

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr WITOLDA BOŻEJEWICZA pt.
„Synteza modyfikacja i charakterystyka uporządkowanych, mezoporowatych żywic”**

Otrzymywanie nowych materiałów, których wartość polega nie tyle na tym, że są to nowe związki chemiczne, ale na fakcie, że znane cząsteczki ułożone są w niespotykane dotąd mikrostruktury, jest jedną z podstawowych gałęzi burzliwie rozwijającej się dziedziny – chemii materiałowej. Zbudowanie uporządkowanej w specyficzny sposób struktury nadaje znanym związkom chemicznym zupełnie nowe, niespotykane dotychczas właściwości, czasem zaskakujące także twórców nowego materiału. Może to być niezwykła wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo elektryczne, właściwości sorpcyjne, wybiórczość kompleksowania, czy aktywność katalityczna. Jakkolwiek można powiedzieć, że tego typu nowe materiały powstawały już w przeszłości, to ich uzyskanie było w dużej mierze rezultatem szczęśliwego zbiegu okoliczności, a nie zamierzonego działania.

Od jakiegoś czasu jednak pojawiają się możliwości zamierzonego konstruowania materiałów na poziomie struktur o wymiarach nanometrów lub kilkunastu nanometrów. Próbą eksploracji tego pola badań są badania mgr Witolda Bożejewicza, będące tematem ocenianej dysertacji.

Zamiarem jego było otrzymanie i określenie warunków otrzymywania substancji zawierających regularne pory o rozmiarach w zakresie mezopor, a więc ponad 2 nanometry, a zbudowanych z cząsteczek organicznych o charakterze polimerów – żywic fenolowych. Struktury te swym charakterem imitują mezoporowate sita molekularne o budulcu mineralnym.

Temat pracy nie dziwi, zważywszy na miejsce jej powstania – Pracownię Sit Molekularnych Wydziału Chemii UAM i osobę promotora – prof. dr hab. Stanisława Kowalaka. Zespół kierowany przez prof. Kowalaka od wielu lat ze znacznym powodzeniem bada rozmaite aspekty chemii i zastosowań sit molekularnych, podejmując niejednokrotnie trud pionierskich poszukiwań na nowych obszarach tej dziedziny chemii.

Mgr Bożejewicz wyznaczył sobie za cel wytworzenie mezoporowatych sit

molekularnych z żywic fenolowych (na bazie fenolu, rezorcyny, floroglucyny, i podstawionych fenoli) a także żywic mocznikowych, melaminowych, fenylendiaminowych. Komponentem aldehydowym był na ogół formaldehyd, a w niektórych przypadkach acetaldehyd. Jako mechanizmu konstruującego przestrzenne struktury z powstających na drodze polimeryzacji makrocząsteczek doktorant użył procesu tworzenia micelli w układzie detergent-woda. Micelle te stawać się miały w zamierzeniu autora matrycami (nazywa je „miękkimi”, w odróżnieniu od „twardych”, np krzemionkowych), na których to matrycach przebiegać miał proces ostatecznej polimeryzacji i utwardzania żywic, prowadzący do otrzymania struktury mezoporowatej.

W przedłożonej pracy, liczącej 137 stron autor systematycznie przedstawił tok i wyniki swoich badań. Materiał dysertacji podzielony jest na typowe działy: otwiera ją spis treści, następnie wstęp (3 str.), część literaturowa (na 45 str.), cel pracy przedstawiony na 3 str., omówienie metodyki (18 str.), prezentacja wyników (50 str.) i ich omówienie–dyskusja (5 str.) oraz wnioski końcowe (3 str.). Pracę kończy spis literatury liczący 148 pozycji. Praca zawiera ponadto streszczenie w języku angielskim oraz spis publikacji i komunikatów autora.

Część literaturowa zwięźle, ale wystarczająco informuje o aktualnym stanie wiedzy na temat użycia matryc do syntezy sit mezoporowatych, a także wprowadza w zagadnienia syntezy żywic polimerowych, jakie stały się tematem badań. Uważam, że autor zadowolająco, klarownym językiem i systematycznie wprowadza czytelnika (niekoniecznie specjalistę z dziedziny) w podstawy swych badań.

