prof. zw. dr hab. Mieczysław Trypuć
Zakład Technologii Chemicznej
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Gagarina 7
87 – 100 Toruń

Toruń, 22.05.2015

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. DAMIANA AMBROŻEWICZA

NA TEMAT „UKŁADY HYBRYDOWE $MO{\cdot}SiO_2$ – POLIEDRYCZNE OLIGOMERYCZNE SILSESKWIOKSANY"

WYKONANEJ POD KIERUNKIEM PROF. DR HAB. INŻ. TEOFILA JESIONOWSKIEGO

Przedstawiona praca doktorska wpisuje się w główny nurt szeroko prowadzonych badań w Zakładzie Technologii Chemicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w aspekcie technologii otrzymywania i modyfikacji nanonapełniaczy proszkowych o wysokim stopniu zdyspergowania. Do tych substancji należy zaliczyć krzemionki strącane, krzemian magnezu, układy tlenkowe typu $MO{\cdot}SiO_2$ oraz czyste tlenki ZnO i MgO. Należy zaznaczyć, że układy tlenkowe znajdują szerokie zastosowanie w wielu innowacyjnych gałęziach przemysłu, dzięki możliwości modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych. Modyfikacja ta w głównej mierze jest dokonywana wybranymi silanowymi związkami proadhezyjnymi lub surfaktantami o charakterze niejonowym.

Literatura przedmiotu wskazuje, że modyfikacja ta ma charakter chemiczny (reakcja kondensacji) a wytworzone napełniacze charakteryzują się dużym stopniem rozdrobnienia (niskie współczynniki polidyspersyjności) oraz hydrofobowym charakterem powierzchni. Zastosowanie tego typu napełniaczy jako kompozytów do polimerów z grupy poliolefin lub w

innych gałęziach gospodarki wpływa na polepszenie właściwości użytkowych otrzymanych produktów.

W literaturze przedmiotu dotyczącej otrzymywania krzemionki i krzemianów jako napełniaczy coraz to bardziej zaznacza się zainteresowanie nanonapełniaczami silseskwioksanowymi. Wynika to z faktu, że posiadają dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową i obecność reaktywnych grup, które mogą oddziaływać z matrycą polimerową i modyfikować właściwości warstwy polimeru na granicy faz. Silseskwioksany to polioksany organiczne zawierające w swojej budowie trójfunkcyjne elementy siloksanowe o różnej strukturze przestrzennej (krzemowe związki klatkowe POSS typy T_8R_8). Dzięki projektowaniu wspomnianych wyżej układów można sterować właściwościami kompozytu – zwiększając stabilność termiczną, polepszając właściwości mechaniczne, zmniejszając palność i lepkość stopionego polimeru.

Tematyka ta jest aktualna i szeroko rozwijana w wielu ośrodkach naukowych na świecie a grupa badawcza prof. dr hab. inż. Teofila Jesionowskiego ma w niej znaczący udział. Efektem realizowanych prac jest opublikowanie w omawianej tematyce szeregu prac w znaczących czasopismach naukowych i realizacja projektu rozwojowego w latach 2010 – 2014 pt. „Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych".

W powyższą tematykę wpisuje się recenzowana praca, którą należy uznać za aktualną i ważną zarówno pod względem badań podstawowych jak i stosowanych.

Zasadniczym celem recenzowanej pracy doktorskiej było otrzymanie trzech układów tlenkowych: $MgO{\cdot}SiO_2$, $CuO{\cdot}SiO_2$ w układzie wodnym i $TiO_2{\cdot}SiO_2$ w układzie emulsyjnym i poddanie ich powierzchni funkcjonalizacji z zastosowaniem trzech metod modyfikacji wybranymi związkami z grupy wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów.

Praca doktorska mgr inż. Damiana Ambrożewicza zredagowana jest w standardowym układzie. Składa się z 225 stron maszynopisu, w tym 47 stron części teoretycznej; 39 stron części doświadczalnej; natomiast wyniki badań i ich omówienie, podsumowanie, literatura przedmiotu, streszczenie, abstract i dorobek naukowy zostały przedstawione na 125 stronach maszynopisu.

Cytowana literatura przedmiotu liczy 225 pozycji i obejmuje rok 2014, jest starannie dobrana i dotyczy tematyki pracy doktorskiej, bez zbędnego przytaczania literatury podręcznikowej i zjazdowej.

Wyniki doświadczalne zostały zebrane w 41 tabelach oraz przedstawione na 124 rysunkach i wykresach.

W części teoretycznej omówiono wyczerpująco materiały hybrydowe i ich charakterystykę oraz metody otrzymywania – metodę zol – żel, mieszanie składników w stanie stopionym, polimeryzacje in situ i rozpuszczalnikową.

Część teoretyczna zawiera ponadto omówienie związków typu POSS (silseskwioksanów) zwracając uwagę na główne ich struktury – usieciowioną, drabinkową, klatkową i klatkowo otwartą oraz ich właściwości, które zależą w dużym stopniu od rodzaju podstawników organicznych w strukturze cząsteczki. Najczęściej wykorzystywanymi grupami wprowadzanymi do struktury silseskwioksanów są: aminowe, epoksydowe, akrylowe, metakrylowe, winylowe, allilowe, acetylenowe lub hydroksylowe.

