

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Wrocław, 07.05.2024 r.

RECENZJA**rozprawy doktorskiej Pani mgr Darii Pakuły****pt. „Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropyl)silseskwioxanów – synteza,
charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatory tworzyw sztucznych”**

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Darii Pakuły została wykonana pod kierunkiem Panów prof. dr. hab. Bogdana Marcińca oraz dr. hab. Roberta Przekopa, prof. UAM w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii oraz Laboratorium Procesów Technologicznych Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adam Mickiewicz w Poznaniu, z wykorzystaniem infrastruktury Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii. Praca została przedłożona Radzie Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych. Tytuł dysertacji jest aktualny i ciekawy, doskonale wpisujący się w obszary badawcze z wielkimi sukcesami eksplorowane od lat przez zespół Promotora pracy, światowej sławy lidera badań w zakresie syntezy, modyfikacji i zastosowań funkcjonalizowanych związków krzemooorganicznych o architekturze klatek.

Użycie poliedrycznych oligomerycznych silseskwioxanów (POSS – z ang. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*) jako modyfikatorów tworzyw sztucznych jest interesującym i obiecującym podejściem w inżynierii materiałowej. Te unikatowe nanostruktury oferują wiele korzyści, które mogą znacząco wpłynąć na właściwości polimerów. POSS mogą być uważane za hybrydę organiczną i nieorganiczną, co pozwala na tworzenie kompozytów o wyjątkowych właściwościach. Pierwszą i jedną z najważniejszych zalet stosowania POSS w tworzywach sztucznych jest znacząca poprawa ich termicznych i mechanicznych właściwości. Dzięki swojej klatkowej strukturze, POSS mogą zwiększać odporność termiczną polimerów, co jest szczególnie istotne w aplikacjach wymagających materiałów odpornych na wysokie temperatury. Ponadto, POSS mogą poprawiać odporność chemiczną i stabilność wymiarową tworzyw sztucznych, co rozszerza ich potencjalne zastosowania. Dzięki możliwości tworzenia wiązań na poziomie molekularnym z macierzą polimerową, POSS wprowadzają do kompozytów właściwości ulepszające, takie jak efektywniejsza przyczepność, zwiększona odporność na ścieranie i wyższa barierowość dla gazów. Jednakże, integracja POSS z polimerami nie jest pozbawiona wyzwań. Ich równomierne dyspergowanie w macierzy polimerowej może być trudne, a koszty produkcji kompozytów z POSS są stosunkowo wysokie

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWrocław
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

w porównaniu z tradycyjnymi modyfikatorami. Optymalizacja metod syntezy i przetwarzania, aby osiągnąć lepszą kompatybilność i efektywność kosztową, jest kluczowym obszarem badań i rozwoju. Zatem, użycie klatkowych silseskwioxanów jako modyfikatorów tworzyw sztucznych prezentuje wiele obiecujących korzyści, włączając w to poprawę właściwości mechanicznych i termicznych. Niemniej jednak, dalsze badania są niezbędne, aby przezwyciężyć istniejące wyzwania związane z ich zastosowaniem i uczynić je bardziej dostępnymi i ekonomicznie wykonalnymi dla szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych. W tak zarysowane wyzwania naukowe doskonale wpisuje się rozprawa doktorska Pani mgr Darii Pakuły, której celem było zmodyfikowanie oktakis(3-tiopropyl)oktasilseskwioxanu (uwzględniłem tę opcję nazwy za trafniejszą, w przeciwieństwie do tej w tytule rozprawy) w kierunku zastosowania ich jako modyfikatorów tworzyw sztucznych. Tak ujęty temat badań uważam za ważny, ambitny i zawierający szereg potencjalnych elementów nowości naukowej.

