

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski

24.05.2024r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Darii Pakuły pt. „Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropyl)silseskwioksanów – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatory tworzyw sztucznych”

Podstawa opracowania recenzji: Pismo nr WCH/121/PN/2024 Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu prof. dr hab. Macieja Kubickiego z dnia 26.03.2024r.

Praca doktorska mgr Darii Pakuły pt. „Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropyl)silseskwioksanów – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatory tworzyw sztucznych” została wykonana pod opieką naukową promotora prof. dr hab. Bogdana Marcińca i promotora pomocniczego dr hab. Roberta Przekopa, prof. UAM, w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM oraz w Laboratorium Procesów Technologicznych Centrum Zaawansowanych Technologii UAM z wykorzystaniem infrastruktury badawczej Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu. Recenzowana praca liczy 158 stron i zawiera wprowadzenie, część literaturową, część doświadczalną, wyniki badań wraz z ich omówieniem, podsumowanie wraz z wnioskami, bibliografię (231 pozycji literaturowych) oraz spis dorobku naukowego.

Modyfikacja polimerów, zarówno chemiczna jak i fizyczna, w celu poprawy ich właściwości mechanicznych, termicznych, barierowych, etc. wzbudza duże zainteresowanie naukowców zajmujących się badaniami o charakterze podstawowym oraz aplikacyjnym. W szerokiej grupie modyfikatorów tworzyw sztucznych uwagę przykuwają związki krzemu, w tym hybrydowe związki krzemoorganiczne – silseskwiosany. Odpowiednio modyfikowane silseskwioksany, zawierające różne grupy funkcyjne, wprowadzone do matrycy polimerowej na drodze

reakcji chemicznej lub jako dodatki o charakterze fizycznym, mogą korzystnie zmieniać właściwości mechaniczne, termiczne, palność i odporność chemiczną polimerów. Wytworzone kompozyty, ew. organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe, są testowane m.in. pod kątem zastosowań w elektronice oraz jako wysokowytrzymałe powłoki i kleje.

W tym kontekście celem recenzowanej pracy doktorskiej było otrzymanie prekursora krzemooorganicznego krystalicznego okta(3-tiopropylo)silseskwioksanu i amorficznego (3-tiopropylo)polisilseskwioksanu w reakcji kondensacji hydrolytycznej 3-merkaptopropylotrimetoksylanu, jak również na drodze hydrotiolowania pochodnych podstawionych i mieszanych, a następnie określenie ich struktury oraz wybranych właściwości. Otrzymany (3-tiopropylo)polisilseskwioksan i wybrane pochodne zostały wykorzystane do modyfikacji polimerów termoplastycznych – polilaktydu i polietylenu, oraz fotoutwardzalnej żywicy metakrylowo-uretanowej; otrzymane kompozyty zostały poddane odpowiednio dobranym badaniom w celu określenia ich właściwości termicznych i mechanicznych oraz cech powierzchni i zdolności do wiązania jonów metali z roztworów wodnych. Tak zdefiniowany cel pracy dobrze wpisuje się w aktualne trendy badawcze w obszarze chemii silseskwioksanów i materiałów polimerowych.

W części literaturowej pracy mgr Daria Pakuła opisała reakcję tiol-enową, jej mechanizm i zastosowanie, silseskwioksany oraz ich wykorzystanie w roli modyfikatorów polimerów, tworzywa polietylenowe i polilaktydowe oraz utwardzanie żywic akrylanowych i uretano-akrylowych, jak również stosowane metody przetwórcze – formowanie wtryskowe, wytłaczanie oraz technologie przyrostowe. Szkoda, że części literaturowej nie wieńczą wnioski, na podstawie których łatwiej precyzyjnie określić cel rozprawy doktorskiej.

Część doświadczalna pracy zawiera opis stosowanych odczynników chemicznych, opis procedury osuszania i odtleniania związków organicznych, przedstawienie metod badawczych, opis syntez pochodnych silseskwioksanowych i modyfikacji polimerów (3-tiopropylo)silseskwioksanem (i ew. jego pochodnymi) na drodze przetwarzania w stopie oraz metodykę badań procesu wiązania wybranych jonów metali przez kompozyty polimer-silseskwioksan.

