

Rzeszów, 31.05.2024

prof. dr hab. inż. Grzegorz Budzik
Politechnika Rzeszowska
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Katedra Konstrukcji Maszyn
Al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropylo)silseskwioksanów – synteza,
charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatorów tworzyw sztucznych
autorka: mgr Daria Pakuła
promotor: prof. dr hab. Bogdan Marciniec
promotor pomocniczy: dr hab. Robert Przekop, prof. UAM

Podstawa recenzji

Pismo prof. dr hab. Macieja Kubickiego Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu numer L. dz. WCH/126/PN/2024 z dnia z dnia 04 kwietnia 2024 dotyczące opracowania recenzji w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Pani mgr Darii Pakuły w oparciu dysertację pt. Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropylo)silseskwioksanów – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatorów tworzyw sztucznych.

1. Wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy badań nad otrzymywaniem nowych materiałów polimerowych, które mogą mieć zastosowanie w przemysłowych procesach wytwarzania wyrobów metodą wtrysku w produkcji masowej oraz metodami przyrostowymi w procesach szybkiego prototypowania. Autorka skupia się na modyfikacji polimerów termoplastycznych i żywic fotoutwardzalnych, które są często wykorzystywane jako materiały konstrukcyjne, przetwarzane m.in. w technologiach druku 3D. Tytuł rozprawy odzwierciedla jej obszar tematyczny, a analizowane zagadnienia są aktualne z punktu widzenia naukowego i wdrożeniowego. Materiały polimerowe są obecnie jednym z podstawowych surowców przetwarzanych przemysłowo. Mają zastosowanie w wielu obszarach m.in. przemyśle samochodowym, lotniczym, budowlanym, opakowaniowym, zabawkowym, energetycznym oraz inżynierii medycznej, nauce, dydaktyce i dodatkowo pracach hobbystycznych. Tworzywa sztuczne łączą ze sobą wiele cech, które pozwalają na ich powszechne wykorzystanie. Dzięki łatwości formowania mogą być stosowane do wytwarzania wyrobów w produkcji masowej, jednocześnie stanowią podstawowy materiał dla większości technologii druku

3D. Można tu wspomnieć, że pierwsze drukarki 3D zostały opracowane w oparciu o możliwość przetwarzania fotopolimerów, co stało się podstawą do rozwoju tej branży. Obecne i przyszłe zastosowania materiałów polimerowych wymagają realizacji prac dotyczących zwiększenia ich wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej, co mieści się również w zakresie przedstawionej do oceny pracy doktorskiej. Biorąc to pod uwagę, można stwierdzić, że przedstawione w niej zagadnienia dotyczą istotnej tematyki rozwoju nowoczesnych polimerowych materiałów konstrukcyjnych, a podjęcie tej tematyki jest w pełni uzasadnione.

2. Charakterystyka ogólna rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 158 stron, zawiera w początkowej części streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, a w końcowej części wykaz stosowanych skrótów opisany jako rozdział ósmy i ankietę dorobku naukowego jako rozdział dziewiąty. W dysertacji można wyróżnić część merytoryczną złożoną z sześciu rozdziałów oraz bibliografię liczącą 231 pozycji ułożonych w kolejności powołań, w której skład wchodzi aktualne i odpowiednie do tematyki dysertacji opracowania monograficzne, artykuły i źródła internetowe. Wykaz literatury nie zawiera norm odnoszących się zarówno do badań materiałów polimerowych jak również procesów i technologii przyrostowych m.in. takich jak: **ASTM D638**, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, **ISO 179** *Polymers — Determination of Charpy impact properties*, czy **ISO/ASTM 52903-2:2020** *Additive manufacturing — Material extrusion-based additive manufacturing of plastic materials*, które z punktu widzenia aplikacji nowych materiałów mogą być istotne. Autorka przedstawia pewne dane dotyczące udarność (rozdział 5.2.3.1.6), wytrzymałości na rozciąganie (rozdział 5.2.3.1.7) czy przetwarzania kompozytów metodą druku 3D (rozdział 5.2.3.2). Biorąc to pod uwagę uwzględnienie w procesie badawczym wytycznych z norm, mogłoby podnieść jakość analizy uzyskanych wyników badań w odniesieniu do ich aplikacji opartych na normatywach.

Układ dysertacji jest prawidłowy, rozdziały i podrozdziały ułożone są w logicznej kolejności, tworząc spójny układ, pozwalający na właściwą interpretację treści zawartych w kolejnych częściach składowych rozprawy. Można się zastanowić, czy rozbudowanie podrozdziałów do piątego poziomu jest uzasadnione, jednak pozostawiam to pod rozwagę Autorce w kontekście przyszłych opracowań.

Pierwszy rozdział pracy jest syntetycznym wprowadzeniem odnoszącym się do jej tematyki dotyczącej otrzymywania i funkcjonalizacji silseskwiksianów oraz ich zastosowania jako modyfikatorów tworzyw sztucznych.