Istotny w tej części pracy jest rozdział poświęcony metodom syntezy silseskwioksanów – polikondensacji hydrolitycznej, hydrosililowaniu oraz substytucji nukleofilowej, która jest uzupełnieniem procesów hydrolizy i kondensacji oraz hydrosililowania.

Na uwagę zasługuje rozdział części teoretycznej poświęcony właściwościom POSS-ów i nanomateriałom hybrydowym na bazie silseskwioksanów, które mają wiele zastosowań w różnych dziedzinach życia i nowoczesnych technologiach.

Ostatni rozdział omawianej części pracy poświęcony jest przeglądowi literaturowemu dotyczącemu układów tlenkowych $MO \cdot SiO_2$, a zwłaszcza efektywnym sposobom ich otrzymywania. Uważam tą część za ważną, gdyż doktorant w części doświadczalnej będzie otrzymywał syntetycznie kompozyty tlenkowe tego typu na bazie szkła wodnego i stosownych związków magnezu, miedzi i tytanu ($MgO \cdot SiO_2$, $CuO \cdot SiO_2$, $TiO_2 \cdot SiO_2$) i poddawał ich powierzchnię funkcjonalizacji oligomerycznymi silseskwioksanami stosownymi metodami.

Część doświadczalna, zgodnie z przedstawionym celem rozprawy, obejmuje następujące zagadnienia badawcze:

- otrzymywanie syntetycznego $MgO \cdot SiO_2$ w oparciu o 5 % - owy roztwór krzemianu(VI) sodu i 5 % - owy roztwór siarczanu(VI) magnezu(II),
- otrzymywanie syntetycznego $TiO_2 \cdot SiO_2$ w układzie emulsyjnym (cykloheksen, niejonowe związki powierzchniowe - Rokafenol N3 i N6) w oparciu o 5 % - owy emulsyjny roztwór krzemianu sodu i siarczanu(VI) tytanu,
- otrzymywanie syntetycznego $CuO \cdot SiO_2$ w oparciu o 5 % - owy roztwór azotanu(V) miedzi(II) i 5 % - owy roztwór krzemianu sodu,
- modyfikacja powierzchni odważonych syntetycznych układów tlenkowych na sucho poprzez napylenie ich powierzchni związkami typu wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów rozpuszczonych w toluenie,
- modyfikacja powierzchni odważonych próbek syntetycznych układów tlenkowych wielościennymi oligomerycznymi silseskwioksanami rozpuszczonymi w toluenie w ucieraku moździerzowym,

- modyfikacja powierzchni odważonych próbek syntetycznych układów tlenkowych wielościennymi oligomerycznymi silseskwioksanami rozpuszczonymi w toluenie w młynie kulowym,
- charakterystyka fizykochemiczna niemodyfikowanych i modyfikowanych syntetycznych kompozytów tlenkowych – określenie wielkości cząstek, powierzchni właściwej, zwilżalności, charakterystyka grup funkcyjnych i efektywność oddziaływań,
- wytwarzanie kompozytów w oparciu o syntetyczne układy tlenkowe: $MgO \cdot SiO_2$, $TiO_2 \cdot SiO_2$ oraz $CuO \cdot SiO_2$ i zmodyfikowane układy tlenkowe 10 cz. wag. związku typu POSS oraz polietylen o małej gęstości (PF – LA) i polipropylen. Otrzymane koncentraty polimer/napełniacz o odpowiednich stosunkach wagowych (2, 4, 8) napełniacza poddawane procesowi rozdrobnienia, granulacji i procesowi wtryskiwania celem wytworzenia znormalizowanych wiosełek badawczych,
- ocena właściwości kompozytów otrzymanych z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów. Do modyfikacji napełniacza zastosowano mono[(hydroksypropylo)dimetylosiloksy] – heptaizobutylosilseskwioksan, oznaczony jako iBu – POSS.

Moim zdaniem bardzo istotnym elementem recenzowanej pracy jest opracowanie warunków procesowych otrzymywania trzech układów tlenkowych typu $MO \cdot SiO_2$ - $MgO \cdot SiO_2$, $CuO \cdot SiO_2$, $TiO_2 \cdot SiO_2$, dla wymienionych dwóch pierwszych w układzie wodnym i emulsyjnym oraz poddanie ich powierzchni funkcjonalizacji za pomocą 10 – ciu związków krzemianoorganicznych (POSS) z zastosowaniem trzech metod – na sucho, ucieraka moździerzowego oraz młyna kulowego. Otrzymane w ten sposób układy hybrydowe po poddaniu wnikliwej analizie fizykochemicznej pozwoliły doktorantowi na wybranie

najlepszej metody funkcjonalizacji. Otrzymane wyniki wskazały, że najlepszą metodą jest zastosowanie młyna kulowego, ze względu na najlepszy stopień zdyspergowania cząsteczek oraz najmniejszą ich tendencję do tworzenia aglomeratów.

