

Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Zabrze, 09.08.2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Głosz, zatytułowanej:

„Kopolimery skoniugowane – synteza chemiczna i elektrochemiczna wybranych klas kopolimerów oraz rozpoznanie ich właściwości spektroelektrochemicznych”

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską wykonano w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem promotora Pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego oraz promotora pomocniczego Pani dr hab. inż. Agnieszki Stolarczyk.

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 01.06.2022 r., zgodnie z Uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Pol. Śl. podjętą w dniu 18.05.2022 r.

Informacje ogólne

Karolina Głosz uzyskała tytuł magistra na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach w 2017 roku. W październiku 2017 roku podjęła studia doktoranckie na Politechnice Śląskiej na Wydziale Chemicznym. Z przedstawionej dokumentacji wynika, że Kandydatka nie ubiegała się uprzednio o nadanie stopnia doktora.

Na dorobek naukowy mgr inż. Karoliny Głosz składa się 9 publikacji o łącznym współczynniku wpływu $IF=28,633$ i sumarycznych punktach MEiN 870. Dorobek mgr inż. Głosz uzupełnia 5 wystąpień konferencyjnych. W latach 2017-2021 kandydatka była wykonawcą, jako doktorantka, w projekcie NCN Opus 12 ST5. Mgr inż. Głosz odbyła dwa zagraniczne pobyty badawcze na Politechnice w Eindhoven w Holandii (07.10.2018-03.11.2018) oraz na Uniwersytecie w Osace w Japonii (28.09.2019-07.12.2019).

Ocena rozprawy doktorskiej

Tematyka recenzowanej rozprawy mieści się w obszarze badań dotyczących opracowania nowych materiałów dla (opto)elektroniki organicznej, której prężny rozwój jest obserwowany na przestrzeni ostatnich dekad. Pomimo faktu, że w ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w dziedzinie syntezy półprzewodników organicznych, co przyczyniło się do ich komercyjnych zastosowań np. w diodach emitujących światło, ogniwach fotowoltaicznych (PV) trzeciej generacji, czy też w tranzystorach cienkowarstwowych, to nadal prowadzone są intensywne prace ukierunkowane na otrzymanie materiałów o jak najkorzystniejszych właściwościach, i jednocześnie pozwalających na tanią i jak najmniej skomplikowaną produkcję przemysłową urządzeń elektronicznych. Praca doktorska mgr inż. Karoliny Głosz poświęcona otrzymaniu nowych kopolimerów skoniugowanych, z uwzględnieniem opracowania metody ich syntezy oraz określeniem wybranych właściwości, wpisuje się w aktualny nurt badań współczesnej elektroniki organicznej.

Rozprawę doktorską mgr inż. Karoliny Głosz stanowi cykl sześciu artykułów (T1-T3, E1-E3). Trzy z prac zaliczonych do rozprawy doktorskiej to artykuły przeglądowe (T1-T3), a pozostałe są pracami prezentującymi wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę (E1-E3). Prace opublikowano w latach 2018-2022 w recenzowanych czasopismach naukowych z listy JCR o IF w zakresie od 2,029 do 4,598, takich jak: *Molecules* (1 praca-T1), *Polymers*, (2 prace-E1 i E2), *Current Organic Chemistry* (1 praca-T2), *European Polymer Journal* (1 praca-E3) oraz *Interenational Journal of Molecular Sciences* (1 praca-T3). Należy podkreślić wysoki sumaryczny IF tego cyklu 20,015, jak i łączną liczbę punktów według MEiN – 550. W trzech pracach (T3, E2 i E3) Doktorantka jest pierwszym autorem. Fakt ten, jak i przedstawione oświadczenia Doktorantki stanowią dowód istotnej roli Pani Głosz w wykonaniu badań oraz przygotowaniu publikacji. Wymienione artykuły naukowe tworzące rozprawę, poprzez procedury recenzowania poddano już weryfikacji naukowej, dlatego też moja uwaga koncentruje się na ocenie spójności wybranego zbioru prac oraz umiejętności Kandydatki w całościowym zaprezentowaniu zagadnień dysertacji zawartym w komentarzu do cyklu publikacji.

