

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 10.06.2022

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Dariusza Brząkalskiego 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

Praca doktorska Pana mgr Dariusza Brząkalskiego poświęcona jest otrzymywaniu różnych pochodnych silseskwioksanowych i sferokrzemianowych oraz ocenie możliwości ich wykorzystania jako dodatków modyfikujących parametry przetwórcze i użytkowe wybranych tworzyw polimerowych zarówno termoplastycznych jak i duroplastycznych.

W dzisiejszych czasach trudno jest przecenić znaczenie tworzyw polimerowych a tym bardziej wyobrazić sobie bez nich życie. Dotyczy to zarówno codziennego życia jak i szeroko rozumianego przemysłu. Rosnąca z roku na rok produkcja różnorodnych tworzyw polimerowych liczona jest w setkach milionów ton rocznie, a największy tonażowo udział mają polimery z grupy poliolefin. Tak duże zapotrzebowanie na materiały z tej grupy wynika oczywiście z ich specyficznych własności (dobra odporność chemiczna) oraz niskich kosztów i prostoty wytwarzania (niskie temperatury zeszklenia, łatwa przetwarzalność). Niemniej istotne z praktycznego punktu widzenia są różnego rodzaju żywice epoksydowe znajdujące szerokie zastosowanie jako powłoki



ochronne, kleje, materiały izolacyjne oraz surowce do wytwarzania różnorodnych tworzyw. Obecnie w dobie nawiązań do ograniczenia produkcji syntetycznych tworzyw polimerowych szczególnego znaczenia nabierają biopolimery w tym szczególnie polilaktyd, będący głównym tworzywem wykorzystywanym w technologii druku 3D. Oprócz niewątpliwych zalet tworzyw polimerowych, posiadają one jednak również szereg ograniczeń z których najważniejsze to: brak stabilność w niskich temperaturach, stosunkowo niska wytrzymałość mechaniczna, niezadawalająca barwa oraz brak jej stabilności czy wysoka palność. Dlatego też tworzywa polimerowe zazwyczaj zawierają w swym składzie różnego rodzaju napełniacze, środki pomocnicze (modyfikatory) oraz pigmenty, których podstawowym zadaniem jest wyeliminowanie lub przynajmniej ograniczenie wspomnianych wad i/lub nadanie nowych, pożądanych własności jak również ograniczenie kosztów produkcji. Napełniacze, zarówno organiczne jak i nieorganiczne, wprowadzane do polimerów w stosunkowo dużych ilościach (niekiedy nawet kilkudziesięciu % wag.) mają za zadanie przede wszystkim poprawę własności mechanicznych tworzyw oraz obniżenie ich palności i kosztów produkcji. Jednak językiem uwagi wydają się być modyfikatory, które choć wprowadzane w bardzo małych ilościach (najczęściej poniżej 1% wag.) mają decydujący wpływ na efektywne wprowadzenie napełniaczy czy pigmentów do matrycy polimerowej. Oczywiście kluczowy jest w tym względzie odpowiedni dobór modyfikatorów uwzględniający zarówno rodzaj produkowanego tworzywa polimerowego jak i rodzaj zastosowanych napełniaczy i pigmentów. Obecnie coraz większą rolę, w charakterze modyfikatorów, odgrywają szeroko rozumiane związki krzemooorganiczne, które przede wszystkim pozwalają na poprawę zwilżalności napełniacza czy pigmentu przez matrycę polimerową (tzw. środki sprzęgające) ale również dają możliwość wpływu na proces sieciowania polimerów. Pozwala to zarówno na poprawę własności przetwórczych polimerów jak i otrzymywanie materiałów o z góry założonych własnościach fizyko-chemicznych adekwatnych do ich przeznaczenia.

Mając to wszystko na uwadze Doktorant zaproponował użycie silseskwioksanów oraz sferokrzemianów jako modyfikatorów przy otrzymywaniu wybranych

termoplastycznych (polietylen, polipropylen, polilaktyd) i duroplastycznych (żywice epoksydowe) układów polimerowych.

