

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska

Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr Karoliny Fila pt. „Synteza, struktura i polimeryzacja nowych metakrylowych estrów tiolowych pochodnych naftalenu”

Rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Fila pt. „Synteza, struktura i polimeryzacja nowych metakrylowych estrów tiolowych pochodnych naftalenu” została wykonana w Katedrze Chemii Polimerów Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem Pani dr hab. Beaty Podkościelnej, prof. uczelni. Recenzowana rozprawa trafnie wpisuje się w wieloletni, konsekwentnie realizowany na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej program badawczy - szkołę naukową w zakresie polimerów zawierających siarkę. Praca jest obszerna, liczy 228 stron, i obejmuje wprowadzenie, część literaturową, cel i zakres pracy, metodykę badań, opis syntezy metakrylowych tioestrów pochodnych naftalenu, wyniki badań, wnioski, literaturę (obejmującą aż 449 pozycji piśmienniczych), spis dorobku naukowego Autorki pracy oraz streszczenia w j. polskim i j. angielskim.

Celem pracy było otrzymanie liniowych i usieciowanych politioestrów, określenie ich budowy chemicznej oraz przeprowadzenie modyfikacji post-polimeryzacyjnej na drodze dynamicznej wymiany tiol-tioester dla wybranych polimerów. Zakres rozprawy obejmował opracowanie sposobu syntezy czterech aromatycznych tioli pochodnych naftalenu - 2-naftalenotiolu (2-NAF-SH), naftaleno-2-ylo-metanotiolu (2-NAF-CH₂-SH), 1,5-naftalenoditiolu (1,5-NAF-SH) oraz mieszaniny naftaleno-1,4-di(ylo-metanotiolu) i naftaleno-1,5-di(ylo-metanotiolu) (1,4(1,5)-NAF-CH₂-SH), scharakteryzowanie struktury otrzymanych tioli metodami ATR/FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR i analizy elementarnej, synteza nowych metakrylowych tioestrów, a następnie otrzymanie liniowych i usieciowanych kopolimerów poprzez kopolimeryzację tychże tioestrów z styrenem lub metakrylanem metylu oraz ich scharakteryzowanie, w tym

wyznaczenie stopnia konwersji wiązań podwójnych, mas cząsteczkowych, określenie właściwości termicznych, transmitancji, stopnia spęcznienia, jak również zastosowanie zsyntezowanych kopolimerów liniowych w reakcji dynamicznej wymiany tiol-tioester z merkaptoetanołem i tiofenolem, określenie struktury i wybranych właściwości otrzymanych związków oraz wstępne badania procesu depolimeryzacji usieciowanych kopolimerów poprzez wymianę tiol-tioester i ponowne sieciowanie typu tiol-en.

Cel i zakres pracy wpisują się w dynamicznie rozwijający się nurt chemii i technologii polimerów zawierających atomy siarki, których obecność może korzystnie wpływać na szereg właściwości, takich jak stabilność termiczna, adhezja lub biokompatybilność. Wśród związków siarko-organicznycy ważne miejsce zajmują polimery zawierające ważne biologicznie grupy tioestrowe, charakteryzujące się szerokim spektrum interesujących właściwości. Koncepcja obejmująca pozyskanie nowej wiedzy w zakresie metakrylowych estrów tiolowych pochodnych naftalenu jest zatem słuszna i podjęcie tej tematyki badawczej należy uznać za w pełni uzasadnione.

W części literaturowej rozprawy Autorka przedstawiła ogólną charakterystykę tioli, typy tioli i ich charakterystyczne reakcje, metody syntezy tioli, ich zastosowanie oraz polimery zawierające ugrupowanie tioestrowe. Lektura tego ostatniego rozdziału wskazuje na rosnące zainteresowanie tego rodzaju polimerami, przejawiające się opracowaniem sposobów wprowadzania tioli w stanie zabezpieczonym w strukturę polimeru, metod polimeryzacji monomerów z bocznymi grupami tioestrowymi (obejmujących również metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej) oraz procesu tiol-enowego. Opisane w literaturze przedmiotu prace dotyczące polimeryzacji monomerów akrylowych, winylowych i cyklicznych zawierających ugrupowania tioestrowe świadczą, że wprowadzenie w sposób kontrolowany w strukturę makrocząsteczki tioestrów wymaga opracowania właściwej strategii syntezy, która może doprowadzić do otrzymania nowych polimerów siarko-organicznycy o interesujących i często unikalnych właściwościach. Część literaturowa pracy została przygotowana w sposób staranny i czytelny; na podkreślenie zasługuje odniesienie się w opisie dotychczas uzyskanych wyników do ponad 350 pozycji literaturowych.

