

Bydgoszcz, 19.05.2017

dr hab. Andrzej Wrzyszczyński, prof. nadzw. UTP

Uniwersytet Technologiczno Przyrodniczy

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

85-326 Bydgoszcz, ul. Seminaryjna 3

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Korneli Kadac

pt.: Synteza i właściwości materiałów ze szkieletem politiofenowym przewodzących na drodze mechanizmu dualnego

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr. hab. Jacka Nowaczyka i dotyczy syntezy i badania właściwości materiałów polimerowych przewodzących na drodze mechanizmu dualnego. Jako przedmiot badań Doktorantka wybrała polimery ze szkieletem politiofenowym.

Rozprawa liczy 179 stron 257 pozycji literaturowych i jest napisana w klasyczny sposób charakterystyczny dla eksperymentalnych rozpraw doktorskich – wstęp, przegląd literaturowy, cel pracy, część doświadczalna, wyniki pomiarów oraz podsumowanie i wnioski.

We wstępie pani mgr Kornelia Kadac wprowadza czytelnika w tematykę polimerów przewodzących, informuje kiedy rozpoczęło się zainteresowanie przewodzeniem prądu elektrycznego przez związki wielkocząsteczkowe, pokazuje, jak w czasie wzrastał rozwój tej dziedziny i jakie wzbudzał zainteresowanie wśród uczonych. Przedstawia również charakterystykę związków używanych do otrzymania polimerów przewodzących, wylicza metody otrzymywania tych polimerów oraz podkreśla ich ogromne znaczenie w życiu codziennym człowieka. Z przedstawionych informacji czytelnik może wyrobić sobie pogląd, co do celowości i ważności badań nad polimerami przewodzącymi.

W części teoretycznej rozprawy Doktorantka podała niezbędne informacje związane z tematyką badań. W pierwszym podrozdziale wprowadza nas szczegółowo w tematykę

polimerów przewodzących, omawia ich budowę, właściwości, otrzymywanie oraz zastosowanie. W podrozdziale następnym zwraca uwagę na politiofen, a więc polimer będący przedmiotem rozprawy doktorskiej. Następne podrozdziały dotyczą skoniugowanych polielektrolitów oraz emulsyjnej polimeryzacji. Przegląd literaturowy jest bardzo obszerny, obejmuje 219 pozycji. Są to pozycje związane z początkiem badań polimerów przewodzących i takie, które obejmują badania najnowsze. Przegląd ten obejmuje również schematy i wykresy. Na stronie 42, rys. II. 15 Doktorantka podaje, że najpowszechniej stosowanymi inicjatorami emulsyjnej polimeryzacji rodnikowej są rozpuszczalne w wodzie nadsiarczany, które rozkładają się w wodzie na dwa anionorodniki siarczanowe, inicjujące polimeryzację. Jest to informacja nieprecyzyjna, ponieważ anionorodniki siarczanowe(VI) reagują również z wodą tworząc anion wodorosiarczanowy(VI) i rodnik hydroksylowy. Zarówno rodniki hydroksylowe, jak i anionorodniki siarczanowe(VI) inicjują polimeryzację rodnikową. Dalej na tej samej stronie Doktorantka podaje, że rodniki potrzebne do zainicjowania emulsyjnej polimeryzacji rodnikowej mogą być wytwarzane poprzez ultradźwięki lub napromienianie promieniowaniem γ ^{60}Co . Należało też wspomnieć o fotoinicjatorach, które tworzą rodniki poprzez fotodysocjację wiązania albo w wyniku przeniesienia elektronu. Wymagają one źródeł promieniowania z bliskiego nadfioletu lub zakresu widzialnego, a więc mniej energetycznego i bezpieczniejszego w użyciu niż promieniowanie γ . Pomimo tych uwag stwierdzam, że część literaturowa napisana jest w sposób jasny, przejrzysty i wyczerpuje zagadnienia związane z tematyką rozprawy doktorskiej.

Po części literaturowej Autorka dysertacji sformułowała cel pracy, którym było otrzymanie metodą polimeryzacji emulsyjnej materiałów polimerowych na bazie tiofenu, zarówno homopolimerów jak i kopolimerów oraz zbadanie ich właściwości. W dalszej części przedstawia kolejno w jaki sposób zamierza ten cel realizować.

Część doświadczalną pracy rozpoczyna omówienie stosowanych materiałów, a następnie opis metodyki badawczej, syntezy politiofenu, opis różnych metod i parametrów, które miały wpływ na wydajność reakcji jego otrzymywania. Rezultaty zostały umieszczone w tabelach.

Do otrzymania politiofenu użyto emulsyjnej polimeryzacji rodnikowej, należy jednak pamiętać, że emulsyjna polimeryzacja oprócz wielu pozytywnych cech ma między innymi tę wadę, że trudno jest oczyścić polimer od reszt emulgatora, co obniża jego właściwości, np. dielektryczne. W dalszych podrozdziałach Doktorantka opisuje syntezę pozostałych związków potrzebnych do otrzymania produktów finalnych oraz poświęca dużo miejsca metodyce badań i stosowanej aparaturze.

W celu potwierdzenia uzyskanego materiału badawczego, Doktorantka zastosowała szereg metod badawczych, takich jak spektroskopia NMR, spektroskopia IR i UV-Vis, spektroskopia mas, dyfraktometria rentgenowska XRD, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, mikroskopia sił atomowych AFM, spektrometria rentgenowska EDX, analiza termogravimetryczna TGA, różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, woltamperometria cykliczna CV. Imponujące!