Biorąc pod uwagę specyficzne własności silseskwioksanów i sferokrzemianów oraz szerokie możliwości ich funkcjonalizacji uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i utylitarnego punktu widzenia.

Rozprawa doktorska Pana mgr Dariusza Brząkałskiego została przedstawiona w modnej obecnie formie monotematycznego cyklu publikacji. Wszystkie publikacje (pięć pozycji) stanowiące cykl zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych z wysokim współczynnikiem oddziaływania – Polymer Composites, Polymers (dwie prace), Molecules, Materials. Tak jak jest to przyjęte cały cykl, oprócz stanowiących go publikacji, zawiera wyczerpujący przegląd literaturowy oraz skrótowy opis najważniejszych wyników badań z odniesieniem do prac własnych Autora. Dodatkowo załączono również oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie poszczególnych publikacji oraz ankietę dorobku naukowego Doktoranta. Z punktu widzenia recenzenta taka forma doktoratu budzi ambiwalentne uczucia. Z jednej strony jest znaczącym ułatwieniem gdyż niejako zwalnia z konieczności oceny merytorycznej wyników zawartych w cyklu publikacji, bowiem zostały one już ocenione przez anonimowych recenzentów powołanych przez wymienione wcześniej czasopisma. Z drugiej jednak strony rodzi się zawsze pytanie o rolę oraz udział Doktoranta w powstaniu załączonych artykułów. Jednak przedstawione oświadczenia Doktoranta oraz współautorów, a także fakt, że we wszystkich publikacjach stanowiących cykl Pan mgr Dariusz Brząkałski jest pierwszym Autorem nie pozostawiają wątpliwości, że załączone publikacje to w głównej mierze Jego autorski wkład poparty ciężką pracą.

2. Ocena merytoryczna pracy

We wprowadzeniu Doktorant przedstawił zwięzłą analizę literatury związanej z tematyką rozprawy doktorskiej. Autor uwzględnił aż 179 pozycji literaturowych, z których zdecydowana większość została opublikowana po 2010 roku. Tak duża liczba cytowanych prac oraz ich „świeżość” jednoznacznie wskazują na aktualność poruszanej problematyki oraz rozeznanie, a co za tym idzie i wiedzę Doktoranta, w zakresie

podjętej tematyki. Rozdział ten podzielony jest na sześć podrozdziałów i rozpoczyna się od omówienia silseskwioksanów i sferokrzemianów oraz możliwości modyfikacji ich struktury, a co za tym idzie i funkcjonalności z punktu widzenia ich wykorzystania w charakterze modyfikatorów tworzyw polimerowych. Ta część wprowadzenia jest niezmiernie istotna z punktu widzenia uświadomienia sobie złożoności zachodzących procesów ale jednocześnie i potencjału który tkwi w wybranej przez Doktoranta grupie związków. Szczególnie imponujące są tu możliwości modyfikacji struktury silseskwioksanów i sferokrzemianów, co pozwala przypuszczać, że przy świadomie zaplanowanej modyfikacji mogą być one użyteczne przy otrzymywaniu szerokiej gamy różnorodnych tworzyw polimerowych.

Kolejne podrozdziały poświęcone są omówieniu tworzy polimerowych istotnych z punktu widzenia tematyki rozprawy doktorskiej. Ta część wprowadzenia pozwala zrozumieć problemy związane z otrzymywaniem poszczególnych tworzyw polimerowych oraz uświadomić sobie konieczność wprowadzania do ich składu zarówno napełniaczy i pigmentów jak i modyfikatorów. Rozdział ten kończy się przeglądem przykładów wykorzystania silseskwioksanów i sferokrzemianów w charakterze modyfikatorów różnorodnych tworzyw polimerowych.

Analiza tego rozdziału rozprawy doktorskiej pozwala zrozumieć czym kierował się Autor przy wyborze zarówno modyfikatorów jak i samych tworzyw polimerowych.