Część eksperymentalna recenzowanej rozprawy doktorskiej obejmuje przedstawienie metodyki badań, opis syntezy metakrylowych tioestrów pochodnych naftalenu oraz wyniki badań. W części dotyczącej metodyki badawczej zestawiono stosowane odczynniki oraz opisano metody analityczne, techniki instrumentalne i aparaturę badawczą. Dla każdej metody, takiej jak IR, TG, DSC i pomiary twardości, przedstawiono jej zwięzły opis oraz zdjęcie odp. aparatu, co w odniesieniu do powszechnie stosowanych technik nie jest konieczne. W rozdziale 8 pt. „Synteza metakrylowych tioestrów pochodnych naftalenu” mgr Karolina Fila opisała sposób otrzymywania tytułowych związków, przykładowo obejmujący dla 2-metylopropenotianu S-naftalen-2-ylu (2-NAF-S-Met) (i) sulfonowanie naftalenu, (ii) otrzymywanie chlorku kwasu naftaleno-2-sulfonowego, (iii) jego redukcję i (iv) modyfikację naftaleno-2-tiolu. Produkty pośrednie i produkt końcowy zidentyfikowano na podstawie wyników analizy elementarnej i spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR. Opis syntezy jest klarowny i pełny, w pełni umożliwiając powtórzenie eksperymentów związanych z syntezą metakrylowych tioestrów pochodnych naftalenu.

W rozdziale „Wyniki badań” przedstawiono i prawidłowo zinterpretowano wyniki analizy spektroskopowej otrzymanych tioli i ich pochodnych tioestrowych, uzyskanej przy zastosowaniu metod ATR/FTIR oraz ^1H i ^{13}C NMR. Następnie opisano sposób kopolimeryzacji rodnikowej otrzymanych tiometakrylanów z metakrylanem metylu i styrenem, stosując jako inicjator AIBN. Strukturę chemiczną zsyntezowanych kopolimerów weryfikowano metodą IR, potwierdzając obecność pasm absorpcji pochodzących od drgań grupy karbonylowej tioestru, ugrupowań COS i CS. Pomiary stopnia przereagowania wiązań podwójnych wykazały wysoki stopień konwersji.

Dużą uwagę Autorka poświęciła badaniom właściwości termicznych otrzymanych kopolimerów, w tym określeniu temperatury zeszklenia stosując metodę DSC. Stwierdziła, że modyfikacja makrołańcucha poprzez wbudowanie monopodstawionego monomeru tioestrowego skutkuje obniżeniem wartości T_g , natomiast użycie monomeru dipodstawionego powoduje podwyższenie wartości temperatury zeszklenia. Mgr Fila prawidłowo interpretuje zaobserwowane zmiany T_g w kategoriach uelastycznienia lub usztywnienia makrołańcuchów poprzez wprowadzenie w ich strukturę monomerów tioestrowych.

Wyniki badań termogravimetrycznych w atmosferze beztlenowej kopolimerów metakrylanu metylu lub styrenu z monomerami tioestrowymi wskazują na podwyższenie maksymalnej temperatury rozkładu dla układów z MMA, natomiast dla

kopolimerów ze styrenem zaobserwowano przeciwny trend, skorelowany z zawartością tioestru. Ogólnie, analizowane kopolimery charakteryzowały się stabilnością termiczną powyżej 200°C, co klasyfikuje je jako materiały polimerowe średnioodporne termicznie. W ew. planowanych przyszłych pracach badawczych warto byłoby określić przebieg degradacji termicznej otrzymanych kopolimerów w atmosferze utleniającej oraz określić lotne produkty rozkładu, np. metodą sprzężoną TG-IR-MS, co mogłoby być bardzo przydatne do określenia mechanizmu rozkładu termicznego i wnioskowania na temat ewentualnych sposobów stabilizowania. W tym miejscu pragnę poprosić Autorkę pracy, aby na podstawie już uzyskanych wyników badań termogravimetrycznych oraz wiedzy na temat energii dysocjacji poszczególnych wiązań chemicznych przedstawiła postulowany (uproszczony) mechanizm degradacji termicznej otrzymanych kopolimerów.

Na właściwości termiczne badanych kopolimerów wywiera również wpływ ich różny ciężar cząsteczkowy. Wyniki analizy GPC ukazały, że wprowadzenie tioestrów zmniejsza wartości średnich mas cząsteczkowych dla kopolimerów styrenowych, natomiast zwiększa dla kopolimerów metakrylanowych, co, jak słusznie zauważa Autorka, może wpływać na wartości temperatury zeszklenia.

Wprowadzenie pochodnych tioestrowych skutkuje obniżeniem twardości otrzymanych kopolimerów, spowodowanym zwiększeniem elastyczności makrołańcucha przez wbudowanie atomów siarki. Ten efekt uelastycznienia uwidaczniał się, jak wskazano uprzednio, zróżnicowaniem wartości temperatury zeszklenia. Zwracam się z zapytaniem, czy wyniki analizy mikrostruktury, np. metodą SEM - jeżeli są dostępne - można powiązać z wynikami badań twardości otrzymanych kopolimerów metakrylanu metylu lub styrenu z monomerami tioestrowymi?

