



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649  
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 22.03.2018 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Mariusza Szolygi

zatytułowanej

***„Żywice siloksanowo-silseskwioksanowe w roli komponentów materiałów  
hybrydowych - synteza, charakterystyka i zastosowanie”***

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

L.dz. WCH/36/BR/2018 z dnia 22 stycznia 2018 r.

Rozprawa doktorska pana mgra Mariusza Szolygi została zrealizowana w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii oraz na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, pod kierunkiem prof. dra hab. Bogdana Marcińca. Promotorem pomocniczym dysertacji jest dr inż. Michał Dutkiewicz. Warty podkreślenia jest fakt, że badania były realizowane w ramach dwóch projektów: badawczo-rozwojowego nr PBS3/A1/16/2015 „Zaawansowane technologie syntezy funkcjonalizowanych silseskwioksanów do zastosowań w materiałach specjalnych” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Badań Stosowanych oraz projektu badawczego nr UMO-2012/07/B/ST5/03042 „Silseskwioksany w polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin jako komonomery i składniki metaloorganicznych układów katalitycznych” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Te fakty świadczą o istotności problemu naukowego.

W ostatnich latach obserwuje się nieustający postęp w projektowaniu, jak i wykorzystaniu materiałów o zdefiniowanych właściwościach. W ten nurt wpisują się materiały hybrydowe i kompozytowe. W szerokim znaczeniu pojęcie „materiał hybrydowy” istnieje w nauce i przemyśle od kilkudziesięciu lat. Postęp technologiczny oraz definiowanie i wykorzystywanie nowoczesnych urządzeń jest możliwe dzięki wielofunkcyjnym materiałom o coraz to mniejszych rozmiarach, głównie nanometrycznych, a także korzystnych właściwościach. Intensywnie rozwijana nauka w ostatnich latach pozwoliła na poszerzenie

wiedzy w temacie produkcji materiałów hybrydowych czy kompozytowych o kontrolowanej wielkości oraz kształcie, co bezpośrednio przełożyło się na wzrost ilości nowatorskich materiałów, czyniąc niniejszy temat niezwykle atrakcyjnym. Świadczy o tym liczba opublikowanych prac naukowych, która dla frazy *hybrid materials* przekracza 898 500, dla *inorganic-organic hybrids* wynosi 48 530 natomiast dla *polymer composites* osiąga wartość 761 530, (dane z bazy Scopus, z dnia 22.03.2018 r.).

Nieprzerwany rozwój badań w dziedzinie chemii, nowoczesnej technologii chemicznej czy inżynierii materiałowej daje możliwość prowadzenia interdyscyplinarnych prac związanych z pozyskiwaniem zaawansowanych, funkcjonalnych układów hybrydowych. Obecnie dużym zainteresowaniem wśród naukowców cieszą się materiały wytwarzane z udziałem silseskwioksanów (materiałów hybrydowych o zróżnicowanych funkcjach chemicznych i fizycznych). Ten ciekawy temat podjął także pan mgr Mariusz Szolyga celem ich wykorzystania w projektowaniu żywic siloksanowo-silseskwioksanowych, a także w ocenie ich potencjału użytkowego.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 178 stronach maszynopisu. Struktura pracy jest klasyczna. Pierwszy element pracy to *Wprowadzenie*, a kolejny *Część literaturowa*. Dalsze rozdziały to: *Cel pracy*, *Część doświadczalna*, *Wyniki badań i ich omówienie*. Koniec pracy obejmują: *Podsumowanie wyników i wnioski*, *Literatura*, *Spis publikacji*, *patentów*, *zgłoszeń patentowych oraz wystąpień, których podstawą jest praca doktorska*, a także *Wykaz stosowanych skrótów*. Pewne zdziwienie budzi brak streszczenia pracy w języku polskim i angielskim, które są obligatoryjne wg obowiązujących regulacji legislacyjnych.

