerów, w tym ich aromatycznych odmian. Dalej scharakteryzowane są nieliczne dotąd prace odnoszące się do syntezy fluorowanych polimerów α -metylostyrenowych. Zwrócono uwagę, iż monomery tego rodzaju nie ulegają reakcjom homopolimeryzacji, natomiast możliwa jest synteza ich kopolimerów ze styrenem a nawet terpolimerów, głównie ze styrenem oraz innymi alkenylowymi pochodnymi fluorowanych monomerów, zarówno aromatycznych jak i alifatycznych. Ze scharakteryzowanych prac wynika, że fluoropolimery zawierające jednostki α -metylostyrenowe otrzymywane są w warunkach polimeryzacji rodnikowej, zarówno z zastosowaniem techniki konwencjonalnej, jak też kontrolowanej polimeryzacji z użyciem związków jodoorganicznych w charakterze czynników przeniesienia aktywności łańcucha.

Dalej Autorka szczegółowo omawia te dwie techniki koncentrując się na przykładach polimeryzacji fluorowanych monomerów. Ta część dysertacji kończy się ogólną charakterystyką sposobów modyfikacji polimerów, ze szczególnym uwzględnieniem metod sulfonowania.

Część literaturowa pracy dobrze wprowadza czytającego w jej tematykę. Zwraca jednak uwagę brak w niej jakichkolwiek informacji dotyczących znanych metod syntezy fluorowanych aromatycznych monomerów, co stanowi istotną część recenzowanej pracy, warunkującą planowane badania nad otrzymywaniem fluoropolimerów, wskazaną także w tytule dysertacji, wprowadzeniu oraz celach pracy.

Na tle opisanych danych literaturowych Autorka uzasadniła wybór difluoropochodnej styrenu, spośród fluorowanych pochodnych α -metylostyrenowych, jako przedmiot syntezy i dalszego wykorzystania tego związku w charakterze komonomeru w rodnikowej reakcji kopolimeryzacji ze styrenem. Zaplanowała szeroki front badań poczynając od opracowania efektywnej metody syntezy α -metylostyrenu, jego zastosowania w rodnikowej kopolimeryzacji ze styrenem prowadzonej zarówno metodą konwencjonalną, jak i kontrolowaną wraz z następczą modyfikacją otrzymanych fluoropolimerów w reakcji sulfonowania, po charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych produktów polimerowych.

Rozdział poświęcony dyskusji wyników badań własnych Doktorantka podzieliła na dwa główne podrozdziały, gdzie najpierw, na ośmiu stronach, opisała prace nad syntezą monomeru, czyli α -(difluorometylo)styrenu a następnie przedstawiła wyniki zasadniczych badań nad otrzymywaniem, z jego udziałem, fluorowanych polimerów wraz z ich modyfikacją i charakterystyką wybranych właściwości (ponad 80 stron).

O potrzebie opracowania syntezy wybranego fluorowanego monomeru aromatycznego czytający dowiaduje się dopiero z początkowych fragmentów rozdziału dotyczącego tej problematyki. Również dopiero tu, w kilku zdaniach, Autorka komentuje wiedzę odnośnie do możliwości otrzymania i metod syntezy przedmiotowego związku. Wskazuje dość lakonicznie, odsyłając czytelnika w odnośniku literaturowym do własnej pracy przeglądowej, że ugrupowanie difluorometylowe najczęściej wprowadza się w struktury związków organicznych, w wyniku reakcji nukleofilowego difluorometylowania, zwykle z użyciem sulfonu difluorometylofenyloвого. Dążąc do uzyskania fluorowanego monomeru w ilości niezbędnej do dalszych badań polimeryzacji, Doktorantka zajęła się otrzymywaniem tego odczynnika difluorometylującego, początkowo modyfikując warunki jego syntezy zgodnie z opisaną w literaturze trzyetapową procedurą, która jednak okazała się niedostatecznie wydajna. Rozwiązaniem problemu było zastąpienie początkowo stosowanego difluorodibromometanu odpowiednią chloropochodną. Ta zmiana umożliwiła nie tylko skrócenie procedury syntezy sulfonu difluorometylofenyloвого do dwuetapowej, a ponadto reakcja okazała się bardziej wydajną i powtarzalną, także w skali kilkugramowej. Tak otrzymany odczynnik difluorometylujący Doktorantka użyła do syntezy α -(difluorometylo)styrenu, zaś modyfikacja warunków kilkusetapowej procedury syntetycznej

doprowadziła do jej uproszczenia a w konsekwencji otrzymania tego monomeru w pożądanej gramowej skali. Badania w tym zakresie zostały opisane w publikacji załączonej do opiniowanej dysertacji.

