



Politechnika Wrocławska  
Wydział Chemiczny

Prof. dr hab. inż. Jolanta Grzechowiak  
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław  
tel./fax. : (071) 320 62 07  
e-mail: [Jolanta.Grzechowiak@pwr.wroc.pl](mailto:Jolanta.Grzechowiak@pwr.wroc.pl)

## RECENZJA

### **Rozprawy doktorskiej mgr Witolda Bożejewicza pt. „ Synteza, modyfikacja i charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych żywic”**

Opracowanie warunków syntezy mezoporowatych krzemionek zapoczątkowało nowy kierunek badań w inżynierii materiałowej. Zainteresowanie badawczy syntezą nie krzemionkowych materiałów mezoporowatych o uporządkowanej strukturze jest spowodowane możliwością pozyskiwania nowych materiałów znajdujących zastosowanie w katalizie, separacji oraz konstrukcji urządzeń optycznych i elektrycznych. Syntezę nie krzemionkowych materiałów mezoporowatych prowadzi się w obecności surfaktantów, tzw. miękkich matryc lub w obecności uprzednio zsyntezowanych materiałów mezoporowatych, tzw. matryc twardych. W przypadku syntezy mezoporowatych tlenków metali zróżnicowana reaktywność stosowanych prekursorów metali powoduje, że stosowanie miękkich matryc wiąże się każdorazowo z rygorystycznymi wymogami odnośnie nie tylko doboru rodzaju templatu lecz także temperatury, pH oraz rozpuszczalnika. W roku 1998 Stucky i współpracownicy publikują w Nature, stosowaną m. in. w recenzowanej pracy doktorskiej nową metodę syntezy materiałów mezoporowatych z zastosowaniem miękkich matryc definiowaną jako metoda EISA. Metoda ta polega na samoorganizowaniu się micel podczas odparowywania rozpuszczalnika. Rozwój metod syntezy, w których znajdują zastosowanie twarde matryce, został zapoczątkowany opracowaniem warunków syntezy mezoporowatego materiału węglowego CMK-3. W 2003 roku Choi i Ryoo publikują wyniki badań nad syntezą kompozytów polimerowo-węglowych otrzymywanych z zastosowaniem CMK.

Synteza mezoporowatych żywic polimerowych oraz ich funkcjonalizacja jest aktualnie rozwijanym kierunkiem badań. Otrzymanie materiałów polimerowych o uporządkowanej strukturze mezoporów jest znacznie trudniejsze aniżeli innych nie krzemionkowych materiałów. Spowodowane jest to nie tylko ograniczoną mieszalnością surfaktantu ze stosowanymi reagentami lecz także trudnością generowania mezoporów w sztywnej usieciowanej strukturze polimeru.

Ta nowa rodzina sit cząsteczkowych jest tematem badań realizowanych w pracy doktorskiej mgr Witolda Bożejewicza. Doktorant tworzy warsztat badawczy pozytywnie implementując opisane w literaturze metody syntezy mezoporowatych żywic, zaś w miarę postępu prowadzonych badań nie tylko rozszerza zakres badanych parametrów, lecz także przeprowadza modyfikacje metod syntezy w odniesieniu do zastosowań tych materiałów jako katalizatorów reakcji estryfikacji, a po wprowadzeniu miedzi poprzez użycie w syntezie żywic mieszaniny rezorcynolu i octanu miedzi II jako katalizatorów reakcji utleniania.

### Część literaturowa

W przeglądzie literatury (148 pozycji, połowę z nich stanowią pozycje z lat 2000-2011) mgr W. Bożejewicz przedstawia: (1) opis metod syntezy materiałów mezoporowatych, (2) opis oddziaływań matryca-prekursor oraz modele powstających micel, (3) mechanizm powstawania sit mezoporowatych, (4) przykłady struktur krzemionkowych materiałów oraz charakterystyczny dla nich przebieg izoterm adsorpcji, intensywności refleksów w niskokątowym zakresie XRD oraz morfologię powierzchni oznaczaną metodą TEM, (5) reakcje powstawania fenolo- i aminoplastów, (6) opis wyników badań nad syntezą mezoporowatych żywic z zastosowaniem surfaktantów amfifilowych, oraz blokowych kopolimerów, (7) opis metod modyfikacji uporządkowanych żywic mezoporowatych, (8) omówienie zastosowań mezoporowatych żywic i węgla.