W *Części literaturowej* dysertacji pan mgr Mariusz Szolyga opisał najważniejsze kwestie dotyczące charakterystyki silseskwioksanów, uwzględniając ich różnorodne struktury oraz metody syntezy. Ponadto, dokonał przeglądu literaturowego z zakresu żywic preparowanych z udziałem silseskwioksanów. Część teoretyczną dysertacji wieńczy opis kierunków zastosowań silseskwioksanów. Opis literaturowy zawiera syntetyczne zestawienie najistotniejszych informacji, które we właściwy sposób wprowadzają czytelnika w zakres pracy doktorskiej. Doktorant nie ustrzegł się jednak pewnych błędów. Pan mgr Mariusz Szolyga wzmiankuje na stronie 11, że silseskwioksany budzą ogromne zainteresowanie wśród naukowców wskazując 300-400 prac naukowych. Wydaje się, że Autor pominął wiele doniesień literaturowych, które dotyczą innych zagadnień np. nanomateriałów, układów hybrydowych, a jednocześnie zawierają informacje o silseskwioksanach. Ponadto przy takim zestawieniu warto wskazać źródło zaczerpnięcia informacji. Reakcja opracowana w roku 1877

nosi nazwę Friedla-Craftsa, a nie Friedela-Craftsa (dotyczy podstaw oddziaływania halogenków alkilowych z węglowodorami aromatycznymi). Wskazując kierunki zastosowań silseskwioksanów Doktorant nadmienił, że przez ich chemiczne lub fizyczne zmieszanie z osnową polimerową wytwarzane są materiały hybrydowe. Nasuwa się pytanie, czy są to kompozyty polimerowe czy materiały hybrydowe i czy można zaniedbać oddziaływania synergistyczne (fizyczne i chemiczne). Z kolei schemat zamieszczony na rys. 62 w bardzo komunikatywny sposób umiejscawia poszczególne grupy związków czy materiałów. Nieco niefortunnie natomiast dokonano podziału obszarów wykorzystania silseskwioksanów, gdzie połączono dziedziny z poszczególnymi rodzajami produktów.

Podsumowując całość przeglądu teoretycznego stwierdzam, że jest to merytoryczne kompendium istotnych informacji, uwzględniające aktualny stan wiedzy z zakresu zrealizowanej pracy doktorskiej.

Przedstawiony na stronach 54 i 55 *Cel pracy* zdefiniowano w obszarze trzech nurtów. Pierwszy dotyczył opracowania metod syntezy serii nowych żywic posiadających węzły Q<sup>8</sup> nadających wysoką stabilność termiczną i jednocześnie posiadających potencjalnie reaktywne wiązania Si-H. Do tego celu Doktorant postanowił wykorzystać dichlorometylosilan, który jest około 10-krotnie tańszy od chlorodimetylosilanu używanego do otrzymania sferokrzemianu. Dzięki czemu w założeniu otrzymany produkt powinien charakteryzować się znacznie bardziej konkurencyjną ceną z jednoczesnym zachowaniem zalet silseskwioksanów o dobrze zdefiniowanej strukturze klatkowej. Drugi postawiony cel dotyczył oceny możliwości funkcjonalizacji otrzymanych żywic w oparciu o reakcję hydrosililowania, w kierunku otrzymania materiałów zdolnych do wytworzenia trwałych wiązań kowalencyjnych pomiędzy żywicami a osnową polimerową. Ostatnim z celów pracy doktorskiej jest porównanie wpływu struktury syntezowanych żywic oraz odpowiednich silseskwioksanów na wybrane właściwości materiałów hybrydowych/kompozytowych wytworzonych z ich udziałem.

