

R e c e n z j a

pracy doktorskiej mgr Igi Jankowskiej pt. „Otrzymywanie i własności polimerowych przewodników protonowych zbudowanych z mikrokryształicznej celulozy funkcjonalizowanej molekułami heterocyklicznymi”.

Praca została wykonana w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych pod kierunkiem prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc, a promotorem pomocniczym był dr Adam Rachocki.

Praca poświęcona jest bardzo ważnemu i aktualnemu zagadnieniu jakim jest poszukiwanie nowych ciał stałych przewodników protonowych.

Jej zasadniczym celem było poszukiwanie materiału o wysokim przewodnictwie protonowym w wysokich temperaturach (powyżej 100 °C). Autorka skupiła swoją uwagę na kompozytach celulozowych funkcjonalizowanych cząsteczkami heterocyklicznymi zawierającymi atomy azotu. Funkcjonalizacja celulozy cząsteczkami heterocyklicznymi miała na celu zwiększenie stabilności termicznej kompozytów oraz zwiększenie ich przewodnictwa.

Autorka otrzymała kompozyty sfunkcjonalizowane kilkoma różnymi molekułami heterocyklicznymi, określiła ich skład, własności fizyko-chemiczne, przewodność elektryczną, dynamikę molekularną oraz zaproponowała mechanizm opisujący transport protonów.

W tym celu zastosowała szereg metod badawczych: analizę elementarną, proszkową dyfrakcję rentgenowską, metody termiczne (DSC, TG), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię fourierowską w podczerwieni (FTIR), spektroskopię impedancyjną i spektroskopię NMR.

Metody badawcze zastosowane w pracy zostały wybrane właściwie.

Recenzowana praca jest obszerna, liczy 169 stron, 175 pozycji cytowanej literatury i podzielona jest na pięć części: wprowadzenie, część literaturową, opis metod badawczych, część doświadczalną i podsumowanie. Za najciekawsze uważam dwie ostatnie części i ich ocenie poświęcę najwięcej miejsca w mojej recenzji.

We wprowadzeniu Kandydatka przedstawiła krótko i w przekonujący sposób motywację oraz cel i zakres pracy.

W części literaturowej opisała składniki z których otrzymała badane później kompozyty, czyli celulozę i wybrane związki heterocykliczne, a w kolejnej części stosowane metody badawcze.

Ta część pracy napisana jest jasno i w sposób wyczerpujący. Nie znalazłem w niej poważniejszych usterek, wyjątkiem może być podwójna strona 51. Jest też kilka niezręcznych sformułowań: „Próbka zawierająca ciało stałe staje się, dzięki wirowaniu pod kątem magicznym, podobna do cieczy,” (strona 63) czy „Pojawienie się nowych sygnałów na otrzymanym dyfraktogramie,” (strona 53). Autorka używa również określenia „wysoki moment dipolowy” (strona 40) albo „współczynnik p jest niski” (strona 70). Uważam, że w obu przypadkach prawidłowe byłoby określenie duży albo mały lub o dużej albo małej wartości.

Autorka podaje w pracy nazwy aparatury przy użyciu których wykonywała badania ale nie pisze w jakich laboratoriach je wykonywała.

Kompozyty mikrokrystalicznej celulozy (stopień krystaliczności 66%) z imidazolem, benzimidazolem, triazolem, pirazolem, oksazolem i niacyną Kandydatka otrzymała stosując różne rozpuszczalniki (polarne i niepolarny) i stężenia. Skład chemiczny otrzymanych układów określiła przy pomocy analizy elementarnej. Jakość otrzymanych próbek (przez co rozumiem liczbę monomerów celulozy przypadających na liczbę molekuł heterocyklicznych) oznaczyła parametrem n , który określiła jako średnią ilość reszt glukozowych na jaką przypada jedna cząsteczka heterocykliczna w danym kompozycie i słusznie użyła go do ich oznaczenia. Najlepsze rezultaty (najmniejsze n) otrzymała dla kompozytów z imidazolem i niacyną.

Przekonyującym dowodem na funkcjonalizację celulozy dostarczyły widma dyfrakcji rentgenowskiej. Nie zaobserwowano na nich refleksów pochodzących od krystalitów

związków którymi sfunekjonalizowano celulozę co oznacza, że molekuły heterocykliczne istotnie zostały do niej przyłączone. Mankamentem moim zadaniem jest to, że Autorka nie wyindeksowała obserwowanych pików dyfrakcyjnych pochodzących od krystalicznej celulozy.

