

Prof. dr hab. Krzysztof Bobrowski
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
Dorodna 16, 03-195 Warszawa



**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. NINY BARTOSZEK
„Zastosowanie metod radiacyjnych do badania kinetyki reakcji rodnikowych
w wodnych roztworach monomerów i polimerów”**

Olbrzymi postęp, jaki ma miejsce w ostatnich kilkunastu latach i który ciągle dokonuje się na naszych oczach w doskonaleniu nowych metod otrzymywania polimerów o kontrolowanej strukturze i właściwościach stanowi poważne wyzwanie dla chemików zajmujących się chemią polimerów. Wiąże się to bezpośrednio z koniecznością rozwoju wiedzy dotyczącej między innymi kinetyki i mechanizmów reakcji polimeryzacji i sieciowania. Ten z kolei wymaga nowych i bardziej precyzyjnych metod wyznaczania stałych szybkości reakcji poszczególnych etapów polimeryzacji, a w szczególności reakcji propagacji i terminacji, co umożliwi coraz pełniejszy i subtelniejszy opis mechanizmów polimeryzacji. W te trudne do zaprzeczenia fakty bardzo dobrze wpisuje się rozprawa doktorska mgr inż. Niny Bartoszek, która została wykonana pod kierunkiem dr. hab. inż. Piotra Ulańskiego, prof. nadzw. Politechniki Łódzkiej. Zakres rozprawy wiąże się ściśle z tematyką badań, które były przedmiotem wcześniejszych zainteresowań promotora rozprawy jak również i członków grupy badawczej w której doktorantka przygotowywała swoją rozprawę i ogólnie związanych z procesami polimeryzacji inicjowanymi promieniowaniem jonizującym. Rozprawa doktorska wykonana przez mgr inż. Ninę Bartoszek stanowi bardzo udaną kontynuację w/w tematyki i dostarcza informacji związanych przede wszystkim z możliwością zastosowania nowej metody wykorzystującej impulsy wysokoenergetycznych elektronów i opartej na elektronowej polimeryzacji impulsowej połączonej z chromatografią wykluczania (PEP-SEC) do pomiaru stałych szybkości propagacji. Metoda ta może znaleźć

szerokie zastosowanie w badaniu reakcji polimeryzacji w nieobecności dodatków jak również w układach nieprzeźroczystych, w warunkach, które są niemożliwe do osiągnięcia we wcześniej stosowanej metodzie wykorzystującej impulsy światła laserowego. Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna, nowoczesna i o dużym aspekcie poznawczym, co powinno gwarantować opublikowanie jej wyników w renomowanych czasopismach. Znalazło to już zresztą potwierdzenie, **co zasługuje na uznanie**, w 2 publikacjach w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, które ukazały się drukiem, w tym w jednym czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania (IF) *ACS Macro Letters*. (IF = 5,764 z 2014 roku).

Układ rozprawy jest typowy dla tego typu opracowań, jest ponadto przejrzysty, a prezentacja wyników oraz ich dyskusja przedstawiona w sposób jasny, konsekwentny i logiczny. Jest to kolejna zaleta tej rozprawy biorąc pod uwagę bogaty materiał doświadczalny zgromadzony przez doktorantkę.

Rozprawa została podzielona na 10 zasadniczych rozdziałów przedstawionych na 185 stronach, zawierających 96 rysunków, 5 tabel, 218 pozycji literaturowych oraz bardzo pomocny przy czytaniu rozprawy wykaz stosowanych akronimów i symboli.

W realizacji postawionych celów pracy mgr inż. Nina Bartoszek wykorzystwała różnorodne techniki pomiarowe: statyczne rozpraszanie światła laserowego (LSI) i dynamiczne rozpraszanie światła (DLS), radiolizę impulsową z czasowo-rozdzielczą detekcją spektrofotometryczną, wcześniej wspomnianą metodę PEP-SEC oraz stacjonarną spektrofotometrię UV-vis. Świadczy to o wszechstronnym i bardzo dobrym przygotowaniu doktorantki od strony eksperymentalnej, co zresztą z powodzeniem wykorzystwała w swoich badaniach.

