



## RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Macieja Kisiela pod tytułem  
„Polimery epoksydowe o uporządkowanej strukturze molekularnej”  
przygotowanej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Beaty Mossety-Leszczak, prof. PRz  
jako promotora i Pana dr. inż. Jaromira Lechowicza jako promotora pomocniczego.

Przedłożona rozprawa doktorska pana mgr. inż. Macieja Kisiela przygotowana w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Beaty Mossety-Leszczak, prof. PRz jako promotora i Pana dr. inż. Jaromira Lechowicza jako promotora pomocniczego dotyczy ważnej aplikacyjnie grupy materiałów jakimi są polimery epoksydowe. Układy będące głównym przedmiotem pracy posiadają uporządkowaną strukturę poprzez zastosowanie do ich syntezy żywic epoksydowych (ER) wykazujących mezofazę i utwardzanie ich aminami w fazie ciekłokrystalicznej (LC) przy dodatkowym zastosowaniu pola magnetycznego. Praca doktorska została napisana w języku polskim w tradycyjnej formie, liczy 145 stron maszynopisu i jest podzielona na klasyczne rozdziały: Cel i zakres pracy, Wstęp, Część literaturowa, Część eksperymentalna, Analiza i interpretacja wyników, Podsumowanie, Literatura. W opracowaniu znajduje się również streszczenie w języku polskim i angielskim.

Zasadniczym celem pracy było otrzymanie anizotropowych polimerów o uporządkowanej strukturze na drodze sieciowania LC ER oraz zbadanie wpływu parametrów procesu syntezy tych układów oraz kompozytów na ich podstawie, a także zoptymalizowanie tych parametrów. ER są wytwarzane przemysłowo od pierwszej połowy XX w., a swoją popularność zawdzięczają swoim świetnym właściwościom, w tym odporności chemicznej i termicznej, bardzo niskiej palności oraz adhezji względem różnych rodzajów podłoży. Niektóre z tych właściwości można dodatkowo polepszać stosując odpowiednie addytywy, w tym napełniacze pozwalające otrzymać tworzywa kompozytowe. Materiały o właściwościach LC zostały odkryte jeszcze wcześniej,

aczkolwiek ich wykorzystanie w polimerach nastąpiło w późniejszym czasie. Ze względu na budowę chemiczną cząsteczki, która posiada sztywny fragment (mezogen) LC zdolne są w określonym przedziale temperatur zachowywać się jak ciecz o uporządkowanej strukturze. W ramach przedmiotowej pracy doktorskiej wykorzystano znany z literatury mariaż obu rodzajów materiałów tworząc LC ER, przy czym elementem nowości jest bardzo szczegółowe zbadanie przebiegu procesu utwardzania tych materiałów w obecności napełniacza oraz w polu magnetycznym o różnej indukcji oraz analiza wpływu parametrów procesu sieciowania na właściwości termiczne, strukturalne, morfologiczne i termomechaniczne. Do przygotowania pracy autor wykorzystał 204 źródła, z czego 5 stanowią odsyłacze do stron internetowych a znakomita większość odnosi się do oryginalnych prac naukowych.

W części literaturowej doktorant przedstawił charakterystykę i rodzaje układów LC oraz możliwości ich zastosowań. Następnie omówił prace dotyczące syntezy przykładowych LC monomerów epoksydowych o prętopodobnych lub ugiętych rdzeniach, o budowie symetrycznej lub niesymetrycznej etc. Procesy te realizowane są zazwyczaj z wykorzystaniem reakcji eteryfikacji, nierównowagowej estryfikacji oraz utleniania wiązań podwójnych do epoksydów. Autor przeprowadził krytyczną analizę tych syntez pod kątem aspektów ekologicznych przywołując zasady *zielonej chemii* lub z drugiej strony pokazując możliwość wykorzystania enzymów utleniających zamiast nadkwasów. Dużą część tego rozdziału poza opisami strategii syntetycznej zajmują dokładne przepisy preparatywne, co moim zdaniem jest zupełnie niepotrzebne w tej części pracy. Dalej autor przedstawia możliwości sieciowania ER bez wykorzystania czynników sieciujących oraz z ich udziałem, jak również omawia metody badania procesu sieciowania. Wśród czynników sieciujących o strukturze LC lub nie wykazujących mezofazy wymienia liczne diaminy, a także kwasy dikarboksyłowe, cykliczne bezwodniki kwasów dikarboksyłowych, diol oraz ester kwasu cyjanowego. Ten ostatni przykład, choć dość egzotyczny, reprezentuje bardzo ciekawą chemię (mechanizm) procesu utwardzania przedstawiony na rys. 18. Uroku ujmuje fakt, że doktorant w przerysowywanych wzorach popełnił nieco błędów strukturalnych. Ostatni fragment części literaturowej stanowi charakterystyka znanych kompozytów na bazie matrycy LC ER. W rozdziale tym doktorant opisał kompozyty zawierające nanonapełniacze (1D, 2D i 3D), silseskwioskany funkcjonalizowane prętopodobnymi i ugiętymi cząsteczkami mezogenów lub ugrupowaniami epoksydowymi, materiałami węglowymi (włókna, nanorurki, grafen), oraz innymi dodatkami (sole glinowe diestrów kwasu fosforowego, montmorylonity, nanokryształy i włókna celulozy, azotku boru, polianiliny i in.). Moim zdaniem ta część