Drugi rozdział zatytułowany jako część literaturowa stanowi w dużej mierze analizę stanu zagadnienia, Autorka powołuje się na wiele źródeł z bardzo obszernej liczącej 231 pozycji bibliografii. Przedstawia informacje dotyczące mechanizmów reakcji triol-enowej, zagadnienia dotyczące przetwórstwa tworzyw sztucznych w odniesieniu wybranych materiałów oraz ich przetwarzania w procesach wtrysku i procesach addytywnych. W przypadku procesów przyrostowych przedstawia jednak niezgodny

z normą ich podział, stąd zachęcam do zapoznania się z normą *ISO/ASTM 52900:2021 Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary*.

Trzeci rozdział przedstawia zasadniczy cel pracy dotyczący opracowania i otrzymania prekursora krzemoorganicznego krystalicznego okta(3-tiopropylo)sileskwioksanu oraz amorficznego (3-tiopropylo)polisileskwioksanu na drodze kondensacji hydrolitycznej 3-merkaptopropylotrimetosysilanu. Dodatkowym celem była zmiana właściwości materiałów polimerowych przez ich modyfikację z zastosowaniem (3-tiopropylo)polisileskwioksanów jak też pochodnych, w tym uzyskania podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i termicznej w odniesieniu do materiału rodzimego.

Rozdział czwarty stanowi część doświadczalną, którą rozpoczyna opis zastosowanych do badań odczynników chemicznych w tym silanów, olefinów, rozpuszczalników dueterowanych, rozpuszczalników organicznych. Opisano również metody badań analitycznych i identyfikacyjnych, metodykę pracy w warunkach beztlenowych, metodykę badań katalitycznych, metodologię syntezy i modyfikacji żywic oraz poliaktydu. W tej części pracy pojawia odwołanie do normy PN-EN ISO 20753:2019-01 oraz PN-EN-ISO 527-2 w odniesieniu do próbek do badań właściwości mechanicznych, jednak norma ta nie została ujęta w bibliografii. Przedstawiono również dość syntetycznie sposób wytwarzania materiału do badań w postaci granulatu i filamentu oraz sposób przygotowania próbek badawczych metodą wtrysku, wytłaczania folii i druku 3D. Pojawia się tu często spotykany w pracach doktorskich (i nie tylko) błąd nazewnictwa technologii FFF (Fused Filament Fabrication) jako FDM (Fused Deposition Modeling). Technologie te należą do grupy procesów MEX (Material Extrusion), wyszczególnionego w stosownych normach i być może lepiej byłoby posługiwać się terminologią znormalizowaną.

Piąty rozdział zawiera szereg wyników badań i ich omówienie rozpoczynając od optymalizacji procesu syntezy prekursora krzemoorganicznego okta(3-tiopropylo)sileskwioksanu (SSQ-8SH) oraz (3-tiopropylo)polisileskwioksanu (SSQ-SH) i później optymalizacji procesu syntezy funkcjonalizowanych związków oktapodstawionych SSQ-8S-8R w obecności inicjatora AIBN. Przedstawiono również optymalizację procesu izolacji i oczyszczania, charakterystykę spektroskopową i spektrometryczną, analizę chromatograficzną, analizę mikroskopową, analizę termiczną TGA i TGA-MS, analizę spektroskopową FT-IR. Ważnym elementem rozdziału jest przedstawienie wyników badań mechanicznych próbek z kompozytów polimerowych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych wcześniej badań i modyfikacji. Opisano wyniki badań udarności Charpy'ego oraz wytrzymałości na rozciąganie. Omówiono wyniki badań mikroskopowych SEM/EDS oraz wyniki obserwacji wykonanych z zastosowaniem mikroskopii optycznej. Przedstawiono również wyniki badań próbek wytworzonych przyrostowo metodą ekstruzji warstwowej (druku 3D) z kompozytów na osnowie poliaktydu.

Rozdział szósty stanowi podsumowanie pracy i wnioski odnoszące się do całości badań i analiz przedstawionych w dysertacji. Wyróżniono tu pięć punktów przedstawiających teoretyczne i praktyczne aspekty zrealizowanych badań zarówno w zakresie procesów chemicznych jak też procesów przetwórczych oraz ich wpływu na właściwości nowo opracowanych kompozytów. Dodatkowo przedstawiono wykaz prac

naukowych i zgłoszeń patentowych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych prac badawczych, co świadczy o wysokim potencjale wdrożeniowym realizowanych badań oraz pracowitości Doktorantki.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny rozprawa dotyczy istotnych zagadnień badawczych z punktu widzenia badań i rozwoju dyscypliny nauki chemicznej, ma również wysoki potencjał aplikacyjny w odniesieniu do innych dyscyplin naukowych oraz wykorzystania w przetwórstwie materiałów polimerowych czy technologii przyrostowych.