W rozdziale 5 „Wyniki badań i ich omówienie” Doktorantka przedstawiła optymalizację procesu otrzymywania prekursora krzemoorganicznego okta(3-tiopropyl)silseskwioksanu (SSQ-8H) i (3-tiopropyl)polisilseskwioksanu (SSQ-SH). Stosując różne substraty przy wybranych stosunkach molowych i dobierając odpowiednią temperaturę / czas reakcji oraz sposób oczyszczania produktów (poprzez krystalizację z roztworu), mgr Pakuła otrzymała mieszaninę produktu krystalicznego SSQ-8SH i amorficznego SSQ-SH o największej zawartości tego pierwszego. Otrzymane silseskwioksany zostały poddane analizie spektroskopowej ^1H NMR i ^{29}Si NMR i spektrometrii mas MALDI-ToF-MS - wyniki potwierdziły strukturę i rozkład statystyczny produktów kondensacji hydrolytycznej. Wyniki analizy GPC wskazują na dużą jednorodność mas molowych produktu krystalicznego; dla produktu bezpostaciowego stwierdzono większą dyspersyjność, wskazującą na występowanie populacji cząsteczek o różnych masach molowych i strukturach. Potwierdzenia takiego stanu rzeczy dostarcza analiza mikroskopowa – produkt amorficzny występuje w postaci oleistej cieczy zawierającej polikryształy o zróżnicowanych wymiarach. Otrzymane silseskwioksany są stabilne termicznie do temperatury ok. 300°C , a wśród produktów rozkładu termicznego występuje – jak zostało stwierdzone przy zastosowaniu sprzężonej metody termoanalitycznej TG-MS – siarkowodór. W następnym etapie pracy Kandydatka przeprowadziła optymalizację procesu syntezy funkcjonalizowanych związków oktapodstawionych SSQ-8S-8R poprzez reakcję okta(3-tiopropyl)silseskwioksanu z oktenem, a następnie innymi olefinami, w obecności różnych inicjatorów. W wyniku przeprowadzonych badań mgr Pakuła stwierdziła, że proces syntezy charakteryzuje się największą wydajnością przy zastosowaniu azoizobutyronitrylu (AIBN) jako czynnika inicjującego. W reakcji hydrotiolowania stosowano również metoksystyren, winylotrimetoksylan, 4-fluorostyren oraz eter allilo-2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyli. Analiza spektroskopowa metodami NMR i IR potwierdziła zajście reakcji tiol-enowej, a stabilność termiczna otrzymanych pochodnych okta(3-tiopropyl)silseskwioksanu zależy od ich budowy, zwłaszcza obecności grup aromatycznych. Badania kąta zwilżania wskazują na wpływ pochodnych krzemoorganicznych na właściwości hydrofilowo-hydrofobowe powierzchni; największą wartość kąta zwilżania - $98,4^\circ$ - występowała dla produktu reakcji hydrotiolowania eteru allilowo-glicydylowego (AGE). Analizę wyników kąta zwilżania warto byłoby rozszerzyć o wyznaczenie

wartości swobodnej energii powierzchniowej, stosując np. metodę Owensa-Wendta, co powinno ułatwić wnioskowanie o cechach powierzchni międzyfazowej.

Biorąc pod uwagę mniej skomplikowany sposób otrzymywania oraz oczyszczania amorficznego silseskwioxanu (SSQ-SH) – co warunkuje ew. przyszłe zastosowania technologiczne – mgr Pakuła zastosowała do modyfikacji polimerów głównie właśnie ten rodzaj silseskwioxanu.

W tym etapie badań Doktorantka otrzymała na drodze reakcji typu „klik” kompozyty uretanowo-akrylowe modyfikowane (3-tiopropylo)polisilsekwioxanem o zawartości modyfikatora 0.5-50% wag. Brak charakterystycznych dla grup -SH pasm absorpcji na widmach IR wskazuje na zajście reakcji tiol-enowej. Utworzona trójwymiarowa struktura usieciowana jest bardziej stabilna termicznie, co ukazały wyniki analizy TG. Wzrost zawartości silseskwioxanu w kompozycie uretanowo-akrylowym powoduje zwiększenie stałej pozostałości po degradacji; efekt ten warto byłoby przeanalizować pod kątem ew. obniżania palności. Przedmiotem badań mgr Pakuły były także kompozyty uretanowo-akrylowe otrzymane z wykorzystaniem dwufunkcyjnych pochodnych (3-tiopropylo)polisilsekwioxanu zawierających w swej strukturze grupy reaktywne -SH oraz grupy hydrofobizujące - oktylową i fluoroalkilową. Wytworzone materiały kompozytowe wykazują się znacząco podwyższonymi wartościami kąta zwilżania, maksymalnie do 100.1°.

