



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, dnia 16.04.2018 r.

Prof. dr hab. Marian Zaborski

profesor zwyczajny

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Politechnika Łódzka

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mg. Mariusza Szotygi pt: „Żywice siloksanowo-silseskwioxsanowe w roli komponentów materiałów hybrydowych - synteza, charakterystyka i zastosowanie ”

Rozprawa doktorska mgr Mariusza Szotygi dotyczy problematyki opracowania otrzymywania żywic siloksanowo-silseskwioxsanowych oraz ich zastosowania jako substancji modyfikujących, napełniaczy różnych grup polimerów, mianowicie poliolefin, poliakrylanów, poliuretanów i żywic epoksydowych.

Obecnie jest to ogólny kierunek kreowania nowych materiałów inżynierskich z grupy kompozytów czy nanokompozytów polimerowych. Poprawę właściwości można uzyskać już przy niewielkim udziale wagowym napełniacza. Warunkiem koniecznym uzyskania poprawy właściwości kompozytu jest dobre zdyspergowanie napełniacza, odpowiednia wielkość jego cząstek oraz w miarę duże oddziaływania z makrocząsteczkami polimeru.

Ważna jest zatem tekstura powierzchni oraz obecność grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z polimerem. Te zagadnienia są uwzględnione w rozprawie doktorskiej mgr Mariusza Szotygi.

Praca doktorska Pana mgr. Mariusza Szotygi ma charakter interdyscyplinarny, łączy bowiem chemiczną syntezę związków krzemoorganicznych z nanotechnologią i inżynierią materiałową. Podjęta tematyka jest aktualna oraz trafna, o silnie zarysowanych aspektach aplikacyjnych. Praca została wykonana w zespole prof. dr hab. Bogdana Marcińca, promotorem pomocniczym był dr inż. Michał Dutkiewicz. Doktorant miał zatem możliwość nabycia wiedzy i doświadczeń badawczych w grupie o wysokiej, ugruntowanej pozycji krajowej i międzynarodowej. Z lektury pracy doktorskiej wynika, że możliwości te wykorzystał.

Oceniana rozprawa doktorska liczy 178 stron, jej układ jest klasyczny, typowy dla prac z zakresu chemii. Pierwsza część to wprowadzenie, część literaturowa, następne części to cel pracy, część doświadczalna, podsumowanie wyników i wnioski, literatura, dorobek doktoranta. Dziwi nieco brak streszczenia pracy. Proporcja części eksperymentalnej i dyskusji wyników do przeglądu literatury jest właściwie zachowana. Rozprawa jest udokumentowana w postaci 178 rysunków i 21 tabel. Piśmiennictwo cytowane stanowi 220 aktualnych pozycji literaturowych, obejmujących artykuły naukowe z ostatnich lat. Świadczy to również o znaczeniu i aktualności tematyki rozprawy doktorskiej.

W części literaturowej mgr Mariusz Szotyga scharakteryzował zwięźle strukturę silseskwioksanów, metody ich syntezy. Omówił rodzaje żywic z silseskwioksanów, metody funkcjonalizacji związków krzemoorganicznych oraz kierunki zastosowania silseskwioksanów.

Doktorant dokonał rzetelnej analizy doniesień literaturowych dotyczących tematu rozprawy. Moim zdaniem ten fragment pracy jest napisany w kompetentny sposób, z właściwie dobraną i aktualną literaturą przedmiotu. Z przeglądu literatury wynika jasno sformułowany cel pracy.

Autor postanowił opracować metody syntezy serii nowych żywic posiadających węzły Q⁸, z reaktywnymi wiązaniami Si-H. Chodziło o opracowanie metod syntezy zdecydowanie tańszych materiałów niż klatkowe silseskwioxany, ale o zbliżonych do nich właściwościach. Materiały te zostały wykorzystane jako napełniacze polimerów. Polimery do badań zostały wyselekcjonowane w wyjątkowo trafny sposób. Dotyczyło to polimerów masowego zastosowania, mianowicie poliolefin, polietylenu i polipropylenu. Z grupy plastomerów winylowych, otrzymywanych metodą polimeryzacji rodnikowej zaproponowano poli(metakrylan metylu). Polimerem otrzymywanym metodą poliaddycji był poliuretan (ogólnie polimer kondensacyjny), zaś żywicę reprezentowała żywica epoksydowa. Może w przyszłości warto rozszerzyć jeszcze o polimer z grupy elastomerów.