Przestawione do recenzji Opracowanie - komentarz do cyklu publikacji obejmuje:

- wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską, z informacją o wkładzie autorskim doktorantki (brak zwyczajowo zamieszczanych oświadczeń współautorów publikacji),
- wykaz stosowanych skrótów,
- wstęp, w którym zawarto cel i zakres pracy oraz obecny stan wiedzy (6 stron),
- metodologię, w której opisano syntezy prowadzące do otrzymania zaplanowanych (ko)polimerów oraz stosowane metody pomiarowe (10 stron),
- 10 stronicowe omówienie wyników,

- podsumowanie i wnioski liczące 1,5 strony,
- bibliografię obejmującą 35 cytowanych pozycji,
- publikacje stanowiące rozprawę doktorską,
- do rozprawy dołączono streszczenie pracy doktorskiej w j. polskim i angielskim oraz życiorys naukowy i zawodowy doktorantki.

Biorąc pod uwagę układ formalny Opracowania to należy zwrócić uwagę, że *Wykaz skrótów* nie powinien stanowić rozdziału 1. Poza tym *Wykaz* jest raczej ubogi i jednak nie obejmuje wszystkich stosowanych skrótów. Cel i zakres pracy Autorka sformułowała zbyt ogólnie w podrozdziale 2.1, w którym też ogólnikowo uzasadnia wybór podjętej tematyki. Jak wynika z opisu, celem pracy było opracowanie sposobu syntezy kopolimerów skoniugowanych zawierających założone elementy strukturalne i odpowiednią topologię makrocząsteczek, zbadanie ich właściwości elektrycznych, elektrochemicznych i spektroskopowych oraz oszacowanie ich możliwości aplikacyjnych w organicznej optoelektronice i fotowoltaice. Niestety zabrakło zdefiniowania budowy chemicznej i topologii planowanych do syntezy kopolimerów skoniugowanych oraz informacji pod kątem zastosowania, w jakich urządzeniach optoelektronicznych i ogniwach PV będą oceniane właściwości syntezowanych związków wielkocząsteczkowych. Pojawia się pytanie, co znaczy określenie „hybrydowe” kopolimery znajdujące się w celu pracy „*Przedmiotem pracy doktorskiej było opracowanie ścieżki syntezy wybranych klas kopolimerów skoniugowanych i hybrydowych...*”.

W kolejnym podrozdziale 2.2. zatytułowanym *Obecny stan wiedzy* Doktorantka podaje ogólne informacje dotyczące czynników wpływających na możliwości aplikacyjne polimerów skoniugowanych, wskazuje na kierunek modyfikacji ich właściwości poprzez wykorzystanie kopolimeryzacji oraz przedstawia sposoby syntezy tego rodzaju związków z zaznaczeniem zalet i wad metod chemicznych i elektrochemicznych. Następnie spośród różnych przedstawionych rodzajów kopolimerów skoniugowanych Autorka skupia się na kopolimerach szczepionych i można się domyślić, że kopolimery o takiej topologii będą przedmiotem badań. Jednak nadal nie wiadomo, jakie elementy strukturalne zapewniające przewodnictwo będą szczepione na polimetylowodorosiloksanie (PMHS). Dopiero z dalszych rozdziałów (rozdział 4) czytelnik dowiaduje się, że szczepione na PMHS są makrocząsteczki syntezowanego poli(3-heksylofiofenu) (P3HT) z grupami winylowymi oraz łańcuchy metakrylanu poli(glikolu etylenowego) z końcową grupą metylową lub hydroksylową (PEGMA), jak wynika z tabeli 1 - o różnych ciężarach cząsteczkowych. Kolejnym obiektem badań są kopolimery szczepione zawierające, jako grupy boczne, cząsteczki diimidu perylenowego i PEGMA, oraz kopolimery, które miały być otrzymane na drodze polimeryzacji elektrochemicznej 3-heksylofiofenu z takimi komonomerami jak indol, karbazol i fluoren. Przedstawiony stan wiedzy w zakresie tematu