Zasadniczą część pracy stanowiły badania nad zastosowaniem otrzymanego α -(difluorometylo)styrenu jako monomeru w syntezie odpowiednich aromatycznych fluoropolimerów w rodnikowej kopolimeryzacji ze styrenem. Badania te Autorska poprzedziła próbami rodnikowej homopolimeryzacji tego monomeru wobec dwóch typowych inicjatorów α,α -azobis(izobutyronitrylu) (AIBN) oraz nadtlenu benzoilu. Mimo zmiany warunków reakcji (udziału inicjatora, czasu i temperatury reakcji) nie uzyskała pożądanego homopolimeru, potwierdzając tym znaną z literatury informację, o braku skłonności fluorowanych monomerów aromatycznych do homopolimeryzacji. Zatem przedmiotem dalszych badań była kopolimeryzacja α -(difluorometylo)styrenu ze styrenem w łańcuchowej reakcji rodnikowej, inicjowanej AIBN i prowadzonej w ciekłym środowisku mieszaniny reakcyjnej, w której rozpuszczalne były także otrzymywane produkty wielkocząsteczkowe (metoda polimeryzacji w masie). Zmieniając, w kolejnych reakcjach, stosunek molowy komonomerów Doktorantka otrzymała siedem nowych fluorowanych kopolimerów aromatycznych różniących się udziałem jednostek α -(difluorometylo)styrenowych (od 10,4 do 48,2 % mol.), które poddała szczegółowej analizie ich mikrostruktury metodami protonowego, węglowego i fluorowego rezonansu magnetycznego. Na tej podstawie określiła skład kopolimerów, średnią liczbę merów fluorowanego komonomeru wbudowanych do makrocząsteczek kopolimerów oraz stopień przereagowania obydwu komonomerów. Kilkoma znanymi metodami wyznaczone zostały także współczynniki reaktywności obydwu komonomerów, a istotne różnice między nimi Autorka wyjaśniała efektami elektronowymi oraz sterycznymi wywołanymi obecnością podstawnika difluorometylowego w stosowanym komonomerze. Przytoczona dyskusja nie budzi zastrzeżeń choć nie wyjaśnia znacznego zmniejszenia masy molowej otrzymywanych kopolimerów ze wzrostem udziału fluorowanego monomeru w środowisku reakcji. Próba w tym zakresie jest krótka informacja na s. 106 o prawdopodobnym udziale reakcji przeniesienia łańcucha w badanym układzie reakcyjnym, przecząca jednak własnemu stwierdzeniu z poprzedniej strony (s. 105) o braku udziału fluorowanego komonomeru w reakcji tego rodzaju.

Otrzymane kopolimery różniące się udziałem merów difluorowanych poddano analizie termicznej w atmosferze azotu stwierdzając niewielki wzrost ich odporności termicznej oraz podwyższenie temperatury zeszklenia w porównaniu z odpowiednimi parametrami dla polistyrenu. Ten korzystny efekt dotyczył przede wszystkim produktów zawierających małą zawartość komonomeru i najwyższy poziom mas molowych. Szkoda, że Doktorantka nie wykonała podobnych analiz w powietrzu, bowiem wtedy, prawdopodobnie, różnice byłyby bardziej znaczące na korzyść kopolimerów a ponadto warunki takie odpowiadają sytuacji w jakiej materiały są powszechnie wykorzystywane. Wykonana dodatkowo analiza gazowych produktów termicznego rozkładu jednego z kopolimerów o najmniejszym udziale fluorowanego meru, z zastosowaniem analizy termograwimetrycznej sprzężonej ze spektroskopią w podczerwieni i spektroskopią mas, potwierdziła typowy przebieg tego

rozkładu obserwowany dla podobnych polimerów. Z kolei, na podstawie oceny zwilżalności oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej wytworzonych fluorowanych polimerów Doktorantka stwierdziła, że wykazują one właściwości hydrofobowo-lipofilowe oraz przedstawiła hipotezę odnośnie do stwierdzonej nieregularnej zmiany kąta zwilżania ze wzrostem udziału merów difluorowodorowych w polimerze.

Scharakteryzowany wyżej zakres pracy, odnoszący się w szczególności do badań konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej α -(difluorometylo)styrenu ze styrenem oraz omawianych właściwości otrzymanych kopolimerów, jest przedmiotem, załączonej do dysertacji pracy, opublikowanej, w minionym roku, w dobrym polimerowym czasopiśmie zagranicznym indeksowanym w bazie JCR, której Doktorantka jest pierwszym autorem.