Opracowana została synteza nowych żywic siloksanowo-silseskwioxanowych w których silseskwioxany stanowiły węzły sieci połączone łańcuchami polisiloksanowymi o różnej długości. Otrzymano też żywice silseskwioxenowe o nieuporządkowanej strukturze. Została prawidłowo i jednoznacznie oceniona struktura zsyntetyzowanych materiałów, wykorzystując metody spektroskopowe w podczerwieni, NMR oraz spektroskopię XRD. Należy zwrócić uwagę, że uzyskano między innymi żywicę o bardzo dużej powierzchni właściwej 874 m²/g (żywica SiHT czyli żywica silseskwioxanowa o nieuporządkowanej strukturze). Jest to materiał o największych powierzchniach właściwych, obecnie znanych. Można

ewentualnie zastosować go nie tylko jako napełniacz polimerów, ale na przykładach w absorpcji czy katalizie. Uzyskane przez Doktoranta materiały według klasyfikacji IUPAC są materiałami mezoporowatymi, średnice porów są rzędu 5-10 nm, więc mogą być dostępne dla makrocząsteczek polimerów. Powinny one wykazywać działanie wzmacniające w polimerach.

Mgr Mariusz Szotyga poddał funkcjonalizacji żywice zawierające reaktywne wiązania Si-H. Zostały wprowadzone odpowiednie grupy dla danych rodzajów polimerów: pochodne hydroksypropylowe, glicydoksypropylowe, winylowe oraz oktylowe lub oktadecylowe.

Doktorant zastosował 17 różnych napełniaczy, co pozwoliło przygotować 78 kompozytów z pięciu różnych polimerów. Okazało się, że żywice zmieniają temperatury zeszklenia czy mięknięcia fazy krystalicznej kompozytów. Zmiany te są jednak niewielkie. Niekiedy zwiększa się nieco ruchliwość segmentalna prawdopodobnie w wyniku zwiększenia objętości swobodnej. Tak dzieje się w przypadku zastosowania tetrametylodiwinylosilsekwioxsanu w PMMA. Żywica zaś siloksanowo-silsekwioxsanowa nieco usztywnia makrocząsteczki tego polimeru.

Wpływ żywic na stabilność fazy sztywnej, krystalicznej w poliuretanach nie jest duży. Spektakularnie wzrosła natomiast odporność termiczna badanych kompozytów polimerowych zawierających żywice siloksanowo-silsekwioxsanowe, niekiedy nawet o 164°C. W zasadzie w stosunku do wszystkich badanych kompozytów polimerowych obserwuje się znaczną poprawę stabilności termicznej, nie dotyczy to zastosowania molekularnych pochodnych silsekwioxsanów. Być może dlatego, jak zauważył że Doktorant, pochodne te w poliuretanie tworzą liczne domeny krystaliczne, zaś w

przypadku zastosowania żywic siloksano-silsekwioksanowych nie obserwuje się takich domen.

Na stronie 113 rozprawy w sumie są dwie informacje, jedna z nich jest sformułowana w ten sposób, że na podstawie zdjęć SEM możemy zaobserwować tworzenie się domen krystalicznych, szczególnie przy zawartości 5% silsekwioksanu. Z analizy EDS wynika, że SF-OH zdyspergowane jest równomiernie. Może jest to ocena subiektywna, ale z fot. 125 c nie wynika równomierna dystrybucja napełniacza. Ogólnie można zauważyć, że w miarę zwiększania zawartości silsekwioksanów czy żywic z 1% do 5% dyspersja w polimerach się pogarsza. W przypadku 1% dodatku żywic do polimerów zaobserwowano znaczną poprawę stabilności termicznej kompozytów, większą niż przy 5% dodatku. Być może związane jest to zjawisko z dyspersją żywic w polimerach. Gorsza też jest dyspersja molekularnych silsekwioksanów niż żywic. Nie mogę do końca zgodzić się ze stwierdzeniem Doktoranta o stopniu dyspersji kompozytów polipropylenu (str. 152 rozprawy). Jest informacja, że dyspersja nie zależy istotnie od stopnia napełnienia. W następnym zaś zdaniu Autor pisze, że pojawiają się aglomeraty o rozmiarach $5\mu\text{m}$, czyli rozkład napełniacza jest nierównomierny. Niewielka zawartość dużych aglomeratów zdecydowanie negatywnie wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów.