pracy budzi zdecydowany niedosyt. Powinna się tutaj znaleźć charakterystyka literatury wybrana pod kątem podjętego problemu badawczego wskazująca na jej znajomość i umiejętność oceny przez Autorkę. Oczekiwany byłoby syntetyczny opis dotyczący skoniugowanych kopolimerów szczepionych zawierających łańcuchy P3HT (T1), stanowiących jeden z rodzajów związków badanych w pracy, a jak wynika z lektury pracy T3 łańcuchy polisiloksanowe nie były, oprócz pracy Doktorantki, stosowane to otrzymania kopolimerów półprzewodzących. W opisie należało również uwzględnić stan wiedzy dotyczący (ko)polimerów otrzymanych metodą elektropolimeryzacji monomerów wybranych przez Autorkę. W omawianym podrozdziale 2.2 pojawia się kilka dyskusyjnych kwestii, a mianowicie nie do końca można się zgodzić ze stwierdzeniem, że *„Kopolimery szczepione przeważnie cechują się dużą niejednorodnością struktury oraz składu...”*. To zależy od zastosowanej techniki szczepienia i stosując odpowiednie metody polireakcji np. kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, uzyskuje się dobrze zdefiniowane kopolimery. W przypadku polimerów nie jest poprawne określenie *„masa cząsteczkowa”*. Komisja Nomenklatury Makrocząsteczkowej IUPAC zaleca stosowanie określenia *„ciężar cząsteczkowy”* lub *„względna masa cząsteczkowa”* lub *„masa molowa”*. Doktorantka odnosząc się to polimeryzacji elektrochemicznej niesłusznie twierdzi, że *„Uzyskane tą metodą warstwy są przytwierdzone do elektrody, przez co uzyskany kopolimer jest nierozpuszczalny, z tego powodu charakterystyka strukturalna jest praktycznie niemożliwa”*. Budowę chemiczną takich polimerów określa się stosując spektroskopię w podczerwieni (IR), spektroskopię Ramana, czy też rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) lub spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w celu stałym. Metody te są wymienione w pracy T2 i niektóre z nich są stosowane przez Doktorantkę. Twierdzenie, że *„Kopolimery szczepione to związki o interesującej topologii łańcucha, która polega na przyłączeniu łańcuchów bocznych do łańcucha głównego otrzymując związek o strukturze „grzebieniowej.”* nie jest do końca poprawne, biorąc pod uwagę definicję makrocząsteczek szczepionych (z ang. graft) i grzebieniowych (z ang. comb).

W rozdziale 3 pt.: *Metodologia* Doktorantka opisuje zastosowane metody syntezy kopolimerów oraz techniki badawcze. Przedstawia etapy syntezy chemicznej, czyli metatezę Grignarda użytą do otrzymania regioregularnego poli(3-heksylotiofenu) (rrP3HT), reakcję hydrosililacji w celu szczepienia na polimetyloowodorosiloksanie łańcuchów P3HT lub cząsteczek diimidu perylenowego i poli(glikolu etylenowego), woltamperometrię cykliczną - zastosowaną do elektropolimeryzacji i badania właściwości elektrochemicznych, konduktometrię - wykorzystaną do wyznaczenia przewodnictwa elektrycznego, pomiary spektroelektrochemiczne oraz klasyczne techniki stosowane do potwierdzenia budowy chemicznej związków, czyli NMR oraz spektroskopię w podczerwieni. Należało tutaj też

