

Warszawa 08.08.2022

Dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Dariusza Brząkałskiego pt. „Wpływ funkcjonalizowanych silseskwioksanów na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne niektórych materiałów polimerowych”
opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

1. Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr Dariusza Brząkałskiego dotyczy modyfikacji wybranych polimerów termoplastycznych i duroplastów za pomocą materiałów krzemoorganicznych z grupy silseskwioksanów i sferokrzemianów.

Przedstawiona do oceny praca stanowi zbiór 5 opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych opatrzonych autorskim opisem, w którym Doktorant przedstawił obszerną analizę tematu, wskazując na genezę oraz cel podjętych badań.

Z lektury załączonych publikacji wyłania się wspólny cel przeprowadzonych prac, który w mojej ocenie został przez Doktoranta poprawnie zdefiniowany jako „określenie wpływu udziału silseskwioksanów i sferokrzemianów na układy termoplastyczne (polietylenu, polipropylenu i polilaktydu) oraz duroplastyczne (żywicy epoksydowej pigmentowanej TiO_2)”. W tym kontekście szczególną uwagę zwrócono na rodzaj i stężenie użytego modyfikatora krzemoorganicznego na właściwości przetwórcze, mechaniczne i fizykochemiczne. Nie pominięto również aspektów ekonomicznych.

Tak zdefiniowana tematyka pracy doktorskiej jest w mojej ocenie nie tylko ciekawa i istotna z punktu widzenia poznawczego, ale również stanowi ważny obszar badań stosowanych nakierowanych na aplikacje przemysłowe. Widać to między innymi w samym doborze grupy bazowych polimerów, które poddano późniejszej modyfikacji. Do grupy tej należy m.in. polietylen i polipropylen, których łączna światowa produkcja stanowi ponad 50% produkcji



wszystkich tworzyw polimerowych. Kolejnym modyfikowanym polimerem z grupy termoplastów był polilaktyd (PLA). Jest to stosunkowo nowy materiał, który ze względu na ciekawe właściwości, a w szczególności biogodność i biodegradowalność, jest materiałem pożądanym w zastosowaniach biomedycznych i przemyśle spożywczym, w kontekście np. ekologicznych opakowań żywności. Na szczególną uwagę zasługuje również zastosowanie PLA jako materiału do druku 3D.

Ostatni rodzaj materiału stanowiącego polimer modyfikowany za pomocą związków krzemooorganicznych to najpopularniejsza grupa duroplastów, czyli żywice epoksydowe.

Popularność wymienionych materiałów wynika z ich specyficznych cech i właściwości, tj. stosunkowo dobrej wytrzymałości, odporności chemicznej, łatwego przetwórstwa i niskiej ceny.

W związku z masową produkcją tych polimerów nawet niewielka poprawa wymienionych parametrów stanowi istotny wkład w rozwój stosowanych obecnie materiałów i technologii ich wytwarzania.

Obecnie, w celu kształtowania specyficznych właściwości omawianych tworzyw polimerowych stosuje się różnego rodzaju dodatki: napełniacze i materiały modyfikujące, w tym np. stabilizatory, barwniki, plastyfikatory, antyspianiacze, dyspergantyp itp.

W tym kontekście zastosowanie substancji krzemooorganicznych, a w szczególności pochodnych silseskwioksanów i sferokrzemianów stanowi ciekawe i w większości nowatorskie podejście.

Istotny postęp poczyniony w zakresie syntezy tych związków daje obecnie prawie nieograniczone możliwości kształtowania zarówno samego rdzenia, jak i grup funkcyjnych niosąc za sobą również ogromne możliwości projektowania pożądaných interakcji z osnową polimerową lub innymi składnikami tworzywa (np. cząstkami napełniacza lub pigmentu). Do tej pory dodatki silseskwioksanowe i sferokrzemianowe skutecznie stosowano w tworzywach sztucznych do poprawy m.in. właściwości mechanicznych, stabilności termicznej, elektroizolacyjności oraz właściwości reologicznych. Należy jednak zwrócić uwagę, że ze względu na unikatowe właściwości mogą one być zastosowane również w kompozytach, spełniając istotną rolę czynnika zwiększającego adhezję wypełnienia do osnowy.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam, że Doktorant w sposób wyjątkowo przemyślany wybrał zakres prowadzonych badań, łącząc potrzeby rynkowe (mam tu na myśli dobór bazowych tworzyw polimerowych stanowiących największy udział w rynku tworzyw

sztucznych) z nowatorskimi rozwiązaniami w obszarze syntezy związków krzemoorganicznych jako modyfikatorów. Na uznanie zasługuje także świadome podejście Doktoranta do aspektów ekonomicznych w kontekście doboru maksymalnego udziału modyfikatorów, które w stosunku do bazowych polimerów stanowią istotny koszt.