Generalnie praca jest napisana poprawnie językowo i stylistycznie. Przejrzyście przedstawione są poszczególne jej elementy, co niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią rozprawy. Zauważyłem tylko drobne błędy czy dyskusyjne wyrażenia.

Strona 47, rysunek 63 mer nazywa się ϵ -kaprolakton i otrzymuje się z niego polikaprolakton. Z ϵ -kaprolaktamu otrzymuje się polikaprolaktam, czyli poliamid 6.

Str. 145 nadtlenuk benzoilu nie jest katalizatorem polimeryzacji metaktylanu metylu, ale inicjatorem. Rozpada się na rodniki, które na trwale reagują z monomerem.

Str. 153 zamiast wyrazu „wypadkach” użyłbym określenia „przypadkach”.

Wielokrotnie w pracy używane jest określenie „kompozyty na bazie polimeru...”. Uważam, że wyrazy „na bazie” nic nie wnoszą. Sam wyraz „baza” jest wieloznaczny. Można po prostu napisać „kompozyty polimeru”, czyli kompozyty PU, PMMA, PE, PP itp. „lub wyroby z PE”, a nie „na bazie PE”.

Złożoność problemów w ramach zrealizowanej rozprawy wymagała od Pana mgr Mariusza Szotygi zdobycia dużej wiedzy teoretycznej oraz zaangażowania praktycznego. Doktorant musiał opanować wieloetapowe metody syntezy żywic siloksanowo-silsekwioksanowych. Otrzymane związki były ciałami stałymi, nie rozpuszczalnymi, jedynie czasem pęczniejącymi w niektórych rozpuszczalnikach. Analiza spektroskopowa FT-IR i NMR była trudniejsza, bo dotyczyła ciał stałych. Należy zaznaczyć, że analizy potwierdziły założoną strukturę otrzymanych produktów.

Następna część eksperymentalna rozprawy wymagała opanowania zagadnień związanych z technologią polimerów, a więc ich syntezą, a w przypadku poliolefin opanowanie podstawowych procesów przetwórczych, mieszania, wytlaczania, wtrysku. Uważam jednak, że dla porządku należałoby podać warunki przetwórstwa poliolefin. Nie mam wątpliwości, że były one prawidłowo dobrane. Kompozyty były wykonane bowiem w zespole Pani prof. Krystyny Czaji na Uniwersytecie Opolskim, specjalisty z dziedziny poliolefin.

Przedstawiona do oceny rozprawa zawiera niekwestionowane elementy nowości naukowej i aplikacyjnej. Doktorant jest współautorem trzech publikacji z listy filadelfijskiej, współautorem czterech patentów i dwóch zgłoszeń patentowych. Sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich analiza, świadczą o dużej dojrzałości naukowo-badawczej mgr Mariusza Szotygi i są dowodem wysokiego poziomu przygotowania do samodzielnego prowadzenia badań naukowych czy rozwiązywania problemów praktycznych, zawodowych.

Ze względu na dużą wartość naukową i aplikacyjną pracy zebrany materiał eksperymentalny i ich prawidłowy opis i interpretację uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Mariusza Szotygi spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r.) i wnioskuję o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie zwracam się z prośbą o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Mariusza Szotygi, jeżeli spełnione są regulaminowe warunki wyróżnień na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Praca zawiera liczne elementy nowości naukowej oraz rozwiązania o znaczeniu praktycznym. Świadczy o tym chociażby dorobek naukowy. Na szczególną uwagę zasługuje współautorstwo w 4 patentach i 2 zgłoszeniach patentowych. W ramach pracy opracowano wiele syntez nowych materiałów a wyniki pomiarów są zinterpretowane właściwie.

