



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów
e-mail: krystyna.czaja@uni.opole.pl

Opole, sierpień 2014 r.

OPINIA

**o rozprawie doktorskiej mgr. Adriana FRANCZYKA zatytułowanej:
„Mono- i dwufunkcyjne silseskwioksany – synteza i zastosowanie w kompozytach
polimerowych”**

Poliedryczne oligosilsekwioksany, zwane w skrócie POSS-ami, to niezwykle liczna grupa związków krzemu, która w ostatnich latach wzbudza szerokie zainteresowanie wielu grup badawczych na całym świecie o czym świadczy lawinowo wzrastająca, z roku na rok, liczba patentów i publikacji. Różnorodność struktur oraz szerokie możliwości funkcjonalizacji tych związków, przy stosunkowo niezbyt trudnej ich preparatyce oraz łatwości wprowadzania wielorakich grup funkcyjnych sprawiają, że są one nie tylko atrakcyjne badawczo, lecz także wzbudzają zainteresowanie komercyjnie jako potencjalne materiały do specjalistycznych zastosowań. Zespół pod kierunkiem prof. Bogdana Marcińca z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, mający ogromny wkład w rozwój chemii krzemoorganicznej, prowadzi szerokie badania w zakresie preparatyki i funkcjonalizacji silsekwioksanów a ostatnio także ich wykorzystania w syntezie nowych, hybrydowych materiałów polimerowych do wielorakich zastosowań specjalnych.

W ten nowatorski i przyszłościowy nurt badawczy wpisuje się praca doktorska mgr. inż. Adriana Franczyka, wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz prof. dr hab. Krzysztofa Matyjaszewskiego w The Matyjaszewski Polymer Group w Carnegie Mellon University w Pittsburgu. Opieka wymienionych wybitnych naukowców w uzupełniającym się obszarze badawczym oraz miejsca realizacji pracy umożliwiły Doktorantowi połączenie doświadczenia zespołu poznańskiego w zakresie syntezy i charakterystyki silseskwioksanów o różnej strukturze z możliwością przeprowadzenia w Pittsburgu badań nad wykorzystaniem wybranych produktów, w charakterze monomerów, do syntezy organiczno-nieorganicznych materiałów, w reakcjach polimeryzacji rodnikowej, szczególnie tej kontrolowanej z przeniesieniem atomu, której twórcą jest prof. Krzysztof Matyjaszewski.

Opiniowana praca doktorska jest obszerna, liczy bowiem 248 stron i jest podzielona na dziewięć rozdziałów, których układ jest dość typowy. Po *Wprowadzeniu* i *Części literaturowej*, przedstawiony jest *Cel pracy* a po nim obszerna *Część doświadczalna* (100 stron). Najważniejszą częścią pracy jest rozdział 5 zatytułowany *Wyniki i ich omówienie* (50 stron) a po nim *Podsumowanie i wnioski* (6 stron). Całość pracy kończy *Wykaz publikacji i komunikatów związanych z pracą doktorską*, cytowana w pracy *Literatura* oraz *Wykaz skrótów i oznaczeń* stosowanych w opiniowanej rozprawie. Ponadto na początku pracy zawarte jest 1,5 stronicowe jej streszczenie w języku angielskim.

W części literaturowej, na 55 stronach, Doktorant scharakteryzował silsekwioksany i wskazał na różnorodność ich budowy a następnie opisał metody syntezy, najpierw niecałkowicie skondensowanych a następnie mono- i dwufunkcyjnych POSS-ów. Scharakteryzował przy tym całą gamę możliwych reakcji hydrosililowania różnorodnych związków zawierających wiązania nienasycone. Przedstawił także możliwości modyfikacji struktury silseskwioksanów z zastosowaniem szeregu różnych reagentów i typów reakcji, co w sumie dało czytającemu obraz wielorakich możliwości otrzymywania niezliczonej liczby tych krzemoorganicznych związków o zaplanowanej strukturze oraz potencjalnych właściwościach i kierunkach zastosowania. W kolejności, Doktorant opisał literaturowe doniesienia dotyczące wykorzystania silseskwioksanów, zawierających metakryloksylowe grupy aktywne, w syntezie związków wielkocząsteczkowych i scharakteryzował ich podstawowe właściwości. Autor wykorzystał przy tym bogatą i najnowszą literaturę w zakresie tematyki pracy, obejmującą w sumie ponad 140 pozycji bibliograficznych, z których wiele zawiera dodatkowo po kilka odnośników literaturowych. Rozdział ten jest napisany kompetentnie i jasno oraz dobrze wprowadza czytelnika do tematyki pracy doktorskiej.