Wysoko oceniam również formę prezentacji rozprawy doktorskiej Pana mgr Dariusza Brząkałskiego. Cała praca stanowi zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie 5 artykułów naukowych poprzedzona szeroką analizą zagadnienia opartą o bogate źródło literaturowe (aż 179 pozycji).

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Praca doktorska zawiera 389 stron. Z tego prawie 200 stron stanowią kopie 5 powiązanych tematycznie publikacji wraz z suplementami. Wydruk publikacji poprzedzony został zwięzłą analizą literaturową (ok. 40 stron), w treść której Doktorant wkomponował opis zakresu oraz głównych wniosków z prac własnych. Poza opisem merytorycznym zamieszczono również ankietę pozostałego dorobku naukowego.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej stanowi istotny wstęp do właściwych publikacji Autora umożliwiający nakreślenie szerszego kontekstu prowadzonych badań. Część ta uwzględnia analizę literaturową w oparciu o bogatą bazę publikacji (aż 179 pozycji). Należy zwrócić uwagę, że zdecydowana większość cytowanych prac została opublikowana w przeciągu ostatnich 10 lat. Świadczy to o aktualności podjętej tematyki, ale również o dobrym rozeznaniu i dużej wiedzy Doktoranta w obszarze badawczym poruszonym w rozprawie doktorskiej.

Analiza literaturowa składa się z 6 podrozdziałów i rozpoczyna się od klasyfikacji i charakterystyki budowy chemicznej silseskwioksanów i sferokrzemianów uwzględniając różne warianty rdzenia struktury i grup funkcyjnych tego typu związków. W dalszym podrozdziale w sposób zwięzły Autor opisał techniki wytwarzania tej grupy związków krzemoorganicznych.

W mojej ocenie ta część analizy literaturowej jest bardzo wartościowa, pozwala umiejscowić grupę zastosowanych w pracy modyfikatorów krzemoorganicznych w szerszej perspektywie, z której wyłania się przeświadczenie o ogromnych możliwościach projektowania struktury i właściwości tej grupy związków pod kątem ich zastosowania w tworzywach polimerowych i kompozytach.

Kolejne podrozdziały poświęcone zostały charakterystyce tworzyw polimerowych wykorzystanych w rozprawie doktorskiej. Ta część pracy w sposób przekonujący uzasadnia wybór modyfikowanych polimerów. Autor zwrócił uwagę na szczególne właściwości, cechy technologiczne i aspekty ekonomiczne, które sprawiają, że zaprezentowane materiały stanowią największy udział produkcji przemysłowej rynku tworzyw polimerowych.

Doktorant w analizie literaturowej uwzględnił nowe techniki wytwarzania produktów na bazie zmodyfikowanych tworzyw termoplastycznych z wykorzystaniem technik druku 3D. Uwzględnienie tego typu metod wytwarzania oraz aspektów ekologicznych w mojej ocenie w pełni uzasadnia tę część zakresu prac, w której Doktorant wykorzystuje Polilaktyd stanowiący biodegradowalny polimer uzyskany z kwasu mlekowego stanowiącego naturalny produkt procesów fermentacyjnych.

Analiza literaturowa kończy się omówieniem wybranych typów dodatków do polimerów oraz bogatą listą przykładów wykorzystania modyfikatorów na bazie silseskwioksanów i sferokrzemianów oraz ich wpływu na wybrane właściwości tworzyw polimerowych.

Analiza literaturowa w sposób pośredni prezentuje genezę pracy co w efekcie prowadzi do zdefiniowania przez Doktoranta celu i zakresu badań rozprawy doktorskiej. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu udziału silseskwioksanów oraz sferokrzemianów na układy polimerowe termoplastyczne (polietylenu, polipropylenu i polilaktydu) oraz duroplastyczne (żywicy epoksydowej pigmentowanej TiO_2), z uwzględnieniem struktury stosowanych silseskwioksanów (rdzenia oraz podstawników) oraz natury polimerów.

Oprócz celu typowo „inżynierskiego” jak należy rozumieć określenie wpływu udziału poszczególnych składników na wynikowe właściwości materiału, Doktorant podkreślił również znaczenie analizy właściwości fizykochemicznych składników, ich interakcji z osnową oraz stopnia dyspersji, co według mnie znacząco poszerza poznawczy charakter pracy. Doktorant wziął również pod uwagę koszty materiałów i procesów, ograniczając zakres stosowalności zaproponowanych modyfikatorów do maksymalnie 1.5% wagowego.

Doprowadziło to do zdefiniowania tezy o następującym brzmieniu: „związki w postaci pochodnych silseskwioksanowych oraz sferokrzemianowych mogą być stosowane w roli dodatków przetwórczych do tworzyw syntetycznych i układów polimerowych na bazie tworzyw omawianych w pracy, przy czym z racji kosztów ich otrzymywania, zakres ich stosowania w realnych aplikacjach przemysłowych ogranicza się do ułamka procenta

wagowego w przeliczeniu na masę tworzywa i przy takim ich udziale należy doszukiwać się poprawy cech funkcjonalnych modyfikowanych tworzyw”.