### Część doświadczalna.

Opis metodyki badań, eksperymentów oraz dyskusja wyników obejmują 80 stron maszynopisu, 6 tabel oraz 73 rysunki. W badaniach wpływu warunków syntezy mezoporowatych żywic na ich teksturę i obecność uporządkowanej fazy mezoporowatej został uwzględniony wpływ rodzaju reagentów, rodzaju matrycy, stosunku reagent/matryca, kolejności dozowania reagentów, temperatury i czasu kondensacji, katalizatora oraz wpływ metody usuwania matrycy. Syntezę prowadzono wg pięciu procedur schematycznie przedstawionych na stronach 60-64.

Syntezę żywic przeprowadzono w obecności matryc definiowanych jako matryce miękkie. W syntezie żywic *fenolowo-formaldehydowych (RF)* jako miękkie matryce stosowano trójblokowe kopolimery PEO-PPO-PEO: Pluronic P123, Pluronic F127 i Pluronic F108, natomiast w syntezie żywic *rezorcynolowo-formaldehydowych (FF)* oprócz matryc stosowanych w syntezie żywic FF stosowano także Pluronic L121 oraz CTAB.

Proces kondensacji zachodził w obecności rozpuszczalnika (synteza w układzie zamkniętym – pod chłodnicą zwrotną) jak i metodą EISA - na etapie odparowywania rozpuszczalnika. Metoda EISA została także zastosowana w syntezie żywic *rezorcynolowo-floroglucynolowo-formaldehydowych*. Podczas syntezy tych żywic przeprowadzono próby zastąpienia formaldehydu acetaldehydem. W celu usunięcia matryc „miękkich” stosowano procesy: kalcynacji, ekstrakcji etanolem, roztworem kwasu solnego i acetonu oraz traktowanie próbki 48 % kwasem siarkowym w temperaturze 95 °C.

W pracy podjęto także próbę otrzymania mezoporowatych żywic *rezorcynolowo-floroglucynolowo-formaldehydowych* oraz żywic *fenolowo-formaldehydowych* z zastosowaniem matrycy twardej (SBA-15). Matrycę usuwano przy użyciu 10 % HF/1M r-r NaOH.

Syntezę żywic *FF* otrzymanych z zastosowaniem P123, F127 prowadzono także w obecności p-chlorofenolu (5-20 %wag.), mocznika, m-fenylendiaminy, 4-hydroksybenzeno-sulfonianu sodu (5-30 %wag.), zaś żywic *RF* otrzymanych z zastosowaniem matrycy F127 i F108 w obecności m-fenylendiaminy (5, 10 i 20 %wag.), melaminy (5-30 %wag.), mocznika (5-70 %wag.) oraz tiomocznika (5-20 %wag.).

Dla oceny właściwości otrzymanych materiałów mgr Witold Błażejewicz stosował XRD, SEM, TEM, FTIR adsorpcję N<sub>2</sub>, termogravimetrię, analizę elementarną. Właściwości katalityczne wybranych żywic określał w reakcji estryfikacji (kwas octowy, alkohol etylowy) i utleniania (cykloheksen), zaś charakter centrów aktywnych w konwersji alkoholu 2-propylowego.

Brak w pracy zestawienia otrzymanych żywic mezoporowatych zawierającego warunki syntezy, oznakowania prób oraz tabelarycznego zestawienia podstawowych parametrów charakteryzujących ich teksturę. znacznie utrudnia bieżącą i porównawczą analizę wyników.