Rozprawę otwiera rozdział „WSTĘP”, w którym mgr inż. Nina Bartoszek wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z przesłankami jakimi kierowała się w określeniu zakresu i celu Jej rozprawy doktorskiej. Zawartość tego rozdziału pokrywa się jednak dość znacznie z innym rozdziałem, w którym doktorantka dokładnie precyzuje cele oraz zakres zaplanowanych przez Nią badań.

W kolejnym rozdziale „WPROWADZENIE LITERATUROWE” doktorantka wprowadza czytelnika w zagadnienia, które są związane pośrednio i bezpośrednio z tematyką Jej rozprawy, a mianowicie z ogólnie pojętą polimeryzacją rodnikową, mechanizmami i kinetyką poszczególnych jej etapów, następnie omawia szczególny przypadek procesu polimeryzacji, polimeryzację inicjowaną wysokoenergetycznym promieniowaniem jonizującym wraz z opisem kinetycznym. Przy tej okazji przedstawia główne właściwości tego promieniowania, schemat radiolizy wody (ośrodka, w którym prowadziła swoje badania związane z rozprawą) oraz właściwości głównych produktów jej radiolizy. W tym miejscu mam kilka uwag merytorycznych co do niektórych sformułowań: (i) str. 35 „...jednak atom wodoru jest czynnikiem o nieco niższym potencjale redox (-2.31 V) w porównaniu z elektronem (-2,87 V). Dlatego atom wodoru może zachowywać się jako utleniacz i odrywać atomy wodoru z cząsteczki związku organicznego z wydzieleniem wodoru cząsteczkowego...”. Podane w pierwszym zdaniu wartości potencjałów redukcji atomu H po pierwsze nie implikują, że atom wodoru może zachowywać się jak utleniacz, a po drugie cechą utleniacza nie jest możliwość odrywania atomów H, tylko zdolność do przyjęcia elektronu (tylko w nielicznych wypadkach atom H zachowuje się jak utleniacz; dotyczy to reakcji z kationami metali przejściowych oraz nieorganicznych anionów w roztworach silnie kwaśnych), (ii) str. 36 „...jest jego addycja do podwójnego wiązania, pierścienia czy dwurodnika, która może być uważana za proces redukcji.” Nie zgadzam się z tym sformułowaniem, bo w tym kontekście, oznaczałoby, że rodnik $\cdot\text{OH}$ też jest w tych przypadkach reduktorem. Bierze on udział dokładnie w tego samego typu reakcjach, o których doktorantka pisze poniżej, (iii) „...do podwójnego wiązania węglowodorów nienasyconych i aromatycznych ...”. W węglowodorach aromatycznych nie mamy „sensu stricto” do czynienia z wiązaniami podwójnymi, ponieważ w tym przypadku elektrony π są zdelokalizowane na cały pierścień aromatyczny, (iv) jeżeli doktorantka w zdaniu poniżej równania 2.80 miała na myśli odrywanie atomu H w związkach nienasyconych od atomów węgla uczestniczących w wiązaniu podwójnym, to jest to stwierdzenie błędne. Bardzo trudno jest oderwać atom H od grupy winylowej –