pracy stanowi bardzo dobry przegląd literatury związanej z realizowanym tematem badań. Nie mam zastrzeżeń co do doboru źródeł ani do interpretacji i dyskusji przedstawionych w nim danych.

Część eksperymentalna zawiera dane niezbędne do odtworzenia badanych układów, w tym wykaz surowców i odczynników, spis stosowanej aparatury i oprogramowania komputerowego, przepisy i procedury preparatywne oraz metodykę prowadzenia analiz. Czy w związku z brakiem informacji przy spisie surowców należy rozumieć, że nie wymagają one specjalnego przygotowania? Przepisy preparatywne zostały zaczerpnięte z publikacji, dlatego szkoda, że autor nie odniósł wydajności otrzymanych przez siebie monomerów do danych literaturowych.

W głównej części pracy przedstawione i zinterpretowane zostały wyniki badań własnych. Jest to niewątpliwie najciekawsza badawczo część rozprawy. W pierwszej kolejności doktorant opisuje syntezy monomerów pokazując widma  $^1\text{H}$  NMR produktów pośrednich i produktów końcowych. Ponieważ cząsteczki te zostały otrzymane na podstawie gotowych przepisów zaczerpniętych z literatury nie widzę potrzeby dokładnego analizowania przebiegu procesu. Jeżeli jednak autor chciał dokonać takiej weryfikacji to powinien zrobić to porządnie. Sygnały protonów w związkach KU, MEZO II, M22 i MU22 na widmach (rys. 28, 29) nie są opisane ani przypisane do odpowiednich protonów w strukturze cząsteczki. W tekście omawiane są tylko sygnały świadczące o zmianach strukturalnych zachodzących w wyniku kolejnych reakcji chemicznych. ciekawe na innym rysunku (47) widmo  $^1\text{H}$  NMR MU22 zostało przedstawione i opisane w prawidłowy sposób. Warto jeszcze przypomnieć doktorantowi, że do pomiarów NMR stosowane są rozpuszczalniki deuterowane (zazwyczaj w ponad 99%), czyli DMSO- $d_6$  lub  $\text{CDCl}_3$ , a nie DMSO i chloroform (str. 69, 3.1.2), zaś sygnały na widmach pochodzą od reszkowego rozpuszczalnika w formie protonowej. W dalszej części doktorant prezentuje badania związane z przebiegiem procesu sieciowania jednej z dwóch otrzymanych żywic o właściwościach LC (MU22) z wykorzystaniem dwóch izomerów 3,3'-i 4,4'-diaminodifenylometanu oraz opcjonalnie w obecności 5% napełniaczy (antracenu, utlenionego antracenu oraz grafenu). Większość wstępnych analiz oparta jest na pomiarach DSC, które pozwoliły autorowi otrzymać cenne dane dotyczące zarówno przemian fazowych reagentów (w tym LC), śledzenia postępu reakcji sieciowania ER aminami, a także  $T_g$  gotowych kompozycji. Doktorant wysnuł ważne wnioski związane z optymalną szybkością ogrzewania próbek, wpływu izomeru środka sieciującego oraz obecności napełniaczy. W odniesieniu do tego fragmentu pracy chciałbym uzyskać odpowiedź, czy doktorant rozważał lub wykluczył w badanych układach, szczególnie w wysokich