Analizując część doświadczalną należy podkreślić, że doktorant wykonał dla szerokiego wachlarza otrzymanych niemodyfikowanych układów tlenkowych jak też modyfikowanych stosownymi związkami organokrzemowymi (POSS), pomiary wielkości cząstek, powierzchni właściwej i zwilżalności. Przedstawił szczegółowy skład chemiczny za pomocą analizy elementarnej, wykonał widma FT – IR i NMR (^{29}Si i ^{13}C). Dla otrzymanych kompozytów z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów o osnowie poliolefinowej dokonał oceny ich wpływu na podstawie pomiarów właściwości mechanicznych – statycznego rozciągania, twardości, udarności, zmiany barwy oraz określił stopień adhezji komórek bakteryjnych, właściwości elektryczne i ceramizacyjne.

Świadczy to o dobrym rozeznaniu doktoranta w metodach analizy instrumentalnej oraz ich właściwym wykorzystaniu w trakcie prowadzonych badań. Otrzymane w ten sposób dane budzą pełne zaufanie.

Dodatnim elementem pracy jest wskazanie przez doktoranta, że spośród szeregu modyfikatorów (8), najlepszymi właściwościami dyspersyjnymi charakteryzują się próbki $MgO{\cdot}SiO_2$ otrzymane w wyniku modyfikacji iBu – POSS. Cząstki wykazują niewielką tendencję do tworzenia większych skupisk oraz charakteryzują się bardzo dużym stopniem jednorodności a wielkość cząstek ma rozmiar około 100 nm. Badania potwierdziły dla wszystkich modyfikowanych próbek, że zwiększenie ilości modyfikatora powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej i wzrost hydrofobowego ich charakteru.

Bardzo ważnym stwierdzeniem doktoranta jest, że najbardziej efektywną metodą modyfikacji nośnika $TiO_2{\cdot}SiO_2$ jest proces z zastosowaniem wyparki próżniowej, gdzie

środowiskiem reakcji jest rozpuszczalnik. Cząstki powstałego produktu mają prawie kulisty kształt i wykazują niewielką tendencję do agregacji.

Bardzo ważnym stwierdzeniem i potwierdzeniem doniesień naukowych przez doktoranta jest fakt, że generalnie otrzymane układy hybrydowe mogą być zastosowane do otrzymywania kompozytów polimerowych, ponieważ wykazują one wyższą stabilność termiczną niż niemodyfikowane układy tlenkowe.

Dodatnim elementem pracy jest wykazanie przez doktoranta, że wytworzone kompozyty z osnową polimerową (polietylenową lub polipropylenową) zawierające napełniacz typu $MO{\cdot}SiO_2$/POSS wykazują pożądane cechy z punktu widzenia przemysłu przetwórczego (moduł Younga, twardość Shore'a, wytrzymałość na rozciąganie).

Należy podkreślić, że doktorant dokonał oceny aktywności antybakteryjnej kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napełniaczy typu $CuO{\cdot}SiO_2$ i $CuO{\cdot}SiO_2$/POSS w stosunku do bakterii gram ujemnej Pseudomonas aeruginosa. Uzyskane wyniki potwierdziły właściwości bakteriobójcze w każdym zakresie stosowanej ilości napełniacza i mogą być w przyszłości przeniesione do praktyki przemysłowej.

Należy nadmienić, że układy hybrydowe $MgO{\cdot}SiO_2$/POSS zostały przebadane również pod względem zastosowań ich jako promotorów ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych do osłony przewodów elektrycznych. Otrzymane kompozyty charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami wytrzymałościowymi w stosunku do wymagań przemysłu kablowego.

Przedstawione w końcowej części pracy podsumowanie oraz zawarte tam stwierdzenia, w sposób jednoznaczny dokumentują, że postawiony cel badawczy został w pełni zrealizowany i uzyskano znaczący postęp naukowy w dziedzinie napełniaczy.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że uzyskane wyniki stały się podstawą 7 zgłoszeń patentowych, w tym 1 międzynarodowego, uzyskano 2 patenty, opublikowano 10 prac w

czasopismach o obiegu międzynarodowym oraz stały się podstawą udziału w 10 konferencjach.

Dowodzi to umiejętnego podejmowania badań podstawowych mających cel aplikacyjny, a także umiejętnego łączenia teorii z praktyką. Jest to naczelne zadanie dla pracownika nauki uczelni technicznej.

Całość pracy napisana jest dobrym językiem polskim, przy zastosowaniu poprawnej nomenklatury, co świadczy o starannie wykonanej korekcie.

Część doświadczalna została wykonana dużym nakładem pracy, a uzyskane wyniki budzą pełne zaufanie.

Moim zdaniem praca odpowiada wymogom ustawowym stawianym pracom doktorski i wnioskuję do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Damiana Ambrożewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając dorobek naukowy osiągnięty w ramach pracy, jak i fakt, że dorobek ten został uznany w literaturze światowej (opublikowanie 10 prac) wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Damiana Ambrożewicza.

