

Gliwice, 17.01.2022 r.

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Bujak

pt.: *Badania wybranych właściwości polimerów z pierścieniami imidowymi modyfikowanych azochromoforami*

Praca wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Promotor pomocniczy: dr Jolanta Konieczkowska

W obecnych czasach fascynuje nas sztuczna inteligencja, która opiera się na technologiach umożliwiających konstruowanie maszyn potrafiących wykonywać złożone czynności, m.in. podejmować decyzje i naśladować zachowania człowieka. Inteligencja jest także przypisywana niektórym materiałom, których funkcjonalność mogą zmieniać określone czynniki obecne w otoczeniu, np. temperatura, pole elektryczne, światło. Do tych materiałów należą także polimery czyli związki wysokocząsteczkowe, które od lat są podstawą tworzyw sztucznych. Początkowo ich rozwój polegał na zwiększaniu skali produkcji oraz zastosowaniach w budownictwie i jako opakowania, jednak po latach dostrzeżono ich potencjał jako materiały wysokospecjalistyczne, a niektórym z nich nadano cechy ludzkie, takie jak czułość i wrażliwość, np. polimery termowrażliwe. Obecna klasyfikacja polimerów inteligentnych rozróżnia szeroki zakres zdolności, np. samoorganizowanie, świecenie, zapamiętywanie kształtu, poruszania się i wiele innych.

Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr Karolinę Bujak wpisują się w aktualne trendy z zakresu polimerów fotoaktywnych, które pod wpływem światła zmieniają właściwości spektroskopowe ze względu na efekt izomeryzacji *trans-cis*, a jednocześnie wykazują zdolność przekształcania energii fotonu w energię mechaniczną próbki dając efekt fotomechaniczny. W tym celu Doktorantka otrzymała azopoliimidy, czyli polimery zawierające aromatyczne pierścienie imidowe, które dodatkowo są funkcjonalizowane grupami azowymi poprzez wiązania kowalencyjne lub tworząc układy gość-gospodarz. Specyfika strukturalna takich łańcuchów polimerowych wiąże się ze stabilnością w wysokich temperaturach, jak również umożliwia fotoindukowaną anizotropię optyczną. W takim też kierunku zostały zaplanowane badania, które obok podstawowej charakterystyki fizykochemicznej i termomechanicznej poliimidów, zarówno tych zsyntezowanych przez Doktorantkę, jak i gotowych produktów, obejmowały testowanie ich w formie azopoliimidowych warstw, membran, czy też siatek powierzchniowych mając na uwadze przyszłe zastosowania foniczne i optoelektroniczne.

Rozprawa ma układ standardowy, obejmuje 227 stron, na które składają się: *Zestawienie oznaczeń i skrótów* (2 strony), *Wykaz badanych azochromoforów oraz azopolimerów* (2 strony), *Cel i zakres pracy* (2 strony), *Wprowadzenie* (3 strony), *część literaturowa* (65 strony), *część badawcza* (100 stron), *Podsumowanie i wnioski* (13 stron), *Część eksperymentalna* (17 stron), *Literatura* (13 stron), *Spis rysunków i tabel* (10 stron) oraz *Dorobek naukowy* (5 stron).