Cel pracy sformułowany jest przejrzysto i realizacja jego poszczególnych wątków jest systematycznie omawiana w następnej, najobszerniejszej części. Należy zdać sobie sprawę, że liczba zmiennych, z jakimi doktorant miał do czynienia jest bardzo znaczna i chcąc postawione zagadnienie właściwie przebadać należało systematycznie wykonać wiele eksperymentów jednostkowych według założonej procedury, która też nie była stała, ale została wykonana w kilku wariantach (cztery metody syntezy, różne metody usuwania matrycy). By nie pogubić się w tym gąszczu pozornie podobnych doświadczeń i procedur, a następnie móc dostrzec pojawiające się prawidłowości i zależności, należało rzecz całą starannie zaplanować i plan ten realizować. Tę konieczną i niewdzięczną pracę doktorant wykonał w mojej ocenie bardzo dobrze, a wyniki potrafił przedstawić według dobrze przemyślanego schematu, ułatwiającego uchwycenie głównych rezultatów i wynikających z nich tez.

Wynikiem pracy jest stwierdzenie, że można dobrać warunki syntezy żywic tak, by utworzony materiał miał strukturę mezoporowatą. Najlepsze wyniki dawała matryca typu Pluronic, tj kopolimer blokowy (polioksyetylen-polioksypropylen-

polioksyetylen), przy czym znaczenia miała wzajemna proporcja wielkości obu bloków. Otrzymane żywice wykazywały uporządkowaną strukturę, dość wąski na ogół przedział porowatości i zróżnicowaną powierzchnię właściwą (od kilku do niemal pięciuset m²/g). Właściwości produktu najsilniej zależały od substratów – najlepiej wykształcone struktury powstawały w żywicach fenolowo-formaldehydowych, rezorcynowo-formaldehydowych i rezorcynowo-floroglucynowo-formaldehydowych). Wyraźnie trudniej było uzyskać dobre wyniki w przypadku substratów aminowych (mocznik (stosunkowo najlepszy substrat), tiomocznik, melamina, *m*-fenylenodiamina).

Poprzez użycie podstawionych substratów fenolowych można było wprowadzić do struktury mezoporowatej grupy funkcyjne o określonej aktywności. Zwykle towarzyszyło temu pogorszenie parametrów struktury, a także utrata znaczącej części wprowadzonych centrów podczas usuwania matrycy. Niemniej pozostałe w mezoporach grupy manifestowały swą obecność poprzez nadanie żywicy widocznej aktywności katalitycznej. Testowane centra obejmowały kwasową grupę sulfonową, zasadowe grupy aminowe, atom chloru i jon metalu (miedzi).

Autor charakteryzował zarówno produkt, jak i procedury preparatywne za pomocą różnych technik instrumentalnych (XRD, IR, pomiary właściwości adsorpcyjnych i powierzchni, w niektórych przypadkach analiza elementarna). Techniki te były stosowane prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń.

Proces usuwania matrycy (zarówno metodą termiczną, przez ogrzewanie do 350-400°C, jak i wymywanie kwasem siarkowym) był śledzony poprzez określenie powierzchni właściwej powstałego materiału, która rosła w miarę podnoszenia temperatury i ustalała się w podanym zakresie. Autor przyjmuje, że całość polimerowej matrycy została w tym momencie usunięta. Popiera to analizą derywtograficzną (str 108) i na tej podstawie stosuje taką procedurę standardowo do większości otrzymanych produktów. Za każdym razem produkt badany jest za pomocą spektroskopii IR, a dowodem usunięcia żywicy ma być zanik pasma 1100 cm⁻¹, charakterystycznego dla wiązań C-O-C matrycy. Zakładam, że autor skrupulatnie to sprawdził, gdyż format ilustracji zamieszczonych w dysertacji nie pozwala na rozstrzygnięcie, czy pasmo to zaniknęło całkowicie. W sąsiedztwie są inne intensywne pasma i może nastąpić nakładanie na słabe pasmo resztkowe. Spektroskopia IR jest w takich przypadkach zbyt mało czułą metodą i niewielkie pozostałości matrycy mogą pozostać niezauważone. Sugeruję, że czulszą metodą byłoby wykonanie widm NMR (¹³C lub protonowych) ciała stałego. Sygnały absorpcyjne byłyby dobrze oddzielone od pozostałych i zapewne nawet niewielka ilość matrycy dałaby się zauważyć. Poza tym być może widoczne byłyby sygnały

elementów składowych cząsteczek żywicy zróżnicowane w zależności od miejsca, jakie zajmują w strukturze co pozwoliłoby na wstępne rozważania na temat ich przestrzennych relacji.