Na bazie obszernej wiedzy literaturowej Doktorant formułuje cel swojej pracy, który dotyczy w zasadzie dwóch obszarów:

1. syntezy i charakterystyki mono- i dwufunkcyjnych silsekwioksanów zawierających różnorodne podstawniki (jedną lub dwie reaktywne grupy funkcyjne i pozostałe – obojętne),
2. zbadania klasycznej polimeryzacji rodnikowej i kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, otrzymanych przez siebie metakryloksylsileskwioksanów wraz z określeniem właściwości molekularnych i termicznych otrzymanych hybrydowych polimetakrylanów.

Część doświadczalna, obok charakterystyki reagentów i stosowanych metod analitycznych, zawiera opisy preparatyki metodami kondensacji lub hydrosililowania różnych reagentów, wraz z charakterystyką spektroskopową otrzymanych w pracy aż sześćdziesięciu związków o odmiennej strukturze (80 stron). Dalej przedstawione zostały opisy syntezy hybrydowych polimetakrylanów z otrzymanych metakryloksylsileskwioksanów, w wyniku polimeryzacji rodnikowej lub - w większości - z zastosowaniem kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu. Ten kilkustronicowy podrozdział zatytułowany *Metodyka pracy, preparatyka oraz charakterystyka związków makromolekularnych*, analogicznie do

poprzedniego (*Metodyka pracy, preparatyka oraz charakterystyka związków molekularnych*), zawiera jednak tylko opis polimeryzacji wraz z informacją na końcu, że były oznaczone masy molowe wraz z ich dyspersją dla otrzymanych polimerów, jednak brak tu jakichkolwiek wyników odnoszących się do charakterystyki produktów wielkocząsteczkowych, które są dopiero zawarte w następnym rozdziale przy omawianiu rezultatów badań.

Kolejny, najważniejszy rozdział rozprawy, zatytułowany *Wyniki badań i ich omówienie*, został podzielony na dwie podstawowe części, odpowiednio do założonych dwóch celów pracy, gdzie Doktorant uzasadnił dobór stosowanych przez siebie reagentów i metod badawczych oraz scharakteryzował i ocenił uzyskane wyniki. Należy tu szczególnie podkreślić dokonanie starannego i uzasadnionego wyboru dostępnych komercyjnie surowców silsekwioksanowych przy uwzględnieniu ich właściwości determinujących potencjalne kierunki zastosowań. Ponadto, choć różnorodne procedury otrzymywania silseskwioksanów są znane już od wielu lat, to jednak uzyskanie produktów czystych, dodatkowo w większej skali, nie jest łatwe wobec wpływu różnych warunków na przebieg syntezy oraz występowania licznych reakcji ubocznych. Stąd, przy otrzymywaniu zaplanowanych POSS-ów, Doktorant często modyfikował znaną z literatury procedurę syntezy i/lub metodę izolacji pożądaných związków, co doprowadziło do uzyskania produktów z dobrą wydajnością (ponad 70 % do 92%), w ilości kilkudziesięciu gramów. Strukturę otrzymanych produktów potwierdził analizą spektroskopową ^1H , ^{13}C oraz ^{29}Si NMR. W przypadku, najważniejszych dla tej pracy, silseskwioksanów z grupami metakryloksylowymi, Doktorant dodatkowo zbadał i uzasadnił wpływ typu i długości łącznika między aktywną grupą metakryloksylową a szkieletem silsekwioksanowym, na rozpuszczalność POSS-u (istotną dla dalszego wykorzystania jako monomeru w reakcjach polimeryzacji prowadzonych w roztworze) oraz określił właściwości termiczne (temperatura topnienia i krystalizacji oraz stabilność termiczna) tej serii produktów.

Druga część omawianego rozdziału dotyczy badań polimeryzacji rodnikowej otrzymanych metakryloksylsileskwioksanów wraz z charakterystyką otrzymanych polimerów hybrydowych. Należy zauważyć, że dotąd, w procesach polimeryzacji, stosowano tylko pochodne zawierające siedem i-butylowych podstawników w szkielecie silsekwioksanu, które najlepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, otrzymując jedynie oligomery o średnich masach molowych poniżej 30 000 g/mol. Na podstawie skrupulatnej oceny danych literaturowych, Doktorant wybrał, do swoich badań, otrzymane metakryloksylsileskwioksany o różnej strukturze oraz metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu oraz typowej polimeryzacji rodnikowej. Przeprowadził prace optymalizacyjne zarówno sposobu prowadzenia eksperymentu jak i parametrów procesu polimeryzacji, które doprowadziły do otrzymania produktów o nieosiągalnych dotąd średnich masach molowych, o wartości nawet kilku milionów g/mol.