Analiza literatury pozwoliła Doktorantowi na sformułowanie w rozdziale 5 celu badań, którym 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 polimeru. Co warto podkreślić Autor ma świadomość, że dla realizacji tego celu kluczowe jest wyjaśnienie natury oddziaływań silseskwioksanów oraz sferokrzemianów z wybranymi matrycami polimerowymi oraz napełniaczami i pigmentami. Niemniej istotna jest również świadomość kosztów związanych z otrzymywaniem odpowiednich silseskwioksanów i sferokrzemianów, co automatycznie narzuca konieczność

ograniczenia ich udziału masowego do absolutnego minimum. W związku z tym założono wprowadzenie wybranych silseskwioksanów oraz sferokrzemianów na poziomie kilkudziesięciu ppm do 1,5% wag. Wszystko to doprowadziło do postawienia tezy pracy którą sformułowano jako „*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*”.

Zasadniczą część rozprawy stanowi rozdział 6, będąc cyklem pięciu publikacji poświęconych realizacji założonych celów oraz weryfikacji postawionej hipotezy badawczej.

Pierwsza praca poświęcona jest otrzymywaniu odpowiednio funkcjonalizowanych oktasferokrzemianów na drodze hydrosililowania oktaodorosferokrzemianu oraz ich użyciu jako modyfikatorów tworzyw na bazie polietylenu. Szczegółowe badania spektroskopowe (NMR, FTIR) wykazały, że zaproponowane procedury pozwalają na otrzymanie nowych klatkowych siloksanów zawierający w swej strukturze sterycznie rozbudowane grupy funkcyjne. Otrzymane oktasferokrzemiany posłużyły jako modyfikatory do otrzymywania tworzyw na bazie polietylenu. Eksperymenty związane z otrzymywaniem tworzyw zostały zaplanowane tak aby uchwycić minimalne stężenie modyfikatora, które znacząco poprawia parametry przetwórcze i/lub użytkowe. Jest to bardzo logiczne podejście zważywszy na koszt otrzymanych sferokrzemianów. Na podstawie badań termicznych (DSC, TG) i spektroskopowych (NMR, MALDI-TOF-MS) opisano precyzyjnie proces polimeryzacji i sieciowania otrzymanych sferokrzemianów w warunkach przetwórstwa polietylenu. Jest to szczególnie interesujące z naukowego punktu widzenia i stanowi podstawę do interpretacji wyników badań wpływu tych modyfikatorów na własności fizyko-chemiczne otrzymywanych tworzyw polietylenowych. Badania mikrostruktury gotowych tworzyw wykazały problemy z mieszalnością badanych sferokrzemianów ze

stopem polietylenowym, co wyjaśniono ograniczoną kompatybilnością składników. W tym zakresie wykazano znaczącą (w stosunku oktaodorosferokrzemianu oraz oktawinilosferokrzemianu) poprawę poprzez użycie otrzymanych oktasferokrzemianów z rozbudowanymi grupami funkcyjnymi. Efekt ten powiązano z osłanianiem przez te grupy funkcyjne polarnego rdzenia klatki użytych modyfikatorów. Badania mikrostruktury oraz własności mechanicznych gotowych wyrobów pozwoliły na określenie optymalnego stężenia dodatku na poziomie ok. 1% wag.

Bardzo podobny charakter ma druga praca w omawianym cyklu, opisująca otrzymywanie pięciu różnych silseskwioksanów klatkowych oraz ich użycie w charakterze modyfikatorów przy otrzymywaniu tworzyw polietylenowych. Przeprowadzone według tego samego schematu eksperymenty oraz badania wykazały (podobnie jak w przypadku sferokrzemianów) problemy z dyspersją wybranych silseskwioksanów z matrycą polietylenową. Wykazane różnice właściwości dyspersyjnych pomiędzy użytymi silseskwioksanami powiązano z amorficznym charakterem dwóch modyfikatorów, który zapobiega tworzeniu się polikrystalicznych aglomeratów. Wykazano ponadto, że tworzeniu aglomeratów można skutecznie zapobiegać poprzez użycie techniki wtrysku, gdzie występowanie dużych sił ścinających znacząco poprawia dyspersję modyfikatorów.