Obecność ugrupowań tioestrowych zmienia również przezroczystość wytworzonych materiałów – dla większości z nich następuje jej pogorszenie, natomiast dla dwóch rodzajów tioestrów (zawartość 0.5%) zaobserwowano poprawę. Wartości transmitancji wskazują, że liniowe politioestry metakrylowe można będzie wykorzystywać jako dodatki do materiałów optycznych.

Bardzo interesującym wątkiem pracy było przeprowadzenie reakcji wymiany tiol-tioester na wybranych liniowych kopolimerach styrenowych i metakrylowych, której zajście potwierdzono metodą IR oraz – w odniesieniu do mas cząsteczkowych – metodą GPC. Wymiana podstawników doprowadziła do polepszenia stabilności

termicznej; ogólnie, ta technika modyfikacji post-polimeryzacyjnej umożliwia otrzymywanie nowych materiałów o interesujących właściwościach w relatywnie nieskomplikowany sposób.

Mgr Karolina Fila modyfikowała również wybrane usieciowane polioestry poprzez reakcję wymiany tiol-tioester z 4,4'-tiobis(benzenotiolem). W strukturach usieciowanych po procesie depolimeryzacji występowały wolne grupy tiolowe, umożliwiające przeprowadzenie reakcji typu tiol-en z metakrylanem 2-hydroksyetylu i wytworzenie produktów o innej charakterystyce aniżeli wyjściowe materiały.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana starannie w swej warstwie edycyjnej; lekturę tekstu ułatwiają prawidłowo zestawione schematy i rysunki. Z obowiązku recenzenta wskazuję pewne błędy i nieścisłości (z których część może mieć charakter dyskusyjny) zauważone podczas czytania pracy:

- Wykaz skrótów – DTG – analiza termogravimetryczna różnicowa: powinno być „różniczkowa” (j. ang. „Differential”), ew. pierwsza pochodna krzywej TG,
- j.w. – stopień polidispersyjności. Zgodnie z zaleceniami IUPAC [Pure Appl.Chem., Vol. 81, No. 2, pp. 351–353, 2009, DISPERSITY IN POLYMER SCIENCE (IUPAC Recommendations 2009)] należy używać pojęcia „Stopień dyspersyjności”,
- str. 10: „do grupy atrakcyjnych związków...”,
- str. 11: „przekształcanie (recykling)...” – nie są to pojęcia tożsame,
- str. 13: „grupa tiolowa ma najwyższą wagność”?
- str. 18: – „przez gotowanie izopropylanu indu(III) ...”,
- str. 35: „Począwszy od połowy lat 80. do końca lat osiemdziesiątych XX wieku, aż do dziś...”,
- str. 54: „Nowa, syntetyczna metoda tworzenia (...) została niedawno doniesiona...”,
- str. 56, 57: podając właściwości i odnosząc się do żywic dostępnych handlowo (Ambersep GT74, Duolite GT73, etc.) warto byłoby podać informację nt. ich budowy – poproszę o przedstawienie tej informacji podczas obrony pracy doktorskiej,
- Str. 63: „Liczne badania opracowały reaktywność tioestrów...”,
- Str. 64: „może być bezpośrednio podłączony...”,
- Str. 69: podsumowanie części literaturowej ułatwiłoby czytelnikowi zrozumienie celu pracy,
- Str. 97: „potwierdzono”, „obserwujemy” – wybór jednego stylu,
- Rys. 82-85: „Widma”,

- Rys. 146, 148: na osi OY powinna być „Masa / %”,
- Str. 196, [161]: jest „B.M. James, S.J. Michael, H.V. James, R.W. Ronald”, powinno być „J.M. Balkovec, M.J. Szymonifka, J.V. Heck, R.W. Ratcliffe”,

Wymienione nieścisłości nie wpływają w zasadniczy sposób na pozytywną ocenę pracy i jej starannej edycji, natomiast ich wskazanie może być korzystne przy ew. przygotowywaniu dalszych publikacji naukowych związanych z tematyką rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że autorka rozprawy otrzymała, określiła strukturę i przeprowadziła polimeryzację nowych metakrylowych estrów tiolowych pochodnych naftalenu. Uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej mogą być wykorzystane do otrzymywania nowych polimerów siarko-organicznycych o korzystnych właściwościach użytkowych. Recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie otrzymywania i charakteryzowania właściwości kopolimerów tioestrowych i spełnia wszelkie wymagania ustawowe. Niniejszym wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Karoliny Fila do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.



Kraków, 6.10.2020r.