wspomnieć o reakcji wprowadzenia grup winylowych do rrP3HT oraz o spektroskopii Ramana, którą Doktorantka stosowała do potwierdzenia budowy chemicznej polimerów otrzymanych w wyniku elektropolimeryzacji oraz o chromatografii wykluczania (SEC), której wyniki prezentuje tabela 1. Zbyt szczegółowy jest opis NMR w stosunku do opisu IR, w którym nie wspomniano o zastosowanej technice odbiciowej (ATR). Nie ma też informacji jak przygotowano próbki. Zastanawiająca jest druga część zdania wprowadzającego do opisu *Metodologii*: „Wybór ścieżki syntezy i metod badawczych wynika z dokonanego przeglądu literaturowego oraz potencjalnym znaczeniu naukowym wyników umożliwiającą publikację w wysoko punktowanych czasopiśmie”. Metody badawcze powinny być tak dobrane, aby zrealizować założone cele pracy i hipotezy badawcze. Wyjaśnienia wymaga ostatni fragment zdania z akapitu podrozdziału 3.1. dotyczący szczerzenia na PMHS łańcuchów poli(glikolu etylenowego) z końcową grupą metylową lub hydroksylową „... które pełniły rolę modyfikatora właściwości mechanicznych, elektrycznych i spektroskopowych kopolimeru (np. polielektrolitów, plastyfikatorów wewnętrznych.” Czy celem wprowadzania łańcuchów PEGMA było uzyskanie polielektrolitów i obniżenie temperatury zeszklenia kopolimerów?

Najważniejszą częścią Opracowania powinien być rozdział 4 zatytułowany *Przedstawienie i omówienie wyników badań*. We wstępie, ponownie zbyt ogólnie powtórzono przedmiot pracy doktorskiej. Niepotrzebnie w tym miejscu Doktorantka podaje szczegóły syntez, które powinny o ile już (ponieważ są opisane szczegółowo w pracach E1-E3), to znaleźć się w rozdziale 3. Bezwzględnie należało opisać, czym różnią się kopolimery szczerzone oznaczone jako SilPEG i PMS-g-PDI i podać ciężar cząsteczkowy PMHS i syntezowanego P3HT. Doktorantka zupełnie niepotrzebnie podaje, położenia zarówno sygnałów dla protonów odczytane z widm NMR jak i pasm absorpcji w podczerwieni grup funkcyjnych kopolimerów, potwierdzających ich budowę chemiczną. Informacje te znajdują się w publikacjach i nie podaje się ich w dyskusji wyników. Ponadto pozbawione komentarza niczego nie wnoszą. Natomiast należało omówić stopień szczerzenia łańcuchami P3HT i PEGMA oraz stopień podstawienia grupami diimidu perylenowego, a w tym miejscu Doktorantka odsyła czytelnika do odpowiednich publikacji. Liczba łańcuchów P3HT i PEGMA przypadająca na łańcuch polisiloksanu jak i grup diimidu perylenowego może istotnie wpływać na właściwości kopolimerów. Pod tabelą 1 znajduje się informacja, że otrzymano kopolimery z 3-heksyloctiofenu „Podczas otrzymywania kopolimerów metodami elektrochemicznymi otrzymano kopolimery z 3-hyksyloctiofenem z następującymi komonomerami: karbazol...” Natomiast w kolejnym rozdziale 4.2 okazuje się, że takich kopolimerów nie uzyskano, dlatego też błędny jest tytuł tabeli 2 „Skład otrzymanych kopolimerów”. Wyniki badań elektrochemicznych, spektroelektrochemicznych i konduktometrycznych syntezowanych (ko)polimerów (E1 i E2) przeprowadzanych w ramach

pracy doktorskiej Autorka przedstawiła w bardzo krótkim, bo trzystronicowym podrozdziale 4.1. Wyniki zaprezentowano w pięciu tabelach bez komentarza. Doktorantka całkowicie pominęła właściwości serii kopolimerów zawierających diimid perylenowy (PMS-g-PDI) opisane w pracy E3. Zamieszczanie wyników w tabelach bez jakiegokolwiek komentarza otrzymanych danych mija się z celem, należało opisać otrzymane zależności powołując się na tabele.