Przeprowadzone w obu omówionych powyżej pracach badania właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych tworzyw nie wykazały (w zdecydowanej większości) poprawy ich własności mechanicznych jednakże niektóre zastosowane modyfikatory pozwalają na sterowanie własnościami przetwórczymi polimerów oraz poprawę własności użytkowymi tworzyw - np. stabilność termiczną.

W trzeciej pracy przedstawiono badania nad otrzymywaniem kompozytów na bazie polilaktydu i jednej z otrzymanych wcześniej pochodnych sferokrzemianowych. W pracy przetestowano trzy kompozycje zawierające od 0,25 do 5% wag. sferokrzemianów. Tak znaczące zwiększenie udziału modyfikatora w przypadku otrzymywania polimerów do druku 3D jest jak najbardziej uzasadnione, gdyż nie podnosi tak dramatycznie ceny jak to ma miejsce w przypadku produkcji wielkotonażowej. W pracy wykazano, że zaproponowany modyfikator pozwala na

znaczącą poprawę właściwości przetwórczych polilaktydu w zakresie reologii (zmniejszenie lepkości, zwiększenie MFR) i adhezji międzywarstwowej w trakcie drukowania. Badania mikroskopowe otrzymanych obiektów wykazały, że podczas drukowania obiektów, ze zmodyfikowanego sferokrzemianem polilaktydu, już przy niewielkiej zawartości modyfikatora, dochodziło do znaczącej poprawy przetopu poszczególnych warstw. Jest to niezmiernie istotne gdyż niedostateczne stopienie warstw podczas druku 3D metodą FDM, jest jedną z jej podstawowych wad skutkującą otrzymywaniem elementów o niezadawalających parametrach mechanicznych oraz generującą dużą ilość odpadów. Uzyskana poprawa zespolenia poszczególnych warstw automatycznie poskutkowała gwałtowną poprawą kluczowych właściwości mechanicznych otrzymywanych elementów tj. wzrostowi uległy wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, wydłużenie przy rozciąganiu oraz udarność. Dodatek sferokrzemianów pozwolił również na zmianę właściwości powierzchniowych polilaktydu zwiększając kąt zwilżania wodą, co daje nadzieję na wzrost odporności hydrolytycznej polilaktydu. Jest to również istotne gdyż jedną z głównych wad samego polilaktydu jest podatność na degradację w obecności wilgoci.

Kolejna praca dotyczy określenia wpływu wybranych mono i oktasferokrzemianów oraz silseskwioksanów na właściwości izotaktycznego polipropylenu (iPP). Podobnie jak to miało miejsce w przypadku tworzyw na bazie polietylenu również w tym wypadku, kierując się głównie względami ekonomicznymi, ograniczono dodatek modyfikatorów na poziomie 0,1-1% wag. Przeprowadzone eksperymenty jednoznacznie wykazały, że silseskwioksany i sferokrzemiany wykazują znacznie lepszą mieszalność w iPP w stosunku do polietylenu, co powiązano z wyższymi parametrami polarności iPP. Oczywiście lepsza mieszalność modyfikatorów prowadzi automatycznie do znacząco większego ich wpływ na właściwości przetwórcze iPP i właściwości fizyko-chemiczne otrzymywanych tworzyw. Ciekawym efektem jest zaobserwowany znaczący spadek stabilności termicznej otrzymywanych tworzyw na bazie iPP, który powiązano z udziałem modyfikatorów w rekombinacji wolnych rodników. Sugeruje to, że użyte modyfikatory mogą pełnić rolę katalizatorów recyklingu termicznego polipropylenu.