Wstęp teoretyczny Autorka rozpoczęła od wyjaśnienia efektu fotochromizmu i odpowiedzialnej za niego reakcji fotoizomeryzacji oraz klasyfikacji azozwiązków, ze szczególnym uwzględnieniem pochodnych azobenzenu i azopirydyny, które pełnią funkcję fotochromoforów. W dalszej części skupiła się na poliimidach, także tych zawierających grupy azowe, które obok właściwości fotochromowych wyróżniają się termoodpornością. Właściwości te mogą różnić się ze względu na donorowo-akceptorowy charakter podstawników, jak również zawartość i/lub lokalizację grup azowych, tj. w łańcuchu głównym lub jako podstawniki przyłączone do łańcucha głównego bezpośrednio lub pośrednio poprzez łączniki. Poliimidy mogą być także użyte jako matryce, w których rozproszone są azochromofory, a w przypadku tworzących się oddziaływań uzyskują specyficzny charakter układów supramolekularnych typu „gość-gospodarz”. Odnośnie syntezy (azo)poliimidów Doktorantka głównie opisała polikondensację, którą także zastosowała w swojej pracy eksperymentalnej. Kolejny rozdział został poświęcony zjawiskom fotoindukowania, które zaprezentowano w literaturze dla szerokiej grupy azopoliimidów, mając na uwadze takie właściwości jak dwójłomność, zdolność tworzenia siatek dyfrakcyjnych czy też efekt fotomechaniczny. Ten ostatni sprawia, że grupa takich azopoliimidów jest klasyfikowana jako materiały inteligentne zmieniające zachowanie pod wpływem działania bodźca zewnętrznego, jakim jest światło o określonej długości fali. Bardzo istotnym czynnikiem jest struktura polimeru, w tym przypadku dobór matrycy poliimidowej i azochromoforu, przez co można wpływać na kinetykę fotoizomeryzacji i wielkość fotoodkształcenia próbki. Ze względu na zdolności warstwotwórcze, azopolimidy znalazły zastosowanie jako warstwy orientujące ciekłe kryształy pod wpływem światła, a jednocześnie można z nich wytwarzać membrany do kontrolowanej separacji gazów, która może być poprawiona przez „otwieranie-zamykanie” porów na skutek naświetlania. Efekt fotomechaniczny jest także wykorzystywany w konstrukcji mikrosilników i mikrorobotów napędzanych światłem, np. w prototypie sztucznej ręki.

Doktorantka opracowała przegląd literaturowy na podstawie 242 pozycji, co wskazuje na bardzo dobre przygotowanie teoretyczne do prowadzenia prac eksperymentalnych, zaś niewielka liczba cytowanych artykułów opublikowanych przed 2000 rokiem (~16%) świadczy o aktualnym charakterze podjętego zagadnienia w zakresie chemii polimerów.

W części poświęconej omówieniu wyników pracy badawczej p. mgr Bujak poruszyła kilka wątków:

i) synteza małowymiarowych związków azowych o charakterze fotoaktywnych chromoforów (pochodne azopirydyny i azobenzenu) oraz monomerów (azodiaminy);

ii) synteza polieteroimidów i poliestroimidów zawierających azochromofory w różnym miejscu, tj. w łańcuchu głównym vs w podstawniku vs w łańcuchu bocznym (modyfikacja chemiczna);

iii) przygotowanie układów typu „gość-gospodarz” o różnych zestawieniach poliimid-azochromofor, tj. rodzaj matrycy polimerowej vs ciężar cząsteczkowy matrycy polimerowej vs zawartość azochromoforu (modyfikacja fizyczna);

iv) kinetyka reakcji izomeryzacji *trans-cis-trans* w roztworze (azochromofory) i ciele stałym (azopolimery funkcjonalizowane w łańcuchu głównym vs typu T vs funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym vs układy typu „gość-gospodarz”);

v) fotoindukowana dwójłomność (azopolimery typu T vs układy typu „gość-gospodarz”) i efekt fotomechaniczny (azopolimery funkcjonalizowane w łańcuchu głównym vs układy typu „gość-gospodarz”).

W pierwszej kolejności Doktorantka potwierdziła strukturę otrzymanych związków mało- i wielkocząsteczkowych przy użyciu metod spektroskopowych (NMR, FT-IR, analiza elementarna). Następnie dla otrzymanych polimerów wykonała podstawową charakterystykę fizykochemiczną (rozpuszczalność, lepkość zredukowana, średni ciężar cząsteczkowy, struktura nadcząsteczkowa), termiczną (temperatury przejścia:  $T_g$  i  $T_m/T_k$ , termostabilność) i (termo)mechaniczną (wytrzymałość na rozciąganie/zerwanie, wydłużenie względne, moduł Younga, moduł zachowawczy, moduł stratności, tangens kąta stratności mechanicznej). Na tej podstawie określiła wpływ struktury polimeru, w tym długości łańcucha, rodzaju azochromoforu i jego sposobu połączenia z łańcuchem (wiązanie kowalencyjne vs oddziaływania fizyczne) na powyżej wspomniane parametry. Z kolei mając na uwadze przyszłe zastosowania wykorzystujące fotoaktywowane zachowanie termomechaniczne monitorowała przebieg izomeryzacji *trans-cis-trans* poprzez określenie stałej szybkości na podstawie zmiany stężenia izomeru *trans* po naświetleniu, a następnie podczas relaksacji przez 7 dni. Ponadto zawartość izomeru *cis* badano w 10-ciu kolejnych cyklach reakcji. Bardziej szczegółowa analiza właściwości optycznych dla warstw polimerowych o określonej grubości na podłożu szklanym obejmowała wyznaczenie wygenerowanej przez naświetlanie dwójłomności i jej relaksacji, które są kluczowe dla struktur fotonicznych wykorzystywanych np. do zapisu holograficznego. Dalsze badania polegały na obserwacji ugięcia folii polimerowych i jej powrotu pod wpływem światła spolaryzowanego, odpowiednio równoległe i prostopadle do długiej osi próbki, w celu wykazania efektu fotomechanicznego, który najbardziej widoczny był dla układów „gość-gospodarz” dających największe kąty zgięcia i jego stabilność.