Przechodząc do części Podsumowanie i wnioski dowiadujemy się, dlaczego wybrano takie komonomery jak fluoren, karbazol i indol do polireakcji elektrochemicznej z 3-heksyloctiofenem. W przypadku tych komonomerów nie udało się otrzymać kopolimerów, ale można było posumować właściwości otrzymanych polimerów. Wyjaśnienia wymaga stwierdzenie *„Za pomocą reakcji hydrosililowania otrzymano kopolimer szczepiony, którego łańcuchem głównym był PMHS a bocznymi P3HT oraz PEGMA. Wstępne badania technikami woltamperometrii cyklicznej oraz in situ UV-vis-NIR tego związku wykazały, że jest to związek elektrochemicznie aktywny i może być użyteczny jako materiał aktywny w fotowoltaice.”* Nie wiadomo, o jakim kopolimerze mówi Autorka, ponieważ wszystkie cztery kopolimery z łańcuchami P3HT szczepionymi do PMHS zawierały też łańcuchy PEGMA. Poza tym bardzo ogólne stwierdzenie, że elektroaktywność elektrochemiczna świadczy o możliwości aplikacji w ogniwach fotowoltaicznych, (przy czym nie wiadomo, o jakich ogniwach jest mowa), jest zbyt daleko posuniętym wnioskiem. Dopiero tutaj dowiaduje się czytelnik, że celem pracy było też określenie wpływu ciężaru cząsteczkowego PEGMA na działanie urządzeń, ale rodzi się pytanie, jakich urządzeń? Niepoprawne jest użycie określenia (makro)komonomer i komonomer (str. 18) w stosunku do serii PEGMA, ponieważ PEGMA to polimery. Autorka stwierdza, że wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego PEGMA obserwuje się wzrost sprawności (PCE) ogniwa PV do 2,11%, ale nadal nie wiadomo o jakich ogniwach PV jest mowa. Szkoda, że Doktorantka nie omówiła szerzej zagadnienia dotyczącego zastosowania kopolimerów w ogniwach PV, tym bardziej, że w trakcie pobytu w Holandii zajmowała się otrzymywaniem ogniw PV, jak wynika z załączonego życiorysu Autorki. Brakuje odpowiedzi na pytanie, czy kopolimery zawierające poli(glikol etylenowy) z końcowymi grupami metylowymi o różnych ciężarach cząsteczkowych miały taki sam stopień szczepienia łańcuchami P3HT? Nie podała też Autorka istotnego wniosku dotyczącego wpływu rodzaju grup końcowych poli(glikolu etylenowego). Z pracy E1 wynika, że obserwowano niekorzystny wpływ grup hydroksylowych (SiPEG 1.4) w stosunku do metylowych (SiPEG 1.2) na współczynnik wypełnienia, co obniżyło PCE ogniwa PV. Zastanawiająca jest obserwacja, chyba odnosząca się do kopolimerów z diimidowymi grupami bocznymi, że *„gęstość szczepienia łańcuchów bocznych do łańcucha głównego jest inna niż gęstość szczepienia obliczona przed reakcją”*. Wyniki te oznaczają, że podczas reakcji hydrosililacji nie można kontrolować gęstości szczepienia łańcucha, a pod wiązania Si-H mogą

przełączać się inne grupy jak MeO". Czy chodzi o łańcuchy poli(glikolu etylenowego) czy podstawniki diimidowe? Co może być źródłem grup MeO? Należało podać omawiany stopień szczylenia. Zabrakło informacji o wpływie łańcuchów poli(glikolu etylenowego) na właściwości spektroelektrochemiczne oraz przewodnictwo kopolimerów.

Do Opracowania Autorka dołączyła wykaz literatury cytowanej, zawierający zaskakująco niewiele, bo 35 pozycji, które powinny być cytowane w sposób jednolity, co nie jest przestrzegane. Wielocłonowe nazwy czasopism pisze się z dużej litery.