Kolejną składową pracy to *Część doświadczalna*. Autor rozprawy zawarł w niej spis wykorzystanych odczynników i surowców. W dalszej części przedstawił syntetyczne informacje o technikach badawczych. Mało profesjonalnie opisano metodę wyznaczania parametrów struktury porowatej, a sposób przygotowania próbek do analizy, wg mojej oceny, jest niepoprawny. Pan mgr Mariusz Szolyga dokonał także charakterystyki metodologii syntez silseskwioksanów i żywic siloksanowo-silseskwioksanowych z zastosowaniem m.in. polikondensacji hydrolitycznej czy reakcji hydrosililowania. Kolejny opis zawiera informacje o metodach otrzymywania kompozytów polimerowych na bazie osnów uretanowych,

epoksydowych, metakrylowych i poliolefinowych (PE, PP). Ten zakres badań uznaję za bardzo ambitny, a nawet zbyt wielowątkowy.

Najobszerniejsza część pracy stanowiąca 93 strony maszynopisu to opis wyników z ich omówieniem. Poniżej przedstawię najważniejsze osiągnięcia pana mgra Mariusza Szolygi.

W pierwszym cyklu badań Doktorant opracował metodę syntezy nowych żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych, w których cząsteczki silsekwioxsanów pełniąc rolę węzłów sieci połączone są ze sobą łańcuchami polisiloksanowymi o różnej długości i różnym stopniu funkcjonalizacji grupami Si-H lub winylowymi. Pan mgr Mariusz Szolyga wykazał, że opracowane metody syntezy pozwalają na otrzymanie omawianych żywic z wysoką wydajnością w relatywnie krótkim czasie. Warto podkreślić, że zaletami opracowanych materiałów, odróżniającymi je od typowych napełniaczy tlenkowych jest także zdefiniowana struktura silsekwioxsanowych jednostek budulcowych Q<sup>8</sup> oraz możliwość modyfikacji na drodze procesów katalitycznych wieloma typami grup funkcyjnych, czyniące z nich alternatywę dla molekularnych pochodnych silsekwioxsanów. Tu chciałbym dodać, że obecnie formowane tlenkowe napełniacze o rozdrobnieniu nanometrycznym także charakteryzują się zdefiniowanymi właściwościami strukturalnymi i często mają znaczną powierzchnię właściwą. Zgadzam się natomiast, że funkcjonalność chemiczna to duża domena silsekwioxsanów i ich pochodnych.

W toku badań otrzymano również serię żywic silsekwioxsanowych o nieuporządkowanej strukturze z reaktywnymi wiązaniami Si-H umożliwiającymi, podobnie jak w przypadku żywic siloksanowo-silsekwioxsanowych, ich katalityczną funkcjonalizację w oparciu o procesy hydrosililowania olefin.

Otrzymane żywice siloksanowo-silsekwioxsanowe oraz żywicę silsekwioxsanową o nieuporządkowanej strukturze scharakteryzowano z wykorzystaniem metod spektroskopowych (FT-IR, <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR oraz XRD), mikroskopowych (SEM-EDS), analizy termicznej (TGA) oraz metod sorpcyjnych. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na jednoznaczne potwierdzenie struktury otrzymywanych materiałów oraz wykazały wyraźną zależność pomiędzy strukturą a ich morfologią, stabilnością termiczną i parametrami struktury porowatej. Autor rozprawy wykazuje, że szczególnie dobrze zależność tę zaobserwować można na podstawie różnic w wielkości powierzchni właściwych syntezowanych materiałów. Dla żywic typu SiHQ wahała się ona w przedziale od 3,4 do 293 m<sup>2</sup>/g, a dla żywicy SiHT powierzchnia właściwa wynosiła aż 874 m<sup>2</sup>/g, co klasyfikuje ją jako napełniacz o nadzwyczaj wysokiej powierzchni właściwej (UHSAS – z ang. *ultra-high surface area silica*). Niestety charakter izoterm adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> wskazuje na niepoprawne ich

wyznaczanie. Nie zawsze pętla histerezy musi mieć formę „zamkniętą” ale sposób doboru zakresu ciśnień względnych  $p/p_0$ , jak i wybór odpowiednich algorytmów np. BJH zależy od rodzaju materiału (mikro-, mezo-, makroporowaty) oraz od wielu innych czynników. Stąd nie traktowałbym tych wyników jako w pełni reprezentatywnych. Opis zamieszczony na stronie 85 świadczy o dość ograniczonej znajomości tego zagadnienia.