W mojej ocenie tak zdefiniowany cel jest ambitny, a określona teza, pomimo wydzwięku dość ogólnego, jest właściwie postawiona.

Właściwa część rozprawy doktorskiej Pana mgr Dariusza Brząkałskiego zawiera zbiór 5 opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych wraz oryginalnymi i również opublikowanymi załącznikami w postaci suplementów.

Pierwsze dwie prace dotyczą modyfikacji polietylenu sferokrzemianami. Obydwie publikacje mają podobny układ i obejmują zbliżony zakres badań w obszarze badań strukturalnych i termicznych. Podstawową różnicą jest zastosowanie różnych podstawników (grup funkcyjnych) modyfikatorów krzemoorganicznych przy zachowaniu sferycznego rdzenia. Pierwszy z artykułów, w kontekście wpływu modyfikacji silseskwioksanami i sferokrzemianami na właściwości, skupiony jest bardziej na właściwościach mechanicznych, drugi zaś odnosi się do właściwości związanych z przetwarzaniem polimerów, m.in. reologii. W obu przypadkach dobór podstawników uzasadniono ich największą kompatybilnością chemiczną z osnową polimerową oraz dostępnością komercyjną substratów. Taka argumentacja, w mojej ocenie w ogólności jest właściwa, ale nie do końca tłumaczy dużą różnorodność zastosowanych grup funkcyjnych.

Wyniki badań kalorymetrycznych wykazały pozytywny wpływ wybranych dodatków w szczególności na stabilność termiczną nawet przy niewielkich stężeniach wagowych sferokrzemianów sięgających 0,1% wagowego. Istotnym osiągnięciem naukowym tych prac jest określenie wpływu grup funkcyjnych, a w szczególności obecności wiązań nienasyconych, na dyspersję sferokrzemianów w osnowie polietylenu, która przekłada się bezpośrednio na większość właściwości fizykochemicznych i przetwórczych zmodyfikowanego tworzywa. Do osiągnięć technologicznych pracy należy zaliczyć określenie optymalnej zawartości sferokrzemianów (około 1%) oraz zoptymalizowanie metod homogenizacji materiałów (w tym przede wszystkim dyspersji modyfikatorów) z zastosowaniem technik wtrysku.

W trzeciej pracy zbadano wpływ analizowanej wcześniej pochodnej sferokrzemianowej SS-Limonene na właściwości polilaktydu (PLA) pod kątem zastosowania do wytwarzania elementów konstrukcyjnych w technologii druku 3D FDM. W tym przypadku rozszerzono zakres zawartości wagowej modyfikatora do 5%, co nie ma w przypadku tej technologii wytwarzania większego wpływu na ostateczny koszt uzyskanego materiału. Wyniki pracy

ujawniają, że już przy niewielkim dodatku modyfikatora, 0,25% wagowego, uzyskuje się istotną poprawę parametrów przetwórczych (obniżoną lepkość) oraz właściwości wytrzymałościowych (wzrasta wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie do zerwania), w stosunku do czystego PLA. Zauważano również wzrost kąta zwilżania materiału przez wodę po modyfikacji zastosowanym sferokrzemianem, co może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia poprawy trwałości materiału.

Następna publikacja poświęcona jest modyfikacji polipropylenu szeroką grupą sferokrzemianów i silseskwioksanów, a wśród nich także tymi samymi zastosowanymi we wcześniejszych pracach. Również zakres pracy jest podobny do zakresu badań we wcześniej prezentowanych artykułach. Podobnie jak w przypadku polietylenu zawartość wagowa modyfikatorów nie przekraczała 1%. Wyniki badań wskazują na lepszą dyspersję zastosowanych modyfikatorów w osnowie polipropylenu niż polietylenu. Przekłada to się na ich większą skuteczność w poprawie zarówno właściwości przetwórczych, jak i właściwości mechanicznych. W praktyce oznacza to także zysk ekonomiczny, ponieważ podobne efekty można uzyskać przy mniejszej zawartości „drogiego” modyfikatora.

Ostatnia praca dotyczy również modyfikacji tworzywa polimerowego sferokrzemianami. Z tą różnicą, że modyfikator pełni funkcję środka sprzęgającego dla pigmentu (TiO_2) w osnowie duroplastu (żywicy epoksydowej).

Wyniki badań pokazują, że zastosowane sferokrzemiany stanowią dobrą alternatywę dla powszechnie stosowanych środków sprzęgających. Wykazano istotną poprawę dyspersji pigmentu w osnowie oraz wzrost stabilności materiału nawet przy dodatku wagowym sferokrzemianów na poziomie poniżej 150 ppm.