Analiza wyników badań (rozdział V) i ich dyskusja (rozdział VI) nasuwa następujące uwagi i pytania:

1. W danej serii doświadczeń, np. synteza żywic RF (rozdział V.1) żywice syntezowano z zastosowaniem różnych ilości kopolimerów, różnych czasów/temperatur polikondensacji, różnych temperatur suszenia: *P-123* – 0,6 g, 24 h/70 °C, 90 °C; *P-127* – 1,1 g, 24 h/temp. pokojowa, 24 h/30 °C, 24 h 35 °C, 24 h/ 50 °C, 100 °C). Należy sądzić, że wybór podanych warunków syntezy został poprzedzony próbami wstępnymi; brak dyskusji wyników w tym zakresie. Ponadto nasuwa się pytanie dlaczego nie stosowano porównywalnych ilości matryc?
2. Temperatura kalcynacji żywic otrzymywanych w obecności kopolimerów wynosiła 360 °C. Na podstawie analizy TG dla żywicy syntezowanej w obecności kopolimeru *P-123* (Rys. 51) i *P-127* (Rys. 45) można wnioskować, że powyżej tej temperatury następuje dalszy ubytek masy otrzymanej żywicy. Autor pracy również wnioskuje, że całkowite usunięcie „miękkiej” matrycy podczas kalcynacji jest możliwe w temperaturze ok. 400 °C. Nasuwa się więc pytanie jaki będzie wpływ zwiększenia temperatury kalcynacji do temperatury odpowiadającej całkowitemu usunięciu kopolimeru na stopień uporządkowania otrzymywanych mezoporowatych żywic?
3. Brak w widmach FT-IR pasma przy liczbie falowej 1100 cm<sup>-1</sup> przypisywanego obecności stosowanych w ich preparatyce kopolimerów nie jest potwierdzeniem całkowitego ich usunięcia w stosowanych warunkach kalcynacji (360 °C/400 °C); w materiale mogą się znajdować fragmenty struktury częściowo rozłożonych kopolimerów na co wskazują wyniki analizy termogravimetrycznej (należy także zwrócić uwagę na różnice w absorpcji promieniowania przy 1100-1500 cm<sup>-1</sup>).
4. Izoterma adsorpcji dla żywicy *FF* funkcjonalizowanej przy użyciu 4-hydroksybenzenosulfonianu sodu nie jest izotermą IV typu (Rys. 67). Ponadto, czym można wytłumaczyć różnice w wartościach powierzchni właściwej oznaczonej dla żywicy *FF* (245 m<sup>2</sup>/g; str. 82) oraz dla żywic *FF* modyfikowanych z zastosowaniem 4-hydroksybenzeno-sulfonianu sodu (400 m<sup>2</sup>/g lub kilka m<sup>2</sup>/g; str. 91)?
5. Wyniki oznaczeń zawartości siarki w żywicach *FF* przed i po usunięciu matrycy (*F-127* i *P-123*) są dyskusyjne (Tab. 6 i 8). W wyniku zastosowania 10 % r-ru 4-hydroksybenzenosulfonianu sodu zawartość siarki w żywicach przed usunięciem matryc wynosiła 0,08 %; zaś po usunięciu kopolimeru zawartość siarki w żywicy (*F127*) była ok. 3,5-krotnie większa aniżeli w żywicy (*P123*). W wyniku zastosowania 15 % r-ru 4-hydroksybenzenosulfonianu sodu ilość siarki w żywicy otrzymanej z użyciem *F-127* była znacznie mniejsza aniżeli w żywicy otrzymanej z użyciem *P-123*, zaś po usunięciu matrycy znacznie większa.
6. W przypadku syntezy i charakterystyki żywic otrzymywanych w obecności p-chlorofenolu, m-fenylenodiaminy, 4-hydroksybenzeno-sulfonianu sodu, mocznika, melaminy oraz tiomocznika przy zastosowaniu dużych ilości niektórych z tych reagentów nie można mówić o funkcjonalizacji powierzchni. I tak np. w przypadku żywic *RF* otrzymywanych w obecności 30 % melaminy, 30-70 % mocznika produktem syntezy są aminoplasty. Żywice *RF* otrzymywane przy zawartości mocznika 50 %mas. charakteryzują się podobnie jak żywice otrzymane przy zawartości mocznika 5 %mas uporządkowaną strukturą mezoporowatą, lecz znacznie mniejszą powierzchnią właściwą.
7. Wyniki oznaczeń aktywności żywic *FF* należy wiązać nie z zawartością siarki lecz z zawartością grup sulfonowych, a co za tym idzie z ich kwasowością.
8. Wynik TEM dla żywicy *FF* może wskazywać, iż w stosowanych warunkach matryca (*SBA-15*) nie została całkowicie usunięta (brak w podpisie do rysunku 105 wskazania odnośnie zastosowanej metody usuwania matrycy).