Z kolei przedstawione zdjęcia SEM zawierające odpowiednie powiększenia na skali nie wymagają podpisu z wartościami powiększeń. W przypadku ich powiększania bądź pomniejszania powiększenia te nie są tożsame z pierwotnymi. Jednakże jakość obrazów SEM, jak ich interpretacja nie budzą żadnych wątpliwości.

W ramach dalszych etapów badań prowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej potwierdzono podatność obu typów żywic silseskwioxanowych (SiHQ oraz SiHT) zawierających reaktywne wiązania Si-H na funkcjonalizację w procesie hydrosililowania olefin, otrzymując 36 nowych, funkcjonalizowanych żywic typu SiHQ oraz 8 nowych, organofunkcyjnych żywic typu SiHT z 8 różnymi typami grup funkcyjnych. Warto podkreślić, że dla funkcjonalizowanych żywic typu SiHQ obserwowano każdorazowo 100% konwersję wiązań Si-H, a w przypadku funkcjonalizacji żywic SiHT konwersja przekraczała wartość 50%.

Do utylitarnego zakresu aktywności Doktoranta należy zaliczyć badania nad zastosowaniem funkcjonalizowanych żywic silseskwioxanowych jako napełniaczy w preparatyce kompozytów polimerowych na osnowie poliuretanu (PU), żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6), poli(metakrylanu metylu) oraz poliolefin (HDPE oraz PP). Dobór stosowanych napełniaczy podyktowany był zgodnością chemiczną (kompatybilnością) lub reaktywnością w stosunku do konkretnej osnowy polimerowej lub reagentów (komonomerów) użytych do jej wytworzenia w aspekcie obecnych w ich strukturze grup funkcyjnych. Wybór reaktywnych grup funkcyjnych zapewnić miał wytworzenie kompozytów, w których użyty napełniacz połączony będzie z osnową polimerową za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych. Do wytworzenia wymienionych powyżej kompozytów pan mgr Mariusz Szolyga wykorzystał pochodne hydroksypropylowe, glicydyloksypropylowe, winylowe oraz alkilowe (oktylowe i oktadecylowe) żywic. W efekcie badań Doktorant przygotował 78 kompozytów o różnym stopniu napełnienia, na osnowie 5 polimerów z udziałem 17 różnych napełniaczy. Uważam ten zakres badań za bardzo wielowątkowy i wg mojej subiektywnej oceny za zbyt szeroki. Osobiście skupiłbym się na dokładniejszym przebadaniu/przeanalizowaniu dwóch trzech rodzajów osnów. Niemniej jednak otrzymane rezultaty mogą być podstawą do dalszych badań już w zawężonym obszarze.

W oparciu o wyniki analizy FT-IR otrzymanych kompozytów Doktorant wykazał skuteczne wytworzenie wiązań chemicznych pomiędzy napełniaczem i osnową polimerową. Analizy termiczna (TGA, DSC) oraz morfologiczna (SEM-EDS) próbek kompozytów potwierdziły wpływ struktury i rodzaju zastosowanych żywic na obserwowane właściwości materiałów. Stwierdzono, że już w przypadku 1% dodatku żywic do masy polimeru obserwowano znaczącą poprawę stabilności termicznej kompozytów, zmiany temperatur topnienia i krystalizacji lub zeszklenia, a także wzrost stopnia ich dyspersji w osnowie polimerowej.

O istocie otrzymanych wyników świadczy fakt, że mierzone parametry dla kompozytów wytworzonych z udziałem żywic silseskwioxanowych przewyższały te obserwowane dla kompozytów wytworzonych z udziałem molekularnych pochodnych silseskwioxanów, przygotowanych w celach porównawczych. Uważam, że celowe było porównanie tożsamyh układów z klasycznymi napełniaczami czy nanonapełniaczami (np. modyfikowanymi organofunkcyjnymi silanami). Niewątpliwie analiza finansowa komponentów i materiałów finalnych byłaby także istotnym uzupełnieniem osiągnięć technicznych.