$\text{CH}=\text{CH}_2$ (BDE = 465 kJ mol^{-1}). Oczywiście, może zachodzić odrywanie atomu H w związkach nienasyconych (i to nawet bardzo łatwo), ale tylko w pewnych ugrupowaniach: np. w grupach allilowych ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) lub pentadienylowych ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), gdzie BDE wiązań C-H przy grupach metylenowych ($-\text{CH}_2-$) wynoszą odpowiednio 367 kJ mol^{-1} i 343 kJ mol^{-1} . Kolejne podrozdziały dotyczą reakcji wybranych monomerów (NVP i NEP) i polimerów (PVP i PEO) (wybranych jako związki modelowe) z produktami radiolizy wody oraz reakcji rodników zlokalizowanych na polimerach w środowisku wodnym. Rozdział kończy podrozdział opisujący metody wykorzystywane w badaniach kinetyki polimeryzacji. Informacje te są potrzebne, bo na tej podstawie można wyrobić sobie opinię o ważności podjętych w rozprawie celów badawczych oraz o stopniu złożoności (np. wzajemny udział rekombinacji wewnątrz- i międzycząsteczkowej) i trudności związanych z ich realizacją. Z dużym zainteresowaniem przeczytałem podrozdziały związane z wykorzystaniem laserowej polimeryzacji impulsowej (PLP), jej możliwościami, a jednocześnie jej wadami. Cały rozdział stanowi bazę wyjściową do sformułowania celu i określenia zakresu badań niniejszej rozprawy doktorskiej.

Kolejny rozdział „CEL I ZAKRES PRACY” zawiera precyzyjnie sformułowane cele rozprawy, które można sprowadzić do trzech zasadniczych zagadnień: (i) kinetyka reakcji kontrolowanych dyfuzją z udziałem tzw. „małych” rodników z modelowymi makrocząsteczkami, (ii) kinetyka reakcji międzycząsteczkowych z udziałem rodników zlokalizowanych na polimerach, (iii) opracowanie, przetestowanie i wykazanie poprawności metody PEP-SEC do pomiaru stałej szybkości propagacji w polimeryzacji rodnikowej. Do każdego z tych punktów dołączony jest krótki opis przesłanek i motywacji jakimi kierowała się doktorantka stawiając przed sobą konkretne cele do realizacji w rozprawie wraz z zakresem prac niezbędnych do ich realizacji.

Kolejny rozdział „MATERIAŁY I METODY POMIAROWE” rozpoczyna część eksperymentalną rozprawy i zawiera kompetentny i wyważony opis wielu metod i technik badawczych, które mgr inż. Nina Bartoszek wykorzystwała w swoich badaniach, i które wykonywała tylko w swoim macierzystym ośrodku. Na

podkreślenie zasługuje trafność w wyborze obiektów badań oraz metod i narzędzi badawczych. Z przedstawionego opisu wynika jednoznacznie, że doktorantka świadomie dokonała selekcji zarówno w doborze związków jak i w doborze odpowiednich technik badawczych dla realizacji poszczególnych zadań.

Rozdział „WYNIKI I DYSKUSJA” stanowi najważniejszą część rozprawy, w której są przedstawione wraz z dyskusją uzyskane przez doktorantkę wyniki doświadczalne. Odnosząc się do tego fragmentu pracy chciałbym podkreślić, że mgr inż. Nina Bartoszek zgromadziła bogaty, interesujący i wartościowy od strony poznawczej materiał.

Podczas czytania tego fragmentu rozprawy nasunęły mi się następujące uwagi: (i) **str. 110**: z jakim błędem została wyznaczona przez doktorantkę wartość ϵ_{390} dla rodników generowanych w PVP i NEP? Nie ma bardzo sensu podawania z taką dokładnością wartości ϵ_{390} wyznaczonych w rozprawie jak również przez innych autorów; ważniejsza jest informacja jakim błędem są obarczone te wartości, (ii) dlaczego doktorantka do wyznaczenia stałej szybkości reakcji z PVP zastosowała metodę pośrednią tzn. metodę reakcji konkurencyjnych? Zazwyczaj tę metodę wykorzystuje się w sytuacji kiedy substraty i produkty reakcji, której stałą szybkości mamy zmierzyć nie absorbują w dogodnym obszarze widmowym. Mogę się tylko domyślać, że spowodowane to było faktem, że ϵ_{390} powstających rodników w PVP i NEP jest stosunkowo niski $\approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Chciałbym jednak zwrócić uwagę na następujący fakt, że pomiar metodą reakcji konkurujących może być obarczony sporym błędem, tym bardziej, że jako reakcję konkurującą wybrała doktorantka reakcję rodników $\cdot\text{OH}$ z jonem SCN^- (równanie 5.4), natomiast do obserwacji zmian wydajności produkt reakcji wtórnej $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ (równanie 5.5). Może to komplikować pomiar z dwóch powodów. Nic nie wiemy o reaktywności rodnika SCN^\bullet z PVP/NEP. Jeżeli reaktywność ta jest znaczna to wpływa to na położenie równowagi (równanie 5.5. powinna być też zapisana w rozprawie jako układ reakcji odwracalnych) i w konsekwencji na obserwowaną wydajność $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$. Ponadto, w większości eksperymentów utrzymywano stałe stężenie