temperaturach (200 - 290 °C) możliwość konkurencyjnych reakcji grup aminowych z estrowymi (aminoliza) obecnymi w strukturze LC ER (wykorzystując systemy rzeczywiste lub modelowe)? Przy omawianiu wpływu napełniaczy na proces sieciowania doktorant pisze (str. 82, 3.2.2.3) o możliwości reagowania grup funkcyjnych obecnych na powierzchni napełniacza z żywicą lub/i utwardzaczem, nie podając jednak jakiego rodzaju wiązania (ugrupowania) chemiczne powstają. Proszę o uzupełnienie tej informacji podczas obrony. Świetnym pomysłem i uzupełnieniem badań procesu sieciowania z wykorzystaniem DSC było zastosowanie optycznej mikroskopii polaryzacyjnej, która pozwoliła na potwierdzenie występowania mezofazy oraz temperatur jej istnienia i ewentualnego zaniku. Interesujące wyniki uzyskano także stosując modulowany temperaturowo pomiar DSC podczas sieciowania ER, który pozwala na rozdzielenie efektów procesów odwracalnych i nieodwracalnych, co w badanym układzie łącznie z wynikami pomiarów  $^1\text{H}$  NMR umożliwiło autorowi na stwierdzenie, że w pierwszym etapie sieciowania dość szybko zachodzi reakcja pierwszej grupy utwardzacza z grupami epoksydowymi, prowadząc do całkowitej konwersji wolnej diaminy. Do tej części badań mam następujące pytania:

- w pracy przedstawiono jedynie jakościową analizę widm  $^1\text{H}$  NMR (rys. 47 - 54), czy podjęto próbę analizy ilościowej (stopień przereagowania na podstawie powierzchni podcałkowych)?

- czy analizowano ilościowo zakres 2,4 - 2,6 ppm, który mógłby zweryfikować aminolizę? W dalszej części rozdziału autor prezentuje badania optymalizacyjne syntezy anizotropowego LC kompozytu epoksydowego, przy czym większość przeprowadzonych testów wykonana jest w układzie bez napełniacza, jak tłumaczy doktorant „ze względów ekonomicznych i czasowych” wykorzystując fakt, iż nie wpływa on na przebieg reakcji. Nie jestem przekonany, czy można dokonać tutaj tak dużego uogólnienia, biorąc pod uwagę fakt, że badania z napełniaczem były prowadzone w innych warunkach niż prezentowane badania optymalizacyjne, w których dodatkowo stosowano działanie pola magnetycznego o indukcji 0,1 i 1,2 T. Może należało inaczej nazwać ten rozdział pracy (np. 2.3.2. Dobór optymalnych warunków syntezy anizotropowego ciekłokrystalicznego polimeru epoksydowego). Dodatkowo proszę o wyjaśnienie w jaki sposób dokonywano określenia przereagowania grup funkcyjnych i których grup za pomocą analizy DSC (str. 100, 3.2.3). Proszę także o wyjaśnienie zdania zamieszczonego w akapicie na stronie 102 tuż nad rys. 58. W wyniku przeprowadzonych analiz doktorant stwierdza, że produkty o najwyższych  $T_g$ , a co za tym idzie najsilniej usieciowane otrzymuje się w najwyższej badanej temperaturze utwardzania, tj. 175 °C i przy długim czasie trwania procesu, przy

czym stosowanie pola magnetycznego nie ma wpływu na aspekt chemiczny. Do badań optymalizacyjnych doktorant zastosował także badania rentgenograficzne, za pomocą których dowodzi, że stosowane pole magnetyczne ma wpływ porządkujący na strukturę molekularną kompozycji. Biorąc pod uwagę to kryterium najlepsze wyniki uzyskano z kolei przy niższych temperaturach sieciowania (155 – 160 °C) dla obu amin, ponieważ proces biegnie wtedy na tyle wolno, że możliwe jest odpowiednie zorientowanie się cząsteczek. Finalnie zdecydowano się prowadzić proces dwuetapowo, początkowo w niższej, a następnie w wyższej temperaturze w celu osiągnięcia odpowiedniego stopnia usieciowania. Próbki polimerów (6 szt.) i kompozytów (6 szt.) przygotowanych w takich warunkach wobec pola magnetycznego o indukcji 0 – 1,2 T badano metodami DSC, SAXS, WAXS, SEM i DMA, dyskutując wpływ izomeru utwardzacza, obecności napełniacza (antracenu) oraz indukcji magnetycznej na temperaturę zeszklenia produktów, stopień uporządkowania, morfologię oraz moduł zachowawczy (właściwości sprężyste). W kontekście wyników rentgenograficznych prosiłbym o wyjaśnienie, czy i w jaki sposób obecność antracenu może wpływać na ilościowe wyniki badań (materiał analizowano metodą opracowaną dla nienapełnionego polimeru, a podejrzewam, że antraceny generuje własne refleksy). Badania przedstawione w rozdziałach 3.1 i 3.2 stanowią dość obszerny, kompletny zbiór poprawnie zinterpretowanych analiz dotyczących syntezy, struktury i pewnych właściwości kompozytów otrzymanych z wykorzystaniem jednej LC ER. Ostatni rozdział tej części pracy dotyczy badań z wykorzystaniem drugiego zsyntezowanego (bananokształtnego) monomeru LC. Opis zawierający liczne rysunki został zamieszczony na 6 stronach maszynopisu i jest ona nieporównywalnie uboższy merytorycznie od dwóch rozdziałów poświęconych monomerowi kalamitycznemu. Doktorant dla układu MBU22 wykonał nie wielką liczbę badań uzasadniając to nieskutecznością przeniesienia metodyki utwardzania monomeru prętopodobnego na bananokształtny (warunki temperaturowe, silniejsze pole magnetyczne) oraz ceną substratów do syntezy monomeru. Taki opis pozostawia u mnie niezaspokojoną ciekawość i rodzi szereg pytań lub komentarzy:

- Dlaczego nie spróbowano zastosować innych warunków utwardzania, np. temp. nieco niższa od 135 °C (lub nawet ta sama), ale przez znacznie dłuższy czas? Nawet jeśli warunki byłyby nieakceptowalne praktycznie/przemysłowo, to dałoby to odpowiedź czy jest możliwość zorientowania tych cząsteczek.
- Czy autor stosował lub rozważał stosowanie do sieciowania MBU22 bardziej reaktywnej aminy alifatycznej, co może pozwoliłoby przeprowadzić proces w nieco niższej temperaturze?

- Dlaczego nie przeprowadzono ani 1 badania termomechanicznego, choćby dla porównania z MU22?
- Dlaczego nie przeprowadzono ani 1 próby sieciowania z napełniaczem, choćby dla porównania z kompozytami na bazie MU22?
- Czy autor próbował połączyć oba rodzaje mezogenów (MU22 i MBU22) w 1 próbce? Jeśli nie, to co o tym sądzi? MU22 w temp. 135 °C występuje w fazie LC i zachodzi reakcja sieciowania.
- Czy ze względów ekonomicznych można było spróbować zastosować 10% MBU22 w mieszaninie z Epidianem (por. [83])?

Część merytoryczna pracy zakończona jest podsumowaniem, w którym doktorant ujmuje najważniejsze osiągnięcia swoich badań i płynące z nich wnioski. Co istotne z punktu widzenia technologii chemicznej autor stwierdza, że polimery lub kompozyty anizotropowe dają duże nadzieje na wykorzystanie ich w przemyśle. Prosiłbym przy tej okazji na wskazanie rzeczywistych lub potencjalnych zastosowań dla materiałów tego typu jak opracowane przez doktoranta, uwzględniając jednocześnie bilans ekonomiczny.

Należy podkreślić, że praca jest przygotowana niezwykle starannie, poza drobnymi błędami. Doktorant w całej pracy utrzymuje jednakowe formatowanie wszystkich elementów, w tym rysunków i tabel, których w dysertacji jest bardzo dużo, co znacznie ułatwia jej lekturę. Literatura cytowana jest w sposób odpowiedni, a autor przestrzega zasad związanych z prawem autorskim. W pracy znajduje się też wykaz skrótów. W większości nomenklatura stosowana jest poprawnie, w tym doktorant uniknął tak częstego błędu jakim jest nazywanie cząstek cząsteczkami. Z obowiązku recenzenta poniżej zebrałem pewne błędy, uchybienia edytorskie (itp.), które znalazłem podczas lektury oraz moje ogólne komentarze:

- Wstęp umieściłbym przez celem i zakresem pracy,
- Wprowadziwszy do tekstu skrót należy go konsekwentnie używać, nie stosując już pełnych nazw. przy czym dany skrót wprowadza się do tekstu jeden raz, np. LC, LCER, CNT, GO. Nie powinno stosować się skrótów nie wprowadzonych w pracy (poza ogólnie przyjętymi - kwestia umowna).
- Błędy we wzorach: rys. 10, 18.
- Duplikowanie rysunków jest niedozwolone: rys. 13 i 14 są skopiowane odpowiednio na rys. 27 i 29, a dodatkowo fragmenty tych rysunków występują w rozdziale 2.4. przy opisach syntez.
- str. 53, 1.4.4.5: autor nazywa difenylofosforan glinu „fosforanem difenyloglinu” - proszę