W Opracowaniu pojawiały się mało fortunate sformułowania np.: str. 2 „...do selektywnej interakcji z gazami toksycznymi.”, „...oporność na warunki atmosferyczne...”str. 13 „...i wypada na powierzchni elektrody pracującej, zwiększając jej powierzchnię...” str. 14 „mobilność nośników ładunku...” powinna być ruchliwość nośników, „gęstość szczylenia”, str. 29 „o średniej długości łańcucha 500 g/mol”. Niedokładny jest opis tabeli 4 „Tabela 4: kluczowe parametry spektralne badanych polimerów” („parametry spektralne” to zbyt ogólne pojęcie w stosunku do prezentowanych wyników) oraz powinno być (ko)polimerów nie „polimerów”. Ponadto przyjęte jest stosowanie zapisu „Tabela 1. Opis”, a nie „Tabela 1: opis”, który stosuje Doktorantka. W Opracowaniu (rozdział 2 i 3) prezentowane są rysunki, których Autorka nie cytuje w tekście (rys. 2, rys. 4 i rys. 6), ponadto słowo „rysunek” tak samo jak „tabela” powinno być pisane z małej litery, gdy nie rozpoczyna zdania.

Podsumowując stwierdzam, że opis cyklu publikacji stanowiących rozprawę doktorską powinien być zdecydowanie lepiej przygotowany. Z Opracowania winno jasno wynikać, co było celem badań, jaka była hipoteza badawcza i jakie uzyskano wyniki. Na przykład w jakim celu wprowadzano łańcuchy poli(glikolu etylenowego) do kopolimerów polisiloksanu z P3HT (SilPEG) i z diimidowymi grupami bocznymi (PMS-g-PDI) oraz jak to przełożyło się na właściwości (spektro)elektrochemiczne i przewodnictwo badanych kopolimerów, a w końcowym etapie na parametry ogniw PV w przypadku serii SilPEG, czy też jaki był wpływ różnej zawartości grup diimidowych. Oczywiście, wszystkie informacje znajdują się w publikacjach stanowiących rozprawę (E1-E3), ale powinny się również znaleźć w komentarzu do nich, w takim zakresie, aby wykazać zrealizowanie założonych celów badań. Należy zaznaczyć, że przygotowanie dobrego komentarza do cyklu publikacji nie jest rzeczą łatwą i wymaga dużych umiejętności oraz dojrzałości naukowej. Takie opracowanie nie może być maksymalnie skróconą wersją tradycyjnej rozprawy doktorskiej. Oczekuję, że podczas obrony rozprawy Doktoranta przedstawi szczegółowo cele pracy, hipotezy badawcze i w odniesieniu do nich otrzymane wyniki.

Przechodząc do publikacji wchodzących w skład dysertacji stwierdzam, że lektura tych prac była dla mnie bardzo interesująca. Zbiór prac otwierają publikacje przeglądowe (T1-T3)

opublikowane w 2019 w *Molecules* (T1) i 2020 roku w *Current Organic Chemistry* (T2) i w *International Journal of Molecular Sciences* (T3) poświęcone (i) skoniugowanym kopolimerom szczepionym (T1), (ii) kopolimerom skoniugowanym syntezowanych metodą polimeryzacji elektrochemicznej z uwzględnieniem stosowanych metod do identyfikacji ich budowy chemicznej (T2) oraz (iii) zastosowania grup siloksanowych do funkcjonalizacji różnych powierzchni oraz jako bloków budulcowych kopolimerów szczepionych (T3). Włączone prace przeglądowe dotyczą zagadnień związanych z rozprawą doktorską. Kolejne trzy prace cyklu (E1-E3) przedstawiają wyniki badań, w których decydującą rolę odegrała Doktorantka. Pani Głósz syntezowała (ko)polimery, potwierdziła ich budowę chemiczną oraz przeprowadziła badania właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych, a także określiła przewodnictwo wybranych związków. Do otrzymania π -skoniugowanych kopolimerów metodami chemicznymi Doktorantka zastosowała metodę „szczepienia na” (z ang. grafting onto). Jako wielofunkcyjny polimer telecheliczny wybrano handlowo dostępny polimetylowodorosiloksan (E1 i E2).