Podstawowym celem dysertacji było opracowanie i otrzymanie prekursora krzemooorganicznego krystalicznego okta(3-tiopropyl)sileskwioksanu oraz amorficznego (3-tiopropyl)polisileskwioksanu na drodze kondensacji hydrolytycznej 3-merkaptopropylotrimetosylanu, co zostało osiągnięte w wyniku jej realizacji.

Badawczy charakter pracy w jej znacznej części pozwala na uzyskanie wyników, których analiza ma charakter naukowy, jednocześnie może stanowić materiał mający potencjał praktycznego zastosowania w rozwiązaniach przemysłowych.

Studiując treść pracy nasuwają się pewne pytania wymagające odpowiedzi czy doprecyzowania przez Autorkę:

1. Dlaczego wybrano na osnowę kompozytu termoplastycznego tylko materiał PLA przeznaczony do przetwarzania metodą ekstruzji warstwowej i czy brano pod uwagę możliwość modyfikacji również innych materiałów stosowanych w druku 3D,
2. Jaki kształt i wymiary mają próbki użyte do badań właściwości mechanicznych (można się częściowo domyślać analizując fotografię 12, str. 122),
3. Jak była orientacja próbek wytwarzanych w procesie przyrostowym względem układu współrzędnych drukarki 3D, w związku z wpływem tej orientacji na wytrzymałość mechaniczną, o czym Autorka wspomniała w Dysertacji,
4. Jakie powiększenie przedstawiają fotografie od 4 do 11 i od 11 do 18, wykonane z zastosowaniem mikroskopii optycznej i elektronowej,
5. Czy planowano wytworzenie próbek z kompozytów polimerów fotoutwardzalnych metodami przyrostowymi,
6. Czy brano pod uwagę możliwość przeprowadzenia analizy dokładności wymiarowej i kształtowej próbek kompozytowych w celu określenia wpływu dodatków na skurcze przetwórcze zarówno w procesie wtrysku jak i druku 3D.

Omówienie właściwości mechanicznych jest bardzo syntetyczne, zawiera zestawienie graficzne przedstawiające wytrzymałość na rozciąganie w zależności od stężenia modyfikatora, być może warto byłoby przedstawić pełne wykresy przebiegu wytrzymałości na rozciąganie w odniesieniu do próbek wytwarzanych w różnej orientacji względem układu współrzędnych drukarki 3D. Być może opracowane dodatki do badanych kompozytów mają wpływ na możliwość powstawania delaminacji próbek wytwarzanych metodą ekstruzji warstwowej.

Istotnym elementem poznawczym jest przeprowadzenie badań właściwości termicznych otrzymanych kompozytów polimerowych, ma to szczególne znaczenie aplikacyjne w obszarze zastosowania tych materiałów do wytwarzania obciążonych mechanicznie i cieplnie wyrobów w tym części maszyn.

Analizując treść pracy i przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że stanowi istotny wkład w zakresie wiedzy dotyczącej badań silseskwioksanów i kompozytów na osnowie materiałów polimerowych ma również charakter oryginalnego rozwiązania problemu naukowego w obszarze wiodącej dyscypliny.

4. Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy istotnych zagadnień, odnoszących się do badań i analizy właściwości kompozytów termoplastycznych w postaci granulatu i filamentu oraz kompozytów żywicy fotoutwrdzalnej modyfikowanej (3-tiopropiolo)silsekwioksanem. Zastosowanie opisanej metody modyfikacji materiałów polimerowych, które mogą mieć zastosowanie jako przemysłowe materiały konstrukcyjne, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Temat pracy został wybrany w sposób przemyślany i trafny, a jej zakres spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskimi prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w wiodącej dyscyplinie nauk chemicznych i może mieć zastosowanie interdyscyplinarne m.in. w obszarze inżynierii materiałowej oraz inżynierii mechanicznej. Układ formalny pracy jest zgodny z wytycznymi dla dysertacji doktorskich, zawiera odpowiednią bibliografię i materiał ilustracyjny. Praca odnosi się do aktualnej wiedzy, wnosi treści nowe w obszarze badań naukowych a także ich możliwości aplikacji przemysłowych. Praca składa się z części teoretycznej będącej jednocześnie analizą stanu zagadnienia, sformułowane cele badawcze zostały osiągnięte a opracowana analiza wyników badań stanowi oryginalny wkład Autorki w obszarze dyscypliny naukowej Nauki chemiczne. W mojej ocenie przedstawiona dysertacja świadczy o kompetencjach Autorki w zakresie samodzielnego prowadzenia prac naukowych o charakterze badawczym z wysokim potencjałem aplikacyjnym.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. „Otrzymywanie i funkcjonalizacja (3-tiopropiolo)silsekwioksanów – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie jako modyfikatorów tworzyw sztucznych” autorstwa mgr Darii Pakuły, spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz.U. 2018 poz. 1668 w zakresie dyscypliny Nauki chemiczne, w mojej ocenie może być dopuszczona do kolejnych etapów procedury przewodu doktorskiego.

Grzegorz Budzisz