Bardzo interesujący jest także ostatni rozdział części doświadczalnej ocenianej pracy, w którym Doktorant przedstawił wyniki badań charakterystyki otrzymanych, hybrydowych materiałów polimerowych, w tym głównie oznaczeń ich średniej masy molowej (także wartości absolutnych przy zastosowaniu chromatografu żelowego z detektorem rozpraszania

światła), a przede wszystkim właściwości termicznych, ze szczególnym uwzględnieniem ich stabilności termicznej.

Podsumowując, do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

1. Otrzymanie, w kilkudziesięciogramowej skali, sześćdziesięciu mono- i dwufunkcyjnych silsekwioksanów różniących się strukturą podstawników, zarówno obojętnych jak i reaktywnych, z czego aż 43 produkty to związki, które nie zostały dotąd opisane. Ponadto Doktorant, stosując różne znane metody syntezy takich związków krzemoorganicznych, jak kondensacja czy hydrosililowanie alkenów, alkinów czy diynów różniących się budową, w wielu przypadkach, dla osiągnięcia założonego celu, modyfikował procedury syntezy i/lub izolacji pożądanego produktu.
2. Niezależnie od wagi badań podstawowych w zakresie syntezy silsekwioksanów należy też podkreślić ich cel aplikacyjny, bowiem szereg z otrzymanych przez Doktoranta produktów, zawierających zdolne do polimeryzacji grupy aktywne (hydroksylowe, epoksydowe czy alkenylowe) zostało już przekazanych innym zespołom specjalizującym się w syntezie odpowiedniej grupy polimerów. Z kolei, otrzymane w pracy pochodne metakryloksylowe silsekwioksanów, Autor sam zastosował do syntezy polimerów.
3. Otrzymanie nowych (różniących się strukturą i wielkością średniej masy molowej), wielkocząsteczkowych polimerów hybrydowych, w wyniku polimeryzacji metakryloksylsilsekwioksanów metodami kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, lub powszechnie stosowanej klasycznej polimeryzacji rodnikowej. Dokonane przez Doktoranta zmiany procedury i optymalizacji parametrów doprowadziły do uzyskania odpowiednich produktów o szczególnie dużej, dotąd nieosiągalnej, masie molowej i stosunkowo małej dyspersji wielkości makrocząsteczek, co wskazuje na brak barier energetycznych ograniczających ich wzrost.
4. Stwierdzenie, że struktura metakryloksylsilsekwioksanu, w tym zarówno rodzaj biernych podstawników przy rdzeniu, jak i struktura łącznika między aktywną grupą metakryloksylową a klatką POSS oraz masa molowa otrzymanych z nich hybrydowych polimerów, wywierają istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne, w tym przede wszystkim stabilność termiczną tych hybrydowych polimetakrylanów.
5. Otrzymanie polimerowych materiałów hybrydowych o różnych formach, częściowo krystalicznych lub całkowicie amorficznych, wykazujących ciekawe i niespotykane dotąd właściwości np. pozwalają na odwracalne formowanie długich elastycznych włókien czy wykazują właściwości adhezyjne, albo są łatwo topliwe i równocześnie posiadają wysoką stabilność termiczną.

Scharakteryzowane powyżej wyniki opiniowanej rozprawy doktorskiej, w której zawarto ponadto wiele wnikliwych analiz danych wskazują, że postawione w niej cele zostały osiągnięte nawet z nadmiarem. Rozprawa świadczy o perfekcyjnym opanowaniu przez Doktoranta różnorodnych technik badawczych i biegłości w interpretacji uzyskiwanych

wyników oraz umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy badawczej. Samą zaś pracę uważam za wielowątkową i wysoce oryginalną ze względów poznawczych oraz wskazującą na szerokie możliwości aplikacyjne opisanych w niej wyników w syntezie nowych, oryginalnych materiałów.