Kandydatka otrzymała również kompozyty w oparciu o matryce polimerów termoplastycznych – polilaktydu i polietylenu. Dla kompozytów polilaktydu modyfikowanych (3-tiopropylo)polisilsekwioxanem wytwarzanych na drodze formowania wtryskowego analiza wskaźnika szybkości płynięcia prowadzi do konkluzji, że oleisty SSQ-SH pełni rolę plastyfikatora PLA, a warunkach przetwórstwa wykazuje właściwości smarne. To interesującą obserwacją, przydatną do dalszego rozwoju metod otrzymywania kompozytów polilaktydu metodami przetwarzania w stopie. Obecność silseskwioxanu sprzyja powstawaniu oddziaływań specyficznych i w konsekwencji tworzeniu się struktur uporządkowanych, co przejawia się zwiększeniem stopnia krystaliczności, obliczonego na podstawie wyników DSC. Powoduje to, w połączeniu z efektem plastyfikującym SSQ-SH, zwiększenie odporności na uderzenia oraz wydłużenia przy zerwaniu wytworzonych kompozytów. Zastosowanie analizy mikroskopowej - mikroskopii optycznej i mikroskopii SEM/EDS – pozwoliło na ocenę mikrostruktury modyfikowanych kompozytów PLA, w tym mikrostruktury przełomów, oraz analizę struktur sferolitycznych. Działanie

plastyfikujące (3-tiopropylo)polisilsekwioksanu mgr Pakuła zaobserwowała również dla kompozytów PLA wytwarzanych metodą druku 3D; nastąpiło zmniejszenie liczby defektów i bardziej korzystne przetopienie warstw wydruku.

Kompozyty polietylen/(3-tiopropylo)polisilsekwioksan nie wykazują zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do niemodyfikowanego polimeru, co może wynikać z ew. aglomeracji napełniacza i separacji fazowej; wprowadzenie dodatku SSQ-SH nie wpływa również znacząco na wartość kąta zwilżania. Układy PE/silsekwioksan (jak również układy w oparciu o żywicę metakrylowo-uretanową) wykazują zdolność do wiązania jonów miedzi i srebra z roztworów wodnych, co może w przyszłości być wykorzystane w praktycznych rozwiązaniach, np. w inżynierii środowiska.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej mgr Darii Pakuły zauważyłem pewne błędy i nieścisłości:

- str. 27 - „Fehrer”,
- str. 36 – „Polietylen został odkryty”,
- str. 37 – „charakteryzuje się zazwyczaj gęstość w zakresie ...”,
- str. 44 – „zyskuje coraz większa popularność”,
- str. 49 – jaka była charakterystyka stosowanych polimerów?
- str. 51 – cennym uzupełnieniem byłyby badania TG w atmosferze utleniającej,
- str. 63 – w jaki sposób dobierano parametry procesu wtrysku?
- str. 70 – „Parametr polidispersyjności” – raczej „dyspersyjności” (wg IUPAC),
- str. 72, rys. 28, oraz kolejne rysunki z wynikami TG – opis osi OY powinien brzmieć „Masa [%]”,
- str. 77 – „przy”,
- str. 81 – „zdecydowano na zastosowanie...”,
- str. 89, tab. 12 – stężenie kompozytu?
- str. 101 – „Region 40-70°C odpowiada za Tg...” – raczej „w zakresie temp. 40-70°C występuje Tg”, etc,
- str. 149 – „Dwufunkcyjna”.

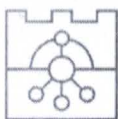
Powyższe niedociągnięcia nie obniżają wysokiej oceny recenzowanej pracy doktorskiej; ich poprawa może być natomiast przydatna przy ew. przygotowywaniu publikacji naukowych z zakresu tematycznego rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Daria Pakuła otrzymała prekursor krzemoorganicznego krystalicznego okta(3-tiopropylo)silseskwioksanu i amorficznego (3-tiopropylo)polisilseskwioksanu w reakcji kondensacji hydrolytycznej 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanu, jak również otrzymała - na drodze reakcji hydrotiolowania - pochodne podstawione i mieszane, a następnie określiła strukturę oraz wybrane właściwości otrzymanych związków. (3-tiopropylo)polisilseskwioksan i wybrane pochodne posłużyły do modyfikacji polimerów termoplastycznych – polilaktydu i polietylenu, oraz fotoutwardzalnej żywicy metakrylowo-uretanowej; otrzymane nowe materiały kompozytowe zostały poddane odpowiednio dobranym badaniom w celu określenia ich właściwości termicznych i mechanicznych oraz cech powierzchni i zdolności do wiązania jonów metali z roztworów wodnych. Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w aktualne trendy badawcze związane z otrzymywaniem nowych pochodnych silseskwioksanów oraz modyfikacją polimerów w celu poprawy ich właściwości użytkowych. Praca wnosi istotny wkład w stan wiedzy w zakresie chemii silseskwioksanów i materiałów polimerowych. Otrzymane w trakcie realizacji pracy doktorskiej wyniki mają charakter podstawowy oraz aplikacyjny, oraz stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie syntezy silseskwioksanów i modyfikacji związków wielkocząsteczkowych.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia w pełni wymagania *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, tak więc niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Darii Pakuły do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Jednocześnie, z uwagi na wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych prac oraz ich zakres, jak również znaczny dorobek naukowy i patentowy, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.





Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski

Kraków; 24.05.2024r.

Wniosek o wyróżnienie

pracy doktorskiej mgr Darii Pakuły pt. „Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropyl)silseskwioksanów – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatory tworzyw sztucznych”

W pracy doktorskiej pt. „Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropyl)silseskwioksanów – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatory tworzyw sztucznych” mgr Daria Pakuła przedstawiła optymalizację procesu otrzymywania prekursora krzemoorganicznego okta(3-tiopropyl)silseskwioksanu (SSQ-8H) i (3-tiopropyl)polisilseskwioksanu (SSQ-SH) oraz wybranych pochodnych podstawionych i mieszanych. Otrzymane silseskwioksany zostały poddane analizie spektroskopowej ^1H NMR i ^{29}Si NMR i spektrometrii mas MALDI-ToF-MS, których wyniki potwierdziły strukturę i rozkład statystyczny produktów kondensacji hydrolytycznej. Co ważne pod kątem dalszego zastosowania otrzymane silseskwioksany są stabilne termicznie do temperatury ok. 300°C . W następnym etapie pracy Kandydatka przeprowadziła optymalizację procesu syntezy funkcjonalizowanych związków oktapodstawionych SSQ-8S-8R poprzez reakcję okta(3-tiopropyl)silseskwioksanu z oktenem, a następnie innymi olefinami, w obecności różnych inicjatorów. Przeprowadzone badania kąta zwilżania wskazują na wpływ pochodnych krzemoorganicznych na właściwości hydrofilowo-hydrofobowe powierzchni. Biorąc pod uwagę mniej skomplikowany sposób otrzymywania oraz oczyszczania i izolacji amorficznego silseskwioksanu (SSQ-SH) – co warunkuje ew. przyszłe zastosowania technologiczne – mgr Pakuła zastosowała do modyfikacji polimerów głównie właśnie ten rodzaj silseskwioksanu.

Doktorantka otrzymała na drodze reakcji typu „klik” kompozyty uretanowo-akrylowe modyfikowane (3-tiopropyl)polisilseskwioksanem zawartości modyfikatora 0.5-50% wag. Brak charakterystycznych dla grup -SH pasm absorpcji na widmach IR wskazuje na zajście reakcji tiol-enowej. Utworzona trójwymiarowa struktura usieciowana jest bardziej stabilna termicznie, co ukazały wyniki analizy TG. Przedmiotem szeroko zakrojonych badań mgr Pakuły były także kompozyty

uretanowo-akrylowe otrzymane z wykorzystaniem dwufunkcyjnych pochodnych (3-tiopropyl)polisilsekwioksanu zawierających w swej strukturze grupy reaktywne -SH oraz grupy hydrofobizujące - oktylową i fluoroalkilową. Wytworzone materiały kompozytowe wykazują się znacząco podwyższonymi wartościami kąta zwilżania, maksymalnie do 100.1°.

Kandydatka otrzymała również kompozyty w oparciu o matryce polimerów termoplastycznych – polilaktydu i polietylenu. Dla kompozytów polilaktydu modyfikowanych (3-tiopropyl)polisilsekwioksanem wytwarzanych na drodze formowania wtryskowego analiza wskaźnika szybkości płynięcia prowadzi do konkluzji, że oleisty SSQ-SH pełni rolę plastyfikatora PLA, a warunkach przetwórstwa wykazuje właściwości smarne. To interesującą obserwacją, przydatną do dalszego rozwoju metod otrzymywania kompozytów polilaktydu metodami przetwarzania w stopie. Działanie plastyfikujące (3-tiopropyl)polisilsekwioksanu mgr Pakuła zaobserwowała również dla kompozytów PLA wytwarzanych metodą druku 3D; nastąpiło zmniejszenie liczby defektów i bardziej korzystne przetopienie warstw wydruku.

Kompozyty polietylen/(3-tiopropyl)polisilsekwioksan (jak również układy w oparciu o żywicę metakrylowo-uretanową) wykazują zdolność do wiązania jonów miedzi i srebra z roztworów wodnych, co może w przyszłości być wykorzystane w praktycznych rozwiązaniach, np. w inżynierii środowiska.

Mgr Pakuła jest pierwszym autorem trzech publikacji naukowych związanych z tematyką doktoratu oraz współtwórcą trzech zgłoszeń patentowych. Łączny dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo obszerny i obejmuje 34 publikacje, trzy rozdziały w monografiach, dziewięć zgłoszeń patentowych oraz liczne wystąpienia konferencyjne i udziały w realizacji projektów badawczych.

Mając na względzie szeroki zakres przeprowadzonych badań o charakterze interdyscyplinarnym, jakość dyskusji naukowej oraz innowacyjność tematyki badawczej wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Darii Pakuły.