polimeru, a zmieniano stężenie SCN^- , aby zmieniać stosunek PVP/SCN^- . Ten fakt miał z kolei też wpływ na położenie równowagi (które było inne dla każdego stosunku PVP/SCN^-) i w konsekwencji również na obserwowaną wydajność $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$. Szkoda, że doktorantka mimo wszystko (choć dla jednego przypadku) nie porównała zmierzonych w ten sposób stałych szybkości, z szybkościami wyznaczonymi poprzez bezpośrednią obserwację produktów reakcji (PVP^\bullet i NEP^\bullet), aby mieć pewność, że wybrana metoda reakcji konkurujących daje wiarygodne wyniki.

Ostatnie cztery rozdziały rozprawy zawierają wnioski, spis cytowanej literatury, wykaz publikacji i komunikatów konferencyjnych doktorantki, streszczenie rozprawy w języku polskim (brakuje streszczenia w języku angielskim) oraz podziękowania. Liczba i trafny dobór cytowanej literatury (uwzględniający również ostatnie lata) świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu doktorantki w literaturze związanej z zagadnieniami zawartymi w rozprawie.

Za szczególnie ważne wyniki uzyskane przez doktorantkę w trakcie realizacji rozprawy uważam:

- przetestowanie nowej metody tzw. elektronowej polimeryzacji impulsowej połączonej z chromatografią wykluczania (PEP-SEC) dla określenia stałej szybkości propagacji w polimeryzacji rodnikowej na przykładzie polimeryzacji N-winylopirydonu w wodzie,
- wykazanie, że wyznaczona metodą PEP-SEC stała szybkości propagacji jest bliska wartości stałej szybkości tej samej reakcji wyznaczonej wcześniej przez stosowaną metodę laserowej polimeryzacji impulsowej połączonej z chromatografią wykluczania (PLP-SEC). Pozwoli to prawdopodobnie w przyszłości na wykorzystanie tej metody jako komplementarnej i porównawczej do metody PLP-SEC,
- wykazanie, że zależność stałych szybkości reakcji rekombinacji rodników zlokalizowanych na łańcuchach polimerów od ich długości wymaga modelu zakładającego istnienie dwu reakcji drugorzędowych, co jest wynikiem obecności

dwóch populacji rodników znajdujących się na powierzchni jak i w głębi kłębków w warunkach ich rozseparowania.