Moje wątpliwości i uwagi, których wyjaśnienia oczekuję od Doktoranta to:

1. Jak należy rozumieć stwierdzenie że „proces polimeryzacji prowadzi do zniesienie stopnia krystaliczności w porównaniu do monomeru” (s. 67-68).
2. Proszę o wyjaśnienie stosowanego często w pracy pojęcia „wydajność izolacyjna” obok stwierdzenia „wydajność” (np. s. 102). Czym się różnią te pojęcia?
3. Co oznacza stwierdzenie w przypadku polimetakryloksylsileskioksanów otrzymanych metodą ATRP, że „uzyskane układy posiadają wysoką funkcjonalizację” (s. 207 i 225) a także co stanowi podstawę takiego wniosku.
4. Stwierdzenie na s. 218 dotyczące „mechanizmu dwustopniowego” termicznego rozkładu badanych polimerów jest nieprecyzyjne. Omawiane tu wyniki wskazują jedynie na dwuetapowy rozkład o odmiennej kinetyce. Jakie są ewentualne sugestie odnośnie do mechanizmu tego rozkładu?

Opiniowana praca doktorska jest napisana i zilustrowana bardzo starannie, choć Autor nie ustrzegł się szeregu przeoczeń korektorskich. Ponadto zwracam uwagę, że zgodnie z rekomendacjami Komisji Nomenklatury Makromolekularnej, IUPAC zaleca stosowanie określenia „masy molowej” wyrażanej w g/mol lub kg/mol, której wartości liczbowe są równe „względnej masie cząsteczkowej” nazywanej też „ciężarem cząsteczkowym”. Nie zaleca się natomiast stosowania Da jako jednostki masy makrocząsteczek (s. 16 czy 213)

Podsumowując moją ocenę opiniowanej pracy doktorskiej stwierdzam, że jej tematyka jest nowoczesna, perspektywiczna zarówno ze względów poznawczych jak i szeregu potencjalnych kierunków aplikacyjnych. Zastosowane w pracy procedury, metody i techniki badawcze, uważam za trafne i uzasadnione.

Doktorant podczas realizacji swoich badań uzyskał wsparcie finansowe w ramach dwóch projektów: Fundacji na rzecz Nauki Polskiej finansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Poznaniu z Europejskiego Funduszu Społecznego.

Z danych przytoczonych od strony 228 wynika, że Doktorant jest już współautorem dwóch publikacji dotyczących zastosowania, otrzymanych w ramach pracy sileskioksanów, w syntezie poliuretanów, a co ważniejsze, jest głównym autorem trzech publikacji, prezentujących, w całości, wyniki otrzymane w ramach opiniowanej pracy (jedna z zakresu syntezy nowych POSS metodą hydrosililowania alkinów oraz dwie dotyczące syntezy i charakterystyki hybrydowych polimetakrylanów). Niestety, w pracy nie podano tytułów czasopism do jakich wysłano te publikacje, a nie są one jeszcze dostępne w literaturowych bazach danych. Uzupełnienie dorobku publikacyjnego Doktoranta stanowi

wykaz 17 prezentacji wyników badań podczas naukowych konferencji, w większości międzynarodowych. Należy tu dodać, że jeden z tych komunikatów, w którym Doktorant przedstawił wyniki syntezy mono- i dwufunkcyjnych silsekwioksanów zdobył wyróżnienie podczas konferencji w kanadyjskim McMaster University. Ta znaczna aktywność naukowa bardzo dobrze świadczy o Doktorancie jako kandydacie do stopnia naukowego doktora oraz wskazuje na jego zdolności i potencjał do dalszej pracy badawczej.

W końcu stwierdzam, że moja ocena przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej mgr. Adriana Franczyka pt. „*Mono- i dwufunkcyjne silseskwioksany – synteza i zastosowanie w kompozytach polimerowych*” jest wysoce pozytywna a rozprawa spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „*O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki*” (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz zwracam się z wnioskiem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Adriana Franczyka podkreślając jej wysoki poziom merytoryczny, wielowątkowość, szeroki zakres i nowatorski charakter wykonanych badań oraz ich rezultaty osiągnięte znacznym nakładem pracy i umiejętności badawczych. Należy jeszcze raz podkreślić, że wyniki tej pracy, niezależnie od ich wartości poznawczej, wskazują na wielostronne możliwości zastosowania otrzymanych silsekwioksanów w syntezie różnorodnych polimerowych materiałów hybrydowych o niespotykanych dotąd właściwościach i z potencjalnym wykorzystaniem do specjalnych zastosowań.