Na podstawie przeprowadzonych badań i wyciągniętych z nich wniosków można z pełną stanowczością stwierdzić, że otrzymane i opisane w niniejszej pracy doktorskiej żywice silseskwioxanowe (typu SiHQ oraz SiHT), stanowią pełnowartościową alternatywę dla molekularnych pochodnych silseskwioxanów. Ich krótki czas syntezy i relatywnie tanie substraty pozwalają myśleć o nich jako o napełniaczach, które mogą w przyszłości być stosowane na większą skalę. Wielką zaletą omawianych materiałów jest również łatwość wprowadzania do ich struktury szerokiej palety organicznych grup funkcyjnych na drodze reakcji hydrosililowania, co z kolei pozwala na ich dużą kompatybilność z osnową polimerową lub wiązanie z nią poprzez wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy grupą funkcyjną a testowaną osnową polimerową. Ich kolejnym atutem jest także możliwość wytwarzania kompozytów o mniejszym stopniu napełnienia z zachowaniem wyraźnej poprawy parametrów fizykochemicznych niż w przypadku wykorzystania molekularnych pochodnych silseskwioxanów. Wprowadzenie żywic silseskwioxanowych do matryc polimerowych nie zaburza też w większym stopniu temperatur topnienia, krzepnięcia oraz zeszklenia kompozytów, co nie utrudnia dodatkowo późniejszych procesów przetwórczych.

Po przeczytaniu tego ważnego rozdziału nasuwa się kilka pytań. Proszę o wyjaśnienie czy zdaniem Doktoranta oddziaływanie napełniacz – osnowa winny mieć charakter chemiczny, fizyczny czy też mieszany. Ponadto czy w przypadku testowania kompozytów PP z nowo opracowanymi „dodatkami” można mówić o efekcie nukleującym, a jeżeli tak to jakie parametry o tym świadczą. Literatura przedmiotu zawiera informacje o wykorzystaniu

związków typu POSS jako nukleantów. I wreszcie kluczowe pytanie, który z przebadanych układów warto uznać za najbardziej korzystny i możliwy do tzw. komercjalizacji?

Oceniając pracę w ujęciu edytorskim stwierdzam, że ogólnie jest ona zredagowana poprawnie językowo i stylistycznie. Doktorat nie ustrzegł się jednak licznych błędów czy nieprawidłowości. Ze względu na fakt, że ich ranga jest dość mała, nie artykułuję ich bezpośrednio w przygotowanej opinii.

Chciałbym wyraźnie podkreślić bardzo wysoką wartość naukową i użyteczną zrealizowanej pracy, co jednoznacznie potwierdzają zamieszczone w pracy rezultaty. Pan mgr Mariusz Szolyga jest współautorem 2 oryginalnych publikacji i dodatkowo 1 wysłanej do oceny. Jest ponadto współtwórcą 4 wynalazków przyznanych przez UPRP i dwóch zgłoszeń patentowych, co trzeba uznać za sukces. Jak już uprzednio anonsowałem brał udział w realizacji dwóch projektów skorelowanych tematycznie z obszarem rozprawy doktorskiej.

Chciałbym podkreślić istotny wkład Doktoranta w rozwój chemii i technologii chemicznej oraz dziedzin pokrewnych, o czym świadczy m.in. oryginalność otrzymanych rezultatów. Sposób zaplanowania eksperymentów, realizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o istotnych kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są dowodem wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy realizacji pracy w przemyśle.

**Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgra Mariusza Szolygi „Żywice siloksanowo-silsekwioksanowe w roli komponentów materiałów hybrydowych - synteza, charakterystyka i zastosowanie” oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej i osiągnięciach wynalazczych jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia z 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., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Komisji Doktorskiej i Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