Ze względu na dedykowane zastosowania otrzymanych polimerów w końcowej części Doktorantka przedstawiła badania dotyczące wytwarzania siatek powierzchniowych, fotorządowania ciekłych kryształów oraz separacji gazów. Obiecujące wyniki zostały uzyskane dla siatek reliefowych, które charakteryzowały się wydajnością dyfrakcji do 20% i modulacją powierzchni do 100 nm. Wprawdzie ten ostatni parametr osiągał dużo większą wartość, tj. 260 nm, w przypadku

azopolieteroimidu typu T, który był wcześniej zsyntezowany przez zespół prof. Schab-Balcerzak i jako gotowy produkt został dostarczony Doktorantce do dalszych badań. Z kolei wstępne testy na skonstruowanej komórce ciekłokrystalicznej z porządkującą warstwą poliimidową, wskazały na homogeniczną orientację mieszaniny ciekłokrystalicznej po przyłożeniu pola elektrycznego. Natomiast przygotowane azomembrany okazały się przepuszczalne dla gazów w następującym szeregu  $N_2 < O_2 < CO_2 > He$ , co wykorzystano do selektywnego rozdziału mieszanin  $O_2/N_2$  i  $CO_2/N_2$ , a wyniki wykazały wpływ zawartości izomeru *cis*.

Sposób przedstawienia badań i interpretacja wyników nie budzą zastrzeżeń merytorycznych, chociaż niektóre zagadnienia wymagają uzupełnienia lub wyjaśnienia:

1) Można mieć wątpliwość odnośnie stwierdzenia na str. 56, że *większa zawartość grup chromoforowych (dot. azobenzenowych) w łańcuchu polimerowym wpłynęła na wzrost jego elastyczności i zmniejszenia stabilności zgięcia*. Podobne wnioski na str. 61 dotyczą grup estrowej czy eterowej jako uelastyczniających łańcuch. Natomiast ogólnie wiadomo, że obecność pierścienia oraz wiązań wielokrotnych, w tym w grupach azowych, eterowych i estrowych znacząco usztywniają łańcuch polimerowy, który wykazuje cechy typowe dla modelu łańcucha persystentnego (np. Kevlar), czy też w polimerach ciekłokrystalicznych.

2) Dlaczego małowczątkowe azochromofory mają charakter dwufazowy, o czym świadczy występowanie zarówno temp. zeszklenia, jak i temp. topnienia/kryształizacji (Tabela 2 na str. 76)? Takie właściwości są typowe dla polimerów (semi)kryształicznych ze względu na występowanie uporządkowanych domen kryształicznych współistniejących ze spletanymi fragmentami łańcucha. Ponadto, jak należy rozumieć, że zaobserwowano *podczas dalszego ogrzewania egzotermiczny pik spowodowany kryształizacją* (str. 77)?

3) Dlaczego PETI-2 i PETI-3 pomimo dobrych właściwości warstwowotwórczych, jak postulowano (str. 103), nie wykorzystano do wytworzenia folii i dalszych badań?

4) Co oznaczają indeksy górne *a*, *b*, *c* przy  $T_g$  w tabelach 16 i 20?

5) Które azopolimery były oparte na polistyrenie w układach „gość-gospodarz” (str. 113)? Proszę wyjaśnić na czym polega różnica pomiędzy układem „gość-gospodarz” a zwykłą mieszaniną polimer - azochromofor?