Niezbyt szczęśliwe jest też posługiwanie się pojęciem ilość monowarstw (Tabela 4.2.2.) i (Tabela 4.2.5) gdy dotyczy to co najwyżej pojedynczej warstwy. Lepiej byłoby użyć sformułowania stopień wypełnienia warstwy czy monowarstwy.

Na stronach 75 i 76 znajduję bardzo ważne moim zdaniem stwierdzenia Autorki: „Celuloza jest nierozpuszczalna w większości rozpuszczalników, w tym w chloroformie i tworzy w nim zawiesinę. Dlatego cząsteczki heterocykliczne mają możliwość przyłączania się jedynie do pierwszorzędowych grup funkcyjnych znajdujących się przy węglu C6 w łańcuchu polimerowym na powierzchni mikrokryształicznych ziaren celulozy. Funkcjonalizacja jest możliwa jedynie w obszarach amorficznych na powierzchni mikrokryształitów celulozowych. Powody te ograniczają ilość cząsteczek heterocyklicznych, które mogą przyłączać się do matrycy celulozowej.”

Jest to moim zdaniem bardzo interesująca uwaga i szkoda tylko, że w dalszej części pracy nie znajduję żadnego odniesienia się do niej. Można sobie bowiem wyobrazić, że być może lepszym materiałem do tworzenia kompozytów byłaby celuloza o mniejszym stopniu krystaliczności czy wręcz amorficzna. Autorka wspomina natomiast (strona 9) o prowadzonych próbach z nanokrystaliczną celulozą.

Wykonane badania termiczne (TG i DSC) pozwoliły na określenie zakresów temperatur w których badane układy pozbywały się wody słabo i silnie związanej oraz ulegały dekompozycji. Na rysunku 4.2.4 zamiast wyników TG dla próbki Cell-Tr znajdują się wyniki dla Cell-Im, co jest powtórzeniem poprzedniego rysunku.

Ciekawe informacje o zachowaniu się molekuł wody w kompozycie 5Cell-Im otrzymała Autorka z badań FTIR w funkcji temperatury. Pokazała, że przy podgrzewaniu układu ubywa molekuł wody związanych z celulozą, a pozostają molekuły wody związane jednocześnie z celulozą i molekulami imidazolu. Autorka pisząc o drganiach molekuły wody nie precyzuje o jaki rodzaj drgania chodzi. Nie

wiem dlaczego pokazała na rysunku 4.2.12 widma FTIR tylko w przedziale temperatur od 25 do 105 °C gdy pomiary wykonała aż do 225 °C, a na kolejnym rysunku pokazała integralną intensywność pasm dla częstości 1590 i 1649 cm⁻¹ tylko do temperatury 150 °C.

Metodą spektroskopii impedancyjnej wyznaczyła przewodność elektryczną otrzymanych kompozytów. Najciekawsze wyniki otrzymała co oczywiste dla próbek o największym stopniu funkcjonalizacji czyli, imidazolu (5Cell-Im) i niacyny (6Cell-Nik). Badania wykonała szerokim przedziale temperatur od -30 °C do 250 °C. Porównanie przewodności elektrycznej kompozytu 5Cell-Im z przewodnością elektryczną matrycy celulozowej pokazało, że rośnie ona o co najmniej trzy do pięciu rzędów wielkości i wynosi $2 \cdot 10^{-4}$ S/m w temperaturze 160 °C. Wyznaczona z nachylenia przewodności elektrycznej od odwrotności temperatury energia aktywacji dla molekuł imidazolu wyniosła 79 kJ/mol.

Powyższe wyniki pokazały, że jeden z celów pracy został osiągnięty. Udało się otrzymać kompozyt, który posiadał znacznie większe przewodnictwo i w znacznie wyższych temperaturach w stosunku do matrycy.

Dla próbki 5Cell-Im (dla drugiego cyklu grzania) Autorka zaobserwowała dwa przyczynki do przewodności, z których jeden przypisała do powierzchni ziaren, a drugi do kontaktów międzyziarnowych. Takie przypisanie wydaje się prawidłowe jednak zastanawia mnie, że zależność temperaturowa obu udziałów jest bardzo podobna (rysunek 4.2.21). Uważam, że poddanie tego układu działaniu ciśnienia hydrostatycznego zwiększyłoby udział przyczynku międzyziarnowego, a tym samym potwierdziłoby prawidłowość takiego przypisania.

Opisane wyżej pomiary wykonane były w szerokim przedziale częstości od 0,1 Hz do 10 MHz. Co zupełnie zrozumiałe Autorka skupiła się na silnej odpowiedzi badanego układu w zakresie niskich częstości związanego z przewodnictwem. Jednak nie wspomina wcale czy podjęła próbę poszukiwania odpowiedzi tego układu w obszarze wysokich częstości, która powinna być widoczna zwłaszcza w niskich temperaturach. Jeżeli taka odpowiedź istnieje to dostarczy informacji o częstości reorientacji obdarzonych momentem dipolowym molekuł imidazolu oraz o energii aktywacji.