9. Dyskutowany uznany przez doktoranta jako optymalny czas syntezy (96 godzin; str. 123, 2 wiersz od góry) nie znajduje odniesienia w opisie wyników badań.
10. W dyskusji wyników (str. 123, 13-12 wiersz od dołu); jak należy rozumieć porównawczą charakterystykę otrzymanej żywicy *RF* z opisanym w literaturze [105] materiałem węglowym?
11. Wątpliwości nasuwają się odnośnie wyników oznaczeń objętości porów (Tabela 7)

Do tej części mam także następujące uwagi odnośnie metodyki badań.

1. Czym można uzasadnić dobór temperatur kalcynacji (360/400 °C) oraz różny czas kalcynacji w temperaturze 360 °C otrzymywanych żywic (8 i 12 godzin)?
2. Brak wyników oznaczeń tekstury dla żywicy *RF* otrzymywanej w środowisku zasadowym z zastosowaniem F127 (str. 78) ogranicza dyskusję wpływu katalizatora (HCl/NaOH).
3. Usunięcie templaty z żywicy *FF* funkcjonalizowanej przy użyciu 4-hydroksybenzenosulfonianu sodu na drodze 2-krotnego traktowania próbki (2 g) 200 cm<sup>3</sup> 48 % roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prowadzi nie tylko do usunięcia templaty, lecz także do dalszej funkcjonalizacji powierzchni o czym świadczą wyniki FT-IR (Rys. 66, Rys. 74) oraz zawartość siarki oznaczona dla żywic po syntezie oraz po usunięciu matrycy (Tab. 6 i 8).
4. Nie sprecyzowano ilości m-fenylenodiaminy oraz melaminy stosowanych podczas syntezy żywic *FF* (str.88).
5. Czy podana temperatura kondensacji/sieciowania żywicy w obecności SBA-15 wynosi 450 °C?

#### Uwagi redakcyjne

1. Przyjęty sposób redagowania części doświadczalnej pociąga za sobą konieczność precyzyjnego podpisu rysunków; nie zachowanie tej zasady powoduje, że zamieszczone rysunki są często nieczytelne bez zapoznania się z opisem preparatyki materiału, np. Rys 52 i 53 (Rys. 53 jaka ilość P123), Rys. 92 i 95 (brak w podpisach podanego rodzaju matrycy).
2. Autor stwierdza, że żywica otrzymywana z użyciem P123 charakteryzuje się niewielkim uporządkowaniem struktury (str. 72), zaś żywice otrzymywane z użyciem P127 i F108 – cechuje uporządkowana struktura. Nie potwierdza tego Rys. 39 i 45; wg przyjętej skali intensywność refleksów przy  $2\Theta = 0,7$  dla tych prób jest porównywalna.
3. Autor pracy niektóre z otrzymanych żywic charakteryzuje w sposób opisowy jako materiały posiadające powierzchnię kilkunastu m<sup>2</sup>/g (np. str. 77); brak wyników.
4. Wyniki SEM - nieczytelna skala rys. 42.
5. Rys. 66; przyjęta na tym rysunku (widma FT-IR) skala i brak oznakowania pasm charakterystycznych nie pozwala na analizę dyskutowanych wyników.
6. Brak warunków syntezy żywic (Rys. 56).
7. Powinno być grupy CH w pierścieniu aromatycznym (str. 90, 2 wiersz od dołu).
8. Wyniki oznaczeń zawartości siarki w żywicach po syntezie (Tab. 6) powinny być podane z taką samą dokładnością jak wyniki zamieszczone w Tab. 8.
9. Różne dane odnośnie ilości melaminy stosowanej w syntezie żywic melaminowo-rezorcynowo-formaldehydowych: 5-30 % (str. 108), 10-40 % (Rys. 89); podobne różnice dotyczą ilości m-fenylenodiaminy: 5 i 10 % (str. 105), 5,10 i 20 % (Rys. 85).
10. Pozycje literaturowe [128] i [148] brak roku wydania.