Rozprawa doktorska jest przygotowana w formie monografii. W związku z tym ma klasyczny układ charakterystyczny dla tego typu opracowań. Praca napisana jest poprawną polszczyzną i przystępnym dla czytelnika językiem specjalistycznym. Znalazłem w niej jedynie nieliczne literówki i niedociągnięcia stylistyczne, które są naturalne przy tak dużym opracowaniu. Praca podzielona jest na dwie zasadnicze części, tj. literaturową (23 strony) i doświadczalną wraz z omówieniem wyników badań własnych (85 stron). Całość pracy to 158 stron. Autorka odwołuje się do imponującej liczby, w zdecydowanej większości anglojęzycznych, odnośników literaturowych, tj. 231 pozycji, na które składają się prace oryginalne, przeglądowe, monografie oraz patenty. Świadczy to o szerokim przeglądzie istniejących badań w podjętym temacie. Rezultaty wyników badań zostały opublikowane w trzech specjalistycznych czasopismach naukowych z listy *Journal Citation Reports (JCR)*, tj. *ChemPlusChem* (**2022**, 87, e202200099; wydawnictwo Wiley; IF₂₀₂₂ = 3,4; punkty ministerialne: 100), *Processes* (**2023**, 11, 3285; wydawnictwo MDPI; IF₂₀₂₂ = 3,5; punkty ministerialne: 70) i *Chinese Journal of Polymer Science* (**2024**, doi: 10.1007/s10118-024-3095-7; wydawnictwo Springer; IF₂₀₂₂ = 4,3; punkty ministerialne: 70) oraz trzech polskich zgłoszeniach patentowych.

Wstęp literaturowy rozprawy doktorskiej jest solidnym opracowaniem – zarówno pod względem zakresu, jak i głębi analizy. Doktorantka szczegółowo omawia historię i rozwój badań nad chemią silseskwioxanów o strukturze zamkniętych klatek oraz reakcjami tiofenowymi, co jest istotne dla zrozumienia kontekstu naukowego jej pracy. Zawarte w dokumencie informacje świadczą o niepowierzchnym potraktowaniu tematu przez

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

Autorkę. Wstęp jest dobrze zorganizowany i obejmuje wszystkie kluczowe koncepcje potrzebne do zrozumienia pracy, w tym rozwój i zastosowania reakcji tiol-enowej, właściwości i zastosowania silseskwioksanów, a także znaczenie i zastosowania tworzyw sztucznych. Wstęp podkreśla znaczenie reakcji tiol-enowych w syntezie modyfikatorów polimerowych, oferując dogłębny wgląd w mechanizmy reakcji, w tym mechanizm rodnikowy i jonowy, oraz ich zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu. W dalszej części wstępu, Autorka omawia wybrane rodzaje polimerów, takie jak polilaktyd (PLA), polietylen (PE) i inne, oraz metody ich przetwarzania i modyfikacji. Omawia również przyszłe kierunki badań i potencjalne aplikacje modyfikowanych tworzyw, wskazując na kluczowe wyzwania i możliwości. Jednak w moim subiektywnym odczuciu, brakuje na koniec wstępu literaturowego wzmianki na temat potencjalnych wyzwań lub ograniczeń technologicznych, które mogą pojawić się w tym temacie. Dodatkowe wyjaśnienia w tych obszarach nie tylko wzmocniłyby wstęp, ale także lepiej przygotowały czytelników na zrozumienie, jakie nowe wnioski i wartości może przynieść dokonana przez mgr Pakułę praca, która jest opisana w dalszej części dysertacji. W związku z tym proszę o skomentowanie tego wątku podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

W drugiej części dysertacji, Pani mgr Daria Pakuła opisała wyniki badań własnych. Poszukiwania Doktorantki skupiły się na syntezie, charakterystyce i zastosowaniu oktakis(3-tiopropyl)oktasilseskwioksanu (akronim: SSQ-8SH) oraz (3-tiopropyl)polisilseskwioksanu (akronim: SSQ-SH) jako modyfikatorów tworzyw sztucznych. Badania obejmowały optymalizację procesów syntezy i oczyszczania tych związków, ich charakterystykę spektroskopową (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, FT-IR), spektrometryczną (MALDI-TOF-MS) oraz termiczną (TGA). Dodatkowo przeprowadzono reakcje funkcjonalizacji SSQ-8SH i SSQ-SH z różnymi reagentami, generując pochodne zawierające mieszane grupy funkcyjne. Wykorzystano te związki do modyfikacji polimerów termoplastycznych, takich jak polilaktyd (PLA) i polietylen (PE), oraz żywic fotoutwardzalnych, wykazując ich wpływ na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne modyfikowanych materiałów. Badania wykazały, że dodatek silseskwioksanów poprawia właściwości termiczne, mechaniczne i hydrofobowe kompozytów polimerowych, co czyni je interesującymi do zastosowań w inżynierii materiałowej, elektronice i medycynie. Po szczegółowym zapoznaniu się z tą częścią rozprawy nasuwają się pewne pytania, które wynikają z czystej ciekawości recenzenta. Proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się do nich podczas publicznej obrony doktoratu:

1. Jak mogą wpływać stężenia i typy funkcjonalizowanych grup w silseskwioksanach klatkowych na specyficzne właściwości końcowych polimerów, w tym na ich biokompatybilność i biodegradację?



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

2. Jaka jest ocena długoterminowej stabilności termicznej i mechanicznej wytworzonych kompozytów polimerowych w różnych warunkach środowiskowych? Od czego te parametry w głównej mierze mogą zależeć?
3. Jak Doktorantka ocenia wpływ modyfikacji silseskwioksanami na recykling i procesy degradacji modyfikowanych polimerów, co jest istotne z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska?
4. Jaki jest wpływ dodatku POSS na właściwości barierowe polimerów wobec gazów i cieczy, co ma znaczenie w przemyśle opakowaniowym oraz w produkcji membran separacyjnych?
5. Czy Kandydatka rozważała możliwość zastosowania syntezowanych silseskwioksanów w tworzeniu materiałów kompozytowych z udziałem innych wypełniaczy, takich jak włókna naturalne czy nanorurki węglowe, w celu uzyskania materiałów o złożonych właściwościach strukturalnych i funkcjonalnych? Jeśli nie, to jaka jest opinia Doktorantki na ten temat?

Powyższe pytania i obszary badawcze mogą pomóc w dalszym rozwoju tej innowacyjnej dziedziny modyfikacji polimerów i w pełniejszym wykorzystaniu potencjału silseskwioksanów w nowoczesnych technologiach materiałowych. Rozszerzenie badań w tych kierunkach przyczyniłoby się nie tylko do pogłębienia wiedzy naukowej, ale również do identyfikacji nowych możliwości komercyjnych i technologicznych, z potencjalnymi korzyściami dla wielu sektorów przemysłu.

Na pozostały dorobek naukowy Kandydatki do stopnia doktora składają się: 34 artykuły w recenzowanych czasopismach naukowych, w tym aż 17 opublikowanych w 2023 roku (!!!). Niestety większość tych prac została opublikowana we wzbudzającym wiele kontrowersji wydawnictwie *MDPI*; 3 monografie naukowe w Wydawnictwie *TYGIEL* oraz 9 polskich zgłoszeń patentowych. Doktorantka brała również czynny udział w konferencjach naukowych, wygłaszając komunikaty ustne oraz prezentując plakaty. Brała również udział w projektach badawczych, opisując tę aktywność dla 11 przypadków. Kandydatka odbyła również trzy krótkie staże naukowe, m. in. w *Chemnitz University of Technology*, w Instytucie Metali Nieżelaznych w Poznaniu oraz na Politechnice Białostockiej. Pani mgr Pakuła była również Członkinią licznych komitetów organizacyjnych międzynarodowych konferencji. Powyższa aktywność jest ponadprzeciętna jak na ten etap kariery naukowej.

Reasumując, po uważnej analizie przesłanej dokumentacji jestem przekonany, że Pani mgr Daria Pakuła jest już ukształtowaną młodą Naukowniczą, podejmującą

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN, prof. UWr
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@uwr.edu.pl

ciekawe kierunki badań i posiadającą wszelkie predyspozycje pozwalające na analizę wyników i wyciąganie trafnych wniosków naukowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Darii Pakuły spełnia wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i **wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania.**