W pracy E1 opublikowanej w *Polymers* w 2018 roku przedstawiono serię skoniugowanych kopolimerów szczepionych (SilPEG) otrzymanych w wyniku addycji łańcuchów syntezowanego P3HT, metakrylanu poli(glikolu etylenowego) o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym (M_n) 500 g/mol (SilPEG 1.4) oraz różniące się M_n (300, 500 i 950 g/mol) metakrylany eteru metylowego poli(glikolu etylenowego) do PMHS. Otrzymane kopolimery umożliwiły prześledzenie wpływu (i) wprowadzenia łańcuchów poli(glikolu etylenowego), (ii) rodzaju grupy końcowej hydroksylowej lub metylowej łańcuchów poli(glikolu etylenowego) oraz (iii) ciężaru cząsteczkowego PEGMA na właściwości (spektro)elektrochemiczne i przewodnictwo. Na końcowym etapie badań, kopolimery w mieszaninie z fulerenem PC₆₁BM zastosowano jako warstwy aktywne w organicznych ogniwach PV o heterozłączu objętościowym o strukturze ITO/PEDOT:PSS/SilPEG:PC₆₁BM/Al. Wytworzone ogniwa różniły się parametrami PV, co wynikało z rodzaju zastosowanego kopolimeru. Najwyższa uzyskana wydajność konwersji ogniwa wynosiła 2,1%. Nie jest to wysoka wartość, szkoda, że nie podano PCE dla ogniwa wzorcowego z warstwą aktywną P3HT:PC₆₁BM.

Kolejna praca E2 opublikowana w 2019 roku również w *Polymers* dotyczy podjętej próby otrzymania kopolimerów liniowych w wyniku polimeryzacji elektrochemicznej 3-heksylofenu z takimi komonomerami jak fluoren, karbazol i indol. Otrzymano również homopolimery: poliindol, polkarbazol i polfluoren. W wyniku kopolimeryzacji otrzymano polindol i polkarbazol z grupami 3-heksylofenu stanowiącymi podstawniki przy atomie azotu

oraz mieszaninę P3HT i polifluorenu. Przeprowadzono badania właściwości elektrochemicznych i optycznych w zakresie UV-vis otrzymanych polimerów.

Ostatnią pracę zbioru publikacji E3 opublikowano w *European Polymer Journal* w 2022 roku. W publikacji opisano trzy kopolimery szczepione otrzymane w wyniku szczepienia grup diimidu perylenowego (PDI) i PEGMA o $M_n=500$ g/mol do PMHS (PMS-g-PDI). Analizowano wpływ różnych stosunków molowych PDI do PEGMA (1:1, 1:9 i 0,05:0,95) zastosowanych do syntezy kopolimerów na rozpuszczalność, właściwości termiczne, absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-vis oraz elektrochemiczne. Opisano także badania jakości warstw kopolimerów wytworzonych metodą powlekania obrotowego, biorąc pod uwagę współczynnik chropowatości wyznaczony z pomiarów mikroskopem sił atomowych. Otrzymane kopolimery wykazywały zdolności do fotogenerowania tlenu singletowego pod wpływem działania światła o długości fali 523 nm, szkoda, że nie wspomiano, dla jakich zastosowań może to mieć znaczenie.

Warto podkreślić, że wspólną cechą omawianych prac (E1-E3) jest dbałość o szczegółową analizę budowy chemicznej syntezowanych (ko)polimerów jak i dokładna analiza właściwości (spektro)elektrochemicznych.

Reasumując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Głosz wnosi wkład w rozwój wiedzy z zakresu syntezy i badania związków wielkocząsteczkowych dedykowanych elektronice organicznej. Doktorantka udowodniła, że posiada umiejętności w obszarze syntezy (ko)polimerów skoniugowanych zarówno metodami chemicznymi jak i z wykorzystaniem polimeryzacji elektrochemicznej, badania budowy chemicznej z zastosowaniem technik ^1H NMR, IR oraz spektroskopii Ramana oraz właściwości (spektro)elektrochemicznych istotnych pod kątem zastosowań. Jednak należało poświęcić zdecydowanie więcej uwagi komentarzowi do cyklu publikacji.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska, stanowiąca cykl sześciu publikacji pod wspólnym tytułem „Kopolimery skoniugowane – synteza chemiczna i elektrochemiczna wybranych klas kopolimerów oraz rozpoznanie ich właściwości spektroelektrochemicznych”, odpowiada warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z póź. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Głosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Schab-Balunek