Ostatnia praca w cyklu poświęcona jest ocenie wpływu pochodnych silseskwioksanowych i sferokrzemianowych na stabilność i zdolność dyspersji bieli tytanowej w żywicy epoksydowej. Wybrane trzy modyfikatory pełniły rolę czynników sprzęgających nieorganiczny pigment z organiczną matrycą. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły jednoznacznie wykazać, że zaproponowane modyfikatory stanowią realną alternatywę dla powszechnie stosowanych silanowych środków sprzęgających. Przewaga użytych silseskwioksanów polega na znaczącej poprawie stabilizacji zawiesin TiO_2 oraz siły krycia, co jest niezmiernie istotne z punktu widzenia całego procesu barwienia. Nie mniej istotny jest fakt, że użyte stężenia środków sprzęgających to zaledwie 50 -150 ppm w przeliczeniu na całą masę polimeru. Biorąc to wszystko pod uwagę ten kierunek wykorzystania silseskwioksanów i sferokrzemianów należy uznać za najbardziej perspektywiczny i realny z ekonomicznego punktu widzenia.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona oryginalne i przemyślane podejście do wykorzystania pochodnych silseskwioksanowych i sferokrzemianowych jako dodatków modyfikujących parametry użytkowe i przetwórcze wybranych tworzyw polimerowych. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktoranta z zakresu nie tylko chemii ale i inżynierii chemicznej.

Recenzowano praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie i gramatyczne oraz uwagi polemiczne.

Usterki edytorskie i gramatyczne, których jest niewiele, dotyczą przede wszystkim tzw. literówek oraz błędów gramatycznych, które wynikają w moim przekonaniu z poprawiania wcześniej napisanego tekstu. Jedynym mocno zastanawiającym faktem jest notoryczne zaczynanie nowego zdania z małej litery w sytuacji gdy zaczyna się ono od pojedynczej litery (?).

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymienił bym następujące:

- 1) W pracy nie znalazłem jednoznacznego i jasnego wytłumaczenia czym kierował się Autor przy wyborze takich a nie innych silseskwioksanów i sferokrzemianów.
- 2) Autor często używa skrótów typu TON, TOF, DGEBA, LDPE, BPA i inne, które wcześniej nie zostały rozszyfrowane. Dobrym zwyczajem jest zamieszczanie na początku pracy spisu używanych skrótów z objaśnieniem.
- 3) Strona 45 „Wyjątkiem był SS-Pinene, który dla stężenia 1% w/w podwyższył nieznacznie wartość odkształcenia przy zerwaniu” Brak odpowiedzi czemu tak jest.
- 4) Strona 46 „Podobnie, jak w PI, obserwowano głównie niekorzystny wpływ dodatków na właściwości mechaniczne folii, za wyjątkiem iBu7SSQ-3OH, gdzie dochodziło do podwyższenia wartości wytrzymałości na rozciąganie” Znow brak odpowiedzi czemu tak jest.
- 5) Strona 49 „Interesującym efektem była ponadto niewielka, ale zauważalna na podstawie pomiarów DSC zdolność wszystkich pochodnych izobutyłowych (6, 7, 8, 10), jak i krystalicznej pochodnej sferokrzemianowej 1, do nukleacji iPP do odmiany polimorficznej β ”. Z czym należy wiązać to zjawisko.
- 6) Zdanie na stronie 54 jest co najmniej dyskusyjne „Wszystkie napelniacze mają albo budowę nieorganiczną (tlenki, sole, materiały węglowe), gdzie w skali atomowej za wysoką siłę oddziaływań w materiale odpowiada sieć krystaliczna lub kowalencyjna, albo też organiczną (włókna naturalne lub syntetyczne), gdzie materiał jest polimerem kowalencyjnym” tzn. co Autor rozumie pod pojęciem budowy nieorganicznej?, Sieci krystalicznej lub kowalencyjnej? Jak sieć krystaliczna odpowiada za wysoką siłę oddziaływań?
- 7) Czy można oszacować koszt wprowadzenia poszczególnych modyfikatorów do rzeczywistej produkcji wybranych tworzyw polimerowych tzn. jak ich użycie przeniesie się na wzrost ceny końcowych produktów?

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy również podkreślić, bardzo bogaty, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy Pana mgr Dariusza

Brząkalskiego na który składa się aż 21 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, trzy rozdziały w monografiach oraz uczestnictwo w wielu krajowych i międzynarodowych konferencjach oraz projektach naukowych.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Dariusza Brząkalskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Simon Hoing