#### **Podsumowanie**

Rozprawa doktorska Witolda Bożejewicza jest pierwszą z tego zakresu pracą badawczą realizowaną w pracowni Sit Molekularnych Wydziału Chemii UAM. Po dokonanych na podstawie danych literaturowych wstępnym doborze metod syntezy żywic *FF* i *RF* z użyciem

miękkich matryc (trójblokowe kopolimery EO-PO-EO) oraz matryc twardych (SBA-15), a także metod usuwania tych matryc doktorant skoncentrował uwagę na wpływie warunków syntezy na uporządkowanie mezostruktury otrzymywanych żywic. Wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że bez względu na warunki kondensacji (synteza w układzie zamkniętym – pod chłodnicą zwrotną, synteza metodą EISA) żywice *RF* otrzymywane w obecności HCl i kopolimerów F123 i F127 charakteryzują się nieuporządkowaną mezostrukturą i małą powierzchnią właściwą. Zastosowanie kopolimeru P123 prowadzi do otrzymania żywic *RF* o powierzchni ok. 400 m<sup>2</sup>/g i średnicy porów 3,7 nm. W obecności niewielkiej ilości mocznika (F127, 5 %wag. mocznika) zaznacza się uporządkowanie struktury mezoporowatej oraz zwiększenie powierzchni właściwej żywic *RF*.

Żywice *FF* otrzymywane z zastosowaniem matryc miękkich charakteryzowały się uporządkowaną strukturą mezoporowatą i dużą powierzchnią właściwą (250 – 400 m<sup>2</sup>/g).

Otrzymanie żywicy *FF* stanowiącej replikę SBA-15 jest uwarunkowane tworzeniem wiązań wodorowych między grupami silanolowymi matrycy a grupami OH żywicy. W tej metodzie otrzymanie sztywnej usieciowanej struktury fenoloplastu zależy od warunków obróbki termicznej otrzymanego materiału. W wyniku zastosowania metody polegającej na impregnacji SBA-15 uprzednio zsyntezowanym rezolem doktorant otrzymał mezoporowatą żywicę o uporządkowanej strukturze i powierzchni właściwej 385 m<sup>2</sup>/g. W przypadku gdy synteza żywicy jest prowadzona w obecności matrycy należy wziąć pod uwagę powstawanie wiązań wodorowych między reagentem a grupami silanowymi matrycy, co ma wpływ na przebieg reakcji polikondensacji, a tym samym brak uporządkowanej struktury mezoporowatej. Z tego powodu syntezowane przez doktoranta tą metodą żywice charakteryzowały się strukturą nieuporządkowaną. Otrzymywana w tych warunkach żywica *FF* powinna także charakteryzować się mniejszym ciężarem cząsteczkowym.

Wyniki oznaczeń aktywność funkcjonalizowanych żywic *FF* w reakcji estryfikacji wskazują, że stosując otrzymane żywice można uzyskać konwersję kwasu octowego zbliżoną do konwersji uzyskiwanej w obecności H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Brak korelacji między ilością 4-hydroksybenzeno-sulfonianu sodu a zawartością siarki w otrzymywanych żywicach, brak oznaczeń zawartości sodu oraz wyników aktywności/selektywności w konwersji alkoholu izopropylowego nie pozwalają na wnikliwą dyskusję wyników oznaczeń aktywności żywic w reakcji estryfikacji. Na podstawie wpływu 4-hydroksybenzeno-sulfonianu sodu na powierzchnię właściwą otrzymywanych żywic można wnioskować o jego wpływie na przebieg reakcji kondensacji, który może zależeć także od rodzaju stosowanej matrycy.

Przedstawione w recenzji uwagi nie obniżają wartości recenzowanej pracy. Materiał doświadczalny dostarcza podstaw dla rozwijania tego kierunku badań na Wydziale Chemii UAM.

Recenzowana praca spełnia wymagania określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/2003 poz. 595; ze zm., w Dz. U. nr 164/2005 poz. 1365).

Z pełnym przekonaniem wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr Błażeja Bożejewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 2012-02-10