6) Czy kopoliimidy na rys. 35 i 36 są kopolimerami multiblokowymi?

7) Czy M11 to rzeczywiście monomer (str. 69) dający łańcuch z powtarzalnymi jednostkami M11? Co jest grupą polimeryzowalną w przypadku tego związku?

8) Czy wskaźnik dyspersyjności może być nazywany dyspersją (str. 103)?

9) Jaką mieszaninę ciekłokrystaliczną orientowano w eksperymencie z poliimidową warstwą uporządkowującą?

Rozprawa jest napisana językiem poprawnym, na końcu każdego podrozdziału omawiającego wyniki badań określonej właściwości znajduje się podsumowanie, które z jednej strony może sprawiać wrażenie powtórzenia, jednak z drugiej strony przy tak dużej ilości danych okazuje się bardzo pomocne. Z kolei podsumowanie i wnioski zajmujące aż 13 stron są zbyt obszerne i szczegółowe, co sprawia, że czytelnik może

zatracił główny wątek tej części pracy. Ponadto, Autorce nie udało się uniknąć takich błędów jak: skróty myślowe (np. elastyczny dibezwodnik, amorficzna folia); brak wyjaśnienia symboli (np.  $\Delta d$ ) lub wielokrotnie wprowadzane te same symbole (np.  $T_g$ ,  $T_t$ ,  $T_k$  str.75); niefortunne sformułowania (...temp. przejść fazowych oraz temp. zeszklenia... str 70). Ponadto, warto byłoby przypomnieć podstawowe zasady zapisu nazwy polimerów (jest poliakrylan etylu, a powinno być poli(akrylan etylu)).

Niezależnie od tych potknięć, uważam, że zakres wykonanej pracy badawczej przez Doktorantkę, tj. synteza i modyfikacja związków chemicznych (chromofory, monomery, polimery) oraz przygotowanie układów „gość-gospodarz”, po czym charakterystyka fizykochemiczna, termiczna, mechaniczna, a na końcu praktyczne przetestowanie otrzymanych materiałów pod kątem potencjalnych zastosowań, wymagały szerokiego zakresu wiedzy teoretycznej, jak również umiejętności preparatywnych i znajomości różnorodnych technik analitycznych. Pani mgr Bujak udowodniła, że z powodzeniem potrafi interpretować otrzymane wyniki, zarówno w zakresie chemii i fizykochemii polimerów, jak i materiałów fotoaktywnych, tj. siatek powierzchniowych, warstw orientujących i membran.

Na dorobek naukowy Doktorantki składa się 12 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym, w tym 6 artykułów (IF: 3,057-4,613) obejmuje zagadnienia związane z tematyką pracy doktorskiej, a w dwóch z nich Pani Karolina jest pierwszym autorem. Jej aktywność konferencyjną potwierdzają zaprezentowane postery (5) oraz wygłoszone w jęz. polskim komunikaty (3). Doktorantka realizowała część pracy w ramach krótkoterminowych staży naukowych w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Na uwagę zasługują otrzymane przez Panią Karolinę nagrody i stypendia, które są bardzo dobrym podsumowaniem Jej dotychczasowej działalności naukowej i popularnonaukowej, a także w zakresie współorganizowania różnych wydarzeń naukowych na rodzimym Uniwersytecie (Święto Liczby Pi, Konkurs Chemiczny).

Podsumowując, przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam bardzo dobrze, Autorka podjęła się z zadowalającym efektem zaprojektowania poliimidów funkcjonalizowanych lub kompleksowanych chromoforami azowymi pod kątem inteligentnych materiałów wrażliwych na działanie światła, które mogą znaleźć rozległe zastosowania, np. w zapisie holograficznym, kontrolowanej separacji gazów lub porządkowaniu kryształów. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej, co zostało udokumentowane artykułami opublikowanymi w prestiżowych czasopismach. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dnia 18 marca 2011 r i wnioskuję o dopuszczenie mgr Karoliny Bujak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie uważam, że poziom naukowy i jakość ocenianej rozprawy doktorskiej charakteryzującej się wielowątkowością i wskazującej potencjał aplikacyjny zasługuje na wyróżnienie, o które wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