Z analizy całej pracy wyłania się spójny obraz dobrze zaplanowanych i dobranych eksperymentów zmierzających do realizacji celu, który poza walorem poznawczym istotnie nakierowany jest na uzyskanie wyników o charakterze użytecznym. Jakość przeprowadzonych prac oraz forma ich prezentacji pokazuje dużą dojrzałość naukową Doktoranta.

Oczywiście, jak każda praca także i ta zawiera drobne błędy edytorskie oraz elementy dyskusyjne.

Do najważniejszych uwag merytorycznych, na które warto byłoby zwrócić uwagę i do których należałoby się odnieść należą:

- 1) Doktorant zastosował bardzo szeroką grupę związków krzemoorganicznych. Jedynym uzasadnieniem doboru poszczególnych modyfikatorów przedstawionym w pracy jest

kompatybilność z osnową. W mojej ocenie wypadałoby rozwinąć genezę doboru tych modyfikatorów biorąc pod uwagę naturę oddziaływań zarówno wewnątrz samego modyfikatora, jak i jego interakcji fizyko-chemicznej z osnową.

- 2) Na stronie 55 Autor zwraca uwagę, że brak rozpraszania modyfikatorów do poziomu molekularnego i ich obserwacja w postaci cząstek jest efektem niekompatybilności składników układu lub ich niskiej zdolności przetwarzania w wybranym procesie. Czy brak „dyspersji molekularnej” jest zawsze efektem negatywnym? W jakim kierunku według Autora powinno zmierzać projektowanie dodatków krzemoorganicznych?
- 3) Stopień dyspersji modyfikatora i innych dodatków jest jednym z kluczowych parametrów. W mojej ocenie analiza tej cechy materiału powinna być ilościowa a nie jakościowa. Czy Doktorant ma pomysł w jaki sposób ocenić tą cechę ilościowo?
- 4) Pewien niedosyt odczuwam w kontekście opisu mechanizmów stojących za wpływem typu i udziału modyfikatora na wybrane właściwości badanych tworzyw polimerowych. Na przykład: W jaki sposób poszczególne modyfikatory wpływają na wiązania w samym polimerze? Inny przykład: Czy lepsza dyspersja TiO_2 w żywicy epoksydowej po dodaniu modyfikatora wynika z interakcji fizykochemicznej z osnową czy bardziej z zmiany właściwości powierzchni cząstek pigmentu?
- 5) Po analizie szczegółowej pracy nasuwa mi się również pytanie: czy badania NMR pozwalają na jednoznaczne określenie tak złożonej, trójwymiarowej budowy wybranych związków krzemoorganicznych? Dodatkowo, należy oczekiwać, że w przypadku złożonych procesów syntezy sferokrzemianów i silseskwioksanów wielokrotnie otrzymuje się mieszaninę różnych związków. Jaka w takim przypadku jest dokładność analizy zawartości poszczególnych składników?

Chciałbym zwrócić uwagę, że odpowiedzi na przedstawione przeze mnie wątpliwości i pytania, mogą stanowić jedynie uzupełnienie i tak dobrej pracy.

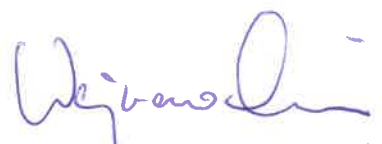
W szerszym kontekście, dorobek naukowy Pana mgr Dariusza Brząkałskiego zasługuje na uznanie w szczególności mając na uwadze obecny, wczesny, etap kariery naukowej. Doktorant jest w sumie współautorem 16 publikacji w czasopiśmie naukowych, 3 rozdziałów monografii. Był też uczestnikiem 16 konferencji międzynarodowych i 11 krajowych. Brał udział w 14 projektach głównie o zasięgu krajowym.

3. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy ważnego obszaru badawczego, związanego z chemiczną modyfikacją, najważniejszych z punktu widzenia przemysłowego, tworzyw polimerowych za pomocą specyficznej grupy związków krzemoorganicznych.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych prac oraz sposób ich realizacji, co do którego nie wnoszę istotnych uwag krytycznych, należy stwierdzić, że Autor wykazał się doskonałym opanowaniem warsztatu badawczego w szczególności w technikach syntezy materiałów oraz analizy ich mikrostruktury i właściwości. Pozwoliło to Doktorantowi w sposób prawidłowy zrealizować zaplanowane w pracy zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski, a w skutek tego zrealizować założony cel pracy.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr Dariusza Brząkałskiego pt. „Wpływ funkcjonalizowanych silseskwioksanów na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne niektórych materiałów polimerowych” spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym (ustawa z dnia 14 marca 2003 r., tekst ujednolicony z dnia 29 września 2014 r.) i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Tomasz Wejrzanowski