Uwzględniając możliwość modyfikacji struktury aromatycznych merów wchodzących w skład makrocząsteczek, Doktorantka podjęła dalej prace nad sulfonowaniem dwóch otrzymanych przez siebie kopolimerów. Przeprowadzone reakcje ich sulfonowania siarczanem acetylu, w łagodnych warunkach, wraz z opracowaniem skutecznych metod izolowania wytworzonych produktów z mieszaniny poreakcyjnej, doprowadziły do uzyskania dwóch, nowych sulfonowanych polimerów aromatycznych zawierających fluorowane jednostki monomeryczne. Wyniki ich charakterystyki z zastosowaniem wielu metod instrumentalnych umożliwiły określenie struktury wytworzonych produktów oraz stwierdzenie wyraźnego wzrostu temperatury zeszklenia sulfonowanych kopolimerów w stosunku do ich niemodyfikowanych odpowiedników.

W kolejnym etapie Autorka podjęła badania nad procesem kontrolowanej rodnikowej kopolimeryzacji α -(difluorometylo)styrenu ze styrenem w warunkach odwracalnej terminacji. Inicjując reakcje azobis(izobutyronitrylem), podobnie jak w opisanym wyżej konwencjonalnym procesie, a w charakterze czynnika przeniesienia aktywności łańcucha stosując mono- i dijodek perfluoroheksylowy, Doktorantka otrzymała cztery fluoropolimery zawierające ok. 10 % mol. merów pochodzących od difluorometylostyrenu oraz, dla porównania, dwa polistyreny odpowiednio zakończone podstawnikiem jodkowym z jednej strony lub z dwu końców łańcucha makrocząsteczki. Analiza NMR otrzymanych wielkocząsteczkowych produktów potwierdziła wbudowanie fluorowanej pochodnej styrenu oraz stanowiła podstawę wykonanej szczegółowej analizy mikrostruktury otrzymanych makrocząsteczek. Doktorantka stwierdziła, że zarówno polistyreny jak i kopolimery charakteryzowały się masą molową w zakresie od kilku do kilkunastu tysięcy g/mol oraz wąskim współczynnikiem dyspersyjności, poniżej 2. Co ważne, w rezultacie badań kinetyki reakcji wraz z oceną zmiany masy molowej z jej postępowaniem Doktorantka ustaliła, że w stosowanych warunkach kopolimeryzacji, szczególnie z udziałem diiodku w charakterze czynnika przeniesienia aktywności łańcucha, można w kontrolowany sposób otrzymać kopolimery zawierające mery pochodzące od fluorometylostyrenu. Ponadto badania właściwości termicznych otrzymanych kopolimerów pokazały, że kopolimery otrzymane metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej wykazują nawet lepszą odporność termiczną w porównaniu do odpowiedników uzyskanych metodą konwencjonalną a temperaturę zeszklenia nawet wyższą niż polistyren otrzymany tą samą metodą, zaś typ zastosowanego czynnika przeniesienia łańcucha nie miał wyraźnego wpływu na te wielkości.

Cała praca jest napisana czytelnie oraz jest bardzo starannie opracowana pod względem edytorskim. Autorka wykazała się przy tym zdolnością oceny wielostronnych wyników. Stwierdzam ponadto, że postawione w ocenianej dysertacji cele zostały osiągnięte a zastosowane w pracy procedury, metody oraz techniki badawcze, uważam za trafne i uzasadnione. Za najważniejsze osiągnięcia ocenianej pracy uważam otrzymanie, po raz pierwszy, szeregu kopolimerów styrenu z α -(difluorometylo)styrenem, różniących się udziałem fluorowanych jednostek monomerycznych oraz wybranych ich sulfonowych pochodnych wraz z pełną charakterystyką mikrostruktury otrzymanych materiałów polimerowych. Istotne jest także stwierdzenie możliwości otrzymania takich produktów, nie tylko metodą konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej, ale też w sposób kontrolowany z degeneracyjnym przeniesieniem aktywności łańcucha wraz z porównaniem struktury i właściwości odpowiednich kopolimerów otrzymanych tymi dwiema metodami.