Autorka podsumowuje opis własności makroskopowych kompozytów celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem modelem perkolacji. Pokazuje w przekonujący sposób, że zależność przewodności stałoprądowej kompozytu od koncentracji molekuł imidazolu można opisać modelem perkolacyjnym dla progu wynoszącego 0,18.

Bardzo ciekawe informacje na temat tautomeryzacji imidazolu w kompozycie otrzymała z badań ^{15}N CP MAS NMR wykonanych w funkcji temperatury (-30 – 80 °C). Zapewne ze względu na nieuporządkowaną strukturę kompozytu zaobserwowała dwie frakcje imidazolu (wolno i szybko wymieniającej protony), których udziały zależą od temperatury (rysunek 4.2.29a). Autorka jednak nie wspomina w jaki sposób wyznaczała te udziały. Co więcej analiza zarejestrowanych widm ^{15}N CP MAS NMR pokazała, że wymiana protonów jest wspomagana reorientacjami molekuł imidazolu. Energia aktywacji dla tautomeryzacji wynosi 42 kJ/mol (w maksimum) i charakteryzuje się rozkładem o szerokości około 8 kJ/mol. Potwierdza to moim zdaniem nieuporządkowany charakter matrycy celulozowej. Natomiast zdziwienie budzi fakt, że stała czasowa wymiany w temperaturze pokojowej jest zaledwie rzędu 10^4 - 10^5 s⁻¹. Zadziwiające jest również to, że dla temperatury poniżej -10 °C reorientacje molekuł imidazolu zostają zablokowane, co jest zaskakujące zwłaszcza dla procesu termicznie aktywowanego. Autorka nie proponuje żadnego mechanizmu, który mógłby wyjaśnić takie zachowanie molekuł imidazolu.

Analiza widm dwuwymiarowych ^1H - ^{15}N HECTOR NMR wskazuje wyraźnie na to, że molekuły imidazolu tworzą wiązania wodorowe z wodą i grupami hydroksylowymi celulozy. Autorka proponuje model przewodnictwa protonowego oparty na reorganizacji sieci wiązań wodorowych, które prowadzi do dysocjacji imidazolu i transportu protonów. Jest on możliwy dzięki reorientacjom molekuł imidazolu, wody oraz lokalnym ruchom łańcuchów celulozy, a zatem i grup hydroksylowym. Ten model wydaje się być przekonujący i uważam, że bardzo istotną rolę odgrywają w nim molekuły wody. Jednak dla temperatur powyżej 90 °C z pewnością większość silnie związanej wody z kompozytu ubywa, a przewodnictwo dalej rośnie. Czy reorientacje molekuł imidazolu plus ruch lokalne nieuporządkowanych łańcuchów celulozy

całkowicie objaśniają obserwowane przewodnictwo elektryczne? Może proponowany model w niewystarczający sposób opisuje badany układ?

Zastosowanie metody dynamicznej polaryzacji jader (DNP) do badanego układu pokazało jej niewątpliwą użyteczność. Ten fragment pracy ma jednak moim zdaniem prawie wyłącznie znaczenie metodyczne. Na stronie 137 Autorka napisała: „Przesunięcie to w przypadku sygnałów atomów azotu N3 wynosi 3 ppm. Przesunięcie sygnału odzwierciedla długość wiązania wodorowego, która dla wiązań N1–H...O wynosi 0.002 nm, a dla wiązania N3...H–O jest równa 0.006 nm [172].” W ostatnim zdaniu chodzi zapewne nie o długość wiązania wodorowego ale o jej zmianę.

Przedstawiona mi do recenzji praca zawiera bardzo ciekawe wyniki badań kompozytów celulozowych funkcjonalizowanych cząsteczkami heterocyklicznymi. Autorka pracy otrzymała kompozyt celulozy z imidazolem o przewodnictwie elektrycznym rzędu 10^{-4} S/m w temperaturze 160 °C, opisała jego własności fizykochemiczne i zaproponowała model przewodnictwa.

Reasumując uważam otrzymane przez mgr Ięgę Jankowską wyniki badań za ważne i interesujące, pracę za bardzo wartościową i mogącą stanowić punkt wyjścia dla aplikacji.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszelkie wymagania stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym i wnioskuję o dopuszczenie mgr Igi Jankowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę równocześnie o wyróżnienie pracy.