W dalszej części ma miejsce omówienie wyników badań i dyskusja, którą rozpoczyna charakterystyka procesu emulsyjnej polimeryzacji tiofenu. Do badań właściwości polimeru użyto związku, który charakteryzował się najwyższą wydajnością otrzymywania. Nie bardzo rozumiem dlaczego wydajność polimeryzacji tiofenu jest taka sama w przypadku próby 3 i 7, Tab. IV. 1 pomimo pięciokrotnie większego stężenia inicjatora w próbie 7 aniżeli w próbie 3.

Badania właściwości elektrycznych i elektrochemicznych politiofenu wykazały, że w zależności od sposobu otrzymywania dostaje się polimery o zróżnicowanych wartościach przewodnictwa elektrycznego. Z kolei domieszkowanie badanego polimeru chlorkiem żelaza (III) i parami jodu zwiększało znacząco przewodnictwo, przy czym w przypadku par jodu wzrost ten był bardziej znaczący.

Ostatnia część dyskusji wyników dotyczy badania pochodnych politiofenu z podstawnikami jonoforowymi. Obejmuje ona homopolimery i kopolimery na bazie kwasu 4-(tiofeno-3-ylometoksy)butano-1-sulfonowego, TMBSA. Materiał polimerowy na bazie TMBSA w zależności od warunków eksperymentu wykazywał przewodnictwo elektronowe i jonowe jednak to pierwsze było przewodnictwem dominującym. Homopolimery wykazywały we wszystkich przypadkach większe przewodnictwo elektryczne aniżeli kopolimery i było ono większe aniżeli przewodnictwo politiofenu, natomiast domieszkowanie parami jodu i FeCl_3 wywierało większy wpływ na przewodnictwo politiofenu niż na PTMBSA.

Właściwości termiczne polimerów na bazie TMBSA są podobne do właściwości innych polimerów na bazie tiofenu.

Pracę kończy podsumowanie i wnioski.

Nie mam istotnych zastrzeżeń merytorycznych, natomiast mam kilka pytań i uwag związanych z przedstawionymi wynikami badań.

- Str. 95 Autorka wysuwa wniosek, że nieusunięty surfaktant DBSA stanowi spośród stosowanych środków powierzchniowo czynnych najlepszy rodzaj plastyfikującej

domieszki politiofenu. Aby to stwierdzenie było zasadne należy być pewnym, że ilość surfaktantów pozostałych w polimerze była jednakowa.

- W jaki sposób wyznaczono wydajność reakcji polimeryzacji?
- Wyznaczone przez Doktorantkę wagowo średnie ciężary polimerów i kopolimerów metodą MALDI-ToF wynosiły ponad 20 000 Da. Czy znaczy to, że wartości te były w przybliżeniu jednakowe dla wszystkich polimerów? Należy pamiętać, że ruchliwość nośników ładunku i inne właściwości zależą od masy polimeru.
- Należało pokazać przykładowo widmo masowe w celu orientacyjnej oceny rozrzutu ciężarów cząsteczkowych badanych polimerów.

Jeżeli chodzi o sposób przedstawienia wyników, to stwierdzam, że rozprawa została napisana poprawnym językiem znalazłem znikomą ilość błędów gramatycznych, które nie umniejszają tej oceny. Rysunki i wykresy zostały przygotowane starannie chociaż w niektórych przypadkach znalazłem braki w podpisach pod nimi. I tak:

- Rys. IV. 4 brakuje informacji czego dotyczy przewodnictwo.
- Tab. IV. 1,2,3,4... nie podano stężenia monomeru.
- W Tab. IV. 1 podano wpływ stężenia inicjatora, surfaktantu i czasu polimeryzacji na wydajność tego procesu. Z kolei w pozycjach 1, 2 i 3 zmieniano wszystkie parametry. Przejrzyściej byłoby podać wpływ stężenia reagentów przy jednakowym czasie reakcji, a następnie przy jednakowym stężeniu reagentów zbadać jak się zmienia wydajność reakcji w czasie.
- W podpisie Rys. IV. 43, pasmo absorpcyjne przy długości fali 366 nm przypisano PTMBSA domieszkowanego jodem, natomiast w tekście PTMBSA domieszkowanego FeCl_3 ?
- Nie należy używać nazwy wodorosiarczyn lecz wodorosiarczan z podaniem stopnia utlenienia siarki, to samo dotyczy anionorodników siarczanowych.

OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- Adaptację emulsyjnej polimeryzacji rodnikowej w celu otrzymania polimerów przewodzących prąd elektryczny

- Odpowiedni dobór inicjatora i emulgatora
- Otrzymanie polimeru łączącego przewodnictwo jonowe z elektronowym
- Otrzymanie materiałów poprzez 2-5 utleniające sprzężanie pierścieni tiofenu w środowisku kwaśnym
- Możliwość dalszej modyfikacji otrzymanych polimerów
- Aplikacyjny charakter otrzymanych polimerów

Pragnę podkreślić, że rozprawa doktorska pani mgr Korneli Kadac napisana jest zgodnie z wymogami prac naukowych. Cele badawcze zostały przez Doktorantkę zrealizowane, wymienione przeze mnie wątpliwości i uwagi nie obniżają wartości pracy. Pani mgr Kornelia Kadac jest współautorką pięciu doniesień literaturowych w czasopismach z listy A MNiSW, pięciu z listy B, jednej monografii oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Doktorantka przedstawiła swoje wyniki badań na wielu konferencjach naukowych.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pani mgr Korneli Kadac spełnia wymogi o stopniach i tytule naukowym, Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), stanowi oryginalne rozwiązanie naukowe, potwierdza wiedzę teoretyczną Doktorantki i umiejętność prowadzenia badań naukowych.

Zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr Korneli Kadac do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Wyrzyki