Mam przy tym następujące pytania do Doktorantki:

- Co sądzi Autorka odnośnie do przyczyny stwierdzonego wyraźnego obniżania się masy molowej otrzymywanych produktów ze wzrostem udziału fluorowanego komonomera w środowisku reakcji, nawet w sytuacji dobrej wydajności kopolimeryzacji o czym wspomniała na s. 107.
- Jaka może być przyczyna wzrostu etapów termicznego rozkładu kopolimerów wraz ze zwiększaniem się udziału fluorowanych jednostek monomerycznych?

Trzeba też zauważyć, że żadna, nawet bardzo dobra praca naukowa nie jest wolna od drobnych błędów. Zatem, niezależnie od mojej dobrej oceny wartości naukowej opiniowanej dysertacji, z obowiązku recenzenta, przytaczam niżej zauważone przeze mnie usterki.

- Autorka w swej pracy dyskutuje (s. 105) o przyczynach spowolnienia badanej konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej, choć żadnych wyników odnośnie do kinetyki tej reakcji nie przytoczyła w pracy. Wszystkie próby konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej były prowadzone przez 20 minut.
- Szczegółowe dane eksperymentalne są podane w części badawczej, ale brak choćby ogólnych informacji w tym zakresie przy prezentacji i omawianiu wyników (np. w atmosferze jakiego gazu były prowadzone badania stabilności polimerów) co zmusza czytającego do częstego wertowania stron dysertacji w poszukiwaniu odpowiednich danych. Bywa też, że nawet w części doświadczalnej brakuje niektórych szczegółowych informacji np. dotyczących sposobu wyznaczenia składu otrzymanych kopolimerów, co można było dopiero znaleźć z załączonej publikacji.
- Autorka posiada znacznie większą biegłość w opisie metod syntezy i charakterystyki związków organicznych niż w terminologii stosowanej w chemii polimerów. W celu uniknięcia w przyszłości takich potknięć niektóre z nich podaję poniżej:
 - W pracy, zamiennie w stosunku do polimerów, używane są pojęcia: masa molowa oraz ciężar cząsteczkowy. Wiadomo, że obydwie te wielkości są liczbowo równe, jednak masa molowa jest wielkością wymiarową [g/mol] a ciężar cząsteczkowy bezwymiarową. Tymczasem Autorka omawia ciężar cząsteczkowy na s. 98, 144 czy 162 oraz podaje w tytułach tabel 14 i 23, zaś oznaczenie osi na rysunku 25 oraz dane

wielkości M w przytoczonych tabelach posiadają wymiar [g/mol] odnoszący się do masy molowej.

- W przypadku oceny wyników analizy rozkładu termicznego kopolimerów zamiast stopnie (s.107), lepiej byłoby pisać etapy rozkładu jak np. na s.108.
- Stosowany zwrot „uwikłanie” w sieci polimerowej np. rozpuszczalnika (s.109), tlenu czy pary wodnej (s. 115) proponuję w przyszłości zastąpić częściej używanym zwrotem „penetracja”.
- W pracy używane są zapożyczenia z anglojęzycznej literatury, np. alternacja (s.98), czy oznaczenia mol %, zamiast % mol., czy wt %, zamiast % wag.

Podsumowując, praca mgr Joanny Wolskiej została zaplanowana, zrealizowana i zredagowana w sposób profesjonalny a przytoczone wyżej usterki nie mają wpływu na jej wartość naukową. Doktorantka w swojej dysertacji dokonała solidnej analizy aktualnego stanu wiedzy w zakresie badanej tematyki. Co ważniejsze, wyniki swoich badań dotyczące syntezy nowych kopolimerów styrenu z α -(difluorometylo)styrenem wraz z ich charakterystyką, szczególnie właściwości termicznych, oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski stanowią istotny wkład do wiedzy dotyczącej fluorowanych polimerów aromatycznych. Ponadto, o wadze i znaczeniu osiągniętych wyników może świadczyć fakt, że zostały one już w znacznym stopniu opisane w dwóch pracach opublikowanych w czasopismach naukowych indeksowanych w bazie JCR. Ponadto doktorantka w zamieszczonym w dysertacji dorobku wykazała jeszcze współautorstwo dwóch publikacji w takich czasopismach, dwóch rozdziałów w monografiach, jednego w książce wydanej zagranicą, 10 komunikatów ustnych i sześciu posterów przedstawionych podczas konferencji naukowych.

Na zakończenie stwierdzam, że moja ocena pracy doktorskiej mgr Joanny Wolskiej pt: *Synteza α -(difluorometylo)styrenu I badanie jego reaktywności w warunkach polimeryzacji rodnikowej* jest pozytywna a **rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** zgodnie z warunkami określonymi w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz **zwracam się z wnioskiem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