Zasadniczo im pełniejsza charakterystyka produktu i „obudowanie” eksperymentu pomiarami, tym wiarygodniejszy i bardziej wartościowy jest wynik badań. W praktyce jednak trzeba wybierać między powyższym dezyderatem, a dostępnością aparatury, zasobami finansowymi i czasem, jakim się dysponuje. Z tego powodu, powyższe uwagi co do charakterystyki formułuję nie jako kategoriyczny zarzut, ale uwagi polemiczne.

Interesujący wynik braku powstawania struktury mezoporowatej, gdy substratem fenolowym jest floroglucyna jest tylko odnotowany, bez próby chociażby spekulacji na temat przyczyny jego zaistnienia. Być może interesujące byłoby rozstrzygnięcie, czy:

- struktura nie tworzy się, mimo prawidłowego powstania micelli, czy też:

- obecność floroglucyny ma tak destrukcyjny wpływ na ich powstawanie, że w mieszaninie nie powstaje matryca, na której tworzyłyby się polimer.

Jedna z technik obserwacji micelli mogłaby tu być pomocna.

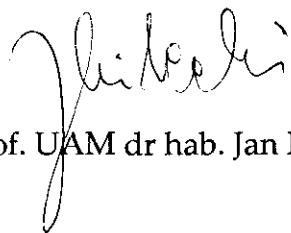
Oceniając techniczną stronę pracy, stwierdzam, że dysertacja napisana jest dobrym językiem, wywód też jest logiczny i zrozumiały. Korekta mogłaby być staranniejsza, w tekście widać, że był wielokrotnie zmieniany (co jest naturalne, ale wymaga dokładnego sprawdzenia, czy nowe części „pasują” do starych. Kilkakrotnie natknąłem się na dłuższe zdania, w których rodzaj, czas lub przypadek użytych wyrazów był inny w początkowej, a inny w końcowej części zdania. Na str 34 po rysunku nr 29 pojawia się ponownie rysunek nr 27 i dalej numeracja jest kontynuowana, mamy więc po dwa różne rysunki nr 27, 28 i 29. Na rys 24 mamy dwie grupy metylidenowe, zamiast jednej karbonylowej i jednej metylidenowej. Jest trochę „literówek” (np. intrygująca grupa „minowa” zamiast prawdopodobnie „aminowej” (str 45), a także autor nie ustrzegł się użycia żargonu laboratoryjnego (najbardziej typowe to „kwaśne i zasadowe pH”, kilkakrotnie „najmniejsza żywica”, jako „żywica o najmniejszej porowatości”, dowolne zamienianie nazw rezorcyna-rezorcynol i floroglucyna-floroglucynol).

Natomiast strona graficzna pracy nie pozwala postawić żadnych zarzutów. Ilustracje są jasne, umieszczone w odpowiednich miejscach tekstu i dobrze opisane. Można jedynie mieć pretensję do zbyt małej skali widm IR, co w połączeniu z grubością linii użytej w druku uniemożliwia śledzenie subtelnej struktury pasm.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Witold Bożejewicz zaplanował i wykonał interesujący projekt badawczy, w wyniku którego powstał zestaw danych, jakie mogą okazać się bardzo cenne i użyteczne w planowaniu syntez materiałów mezoporowatych o strukturze organicznej. Podniesione w tej recenzji braki mają charakter nowych pytań wymagających odpowiedzi i otwierających się nowych problemów badawczych. Ich rozwiązanie nie należało do celów pracy i wymienienie ich ma charakter dyskusyjny i nie dotyka merytorycznych wyników pracy, które są bardzo starannie udokumentowane i zweryfikowane, co podnosi ich użyteczność, mają też niewątpliwą wartość nowości.

Uznaję, że recenzowana praca całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie mgr Witolda Bożejewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 9 stycznia 2012



Prof. UAM dr hab. Jan Milecki