Z obowiązku recenzenta muszę również wymienić znalezione w tekście liczne drobne uchybienia, które oczywiście nie mają wpływu na merytoryczną ocenę rozprawy: **str.7:** *inicjowanie elektryczne*, czy nie powinno być elektrochemiczne?; **str.9:** w równaniu 2.4 (w kontekście równania 2.3) i w objaśnieniu użytych w nim symboli przy rodniku M^{\bullet} brakuje w subskrypcie 1; **str.14, Tabela 2:** w trzeciej kolumnie przy rodniku M^{\bullet} brakuje subskrypty n , **str.21, 5 wiersz poniżej równania 2.27:** zagdanienia → zagadnienia; **str.31:** mam wątpliwości czy wartości chemoradiacyjne dla jonu OH^- są prawidłowe (Tabela 2.2); **str.35:** użycie terminu „czynnik” w stosunku do atomu H jest niefortunne; **str.36:** zdanie poniżej równania 2.80 jest powtórzeniem informacji zawartej w zdaniu powyżej równania 2.78; niepotrzebna jest ponowna prezentacja równania 2.67, wystarczyło się do niego odwołać; **str.67:** pozycja literaturowa [Czerwik 1986]; praca ma co prawda charakter przeglądowy, ale warto byłoby obok niej zacytować prace źródłowe autorstwa Asmusa i Janaty, których wkład w rozwój i wykorzystanie tej techniki jest trudny do przecenienia; **str.107, wiersz 4 poniżej Rys. 5.3:** zdanie, które ma charakter skrótu myślowego „...*jest odrywanie atomów wodoru od atomów węgla w cząsteczce PVP...*” powinno być uzupełnione „przez rodniki OH^{\bullet} ”; **wiersz 7 poniżej Rys. 5.3:** szczególnego → poszczególnego; **str.108: w tytule 5.2.2** termin „*współczynnik ekstynkcji*” powinien być zastąpiony terminem „*molowy współczynnik absorpcji*”. Ten pierwszy termin pojawia się w licznych miejscach w tekście i w podpisach pod rysunkami; **str. 133, 5 wiersz powyżej równania 5.12:** zbadania → zbadana, **str.134, 3 wiersz od góry:** przu → przy, **str.144, 9 wiersz od góry:** poweirzchnia → powierzchnia, **str.151 w podpisie Rys. 5.43:** porowanie → porównanie, **str.154, wiersze 3 – 8:** powtórzenie informacji; niepotrzebna jest ponowna prezentacja równania 2.100 wraz z ponownym wyjaśnianiem symboli, wystarczyło się do niego odwołać, **str.155, wiersz 7 od góry:** Tabeli 5.3 → Tabeli 5.2, **str.159, 1 wiersz od góry:** reakcji → reakcji.

Reasumując, rozprawa doktorska mgr inż. Niny Bartoszek zawiera oryginalne i cenne wyniki związane z badaniami kinetycznymi i mechanizmami reakcji rodnikowych inicjowanych promieniowaniem jonizującym w modelowych układach polimerowych. Doktorantka umiejętnie stawiała i rozwiązywała trudne niekiedy zagadnienia związane z zaprojektowaniem odpowiedniego układu chemicznego oraz wykazała umiejętność późniejszej interpretacji otrzymanych wyników. Ostrożność i krytycyzm doktorantki przy interpretacji i wyciąganiu wniosków oraz świadomość ograniczeń przyjętych modeli jak i stosowanych technik eksperymentalnych, świadczy o Jej dojrzałości naukowej. W zasadzie, wszystkie postawione przez mgr inż. Ninę Bartoszek cele badawcze rozprawy zostały przez Nią zrealizowane. Jestem przekonany, że doktorantka nie tylko przygotowała wartościową rozprawę, ale przy tej okazji zdobyła sporą wiedzę związaną z procesami rodnikowymi zachodzącymi w tak złożonych układach jakimi są polimery. Doktorantka jest już współautorką 4 publikacji z listy *JCR*, 1 zgłoszenia patentowego oraz bardzo licznych komunikatów (30) zarówno ustnych jak i plakatowych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Powyższe stwierdzenia upoważniają mnie do sformułowania końcowej opinii, że **rozprawa doktorska mgr inż. Niny Bartoszek spełnia całkowicie wymagania przewidziane Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz. U. nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami i wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Wydziału oraz dopuszczenie mgr inż. Niny Bartoszek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



(prof. dr hab. Krzysztof Bobrowski)

Notre Dame, 7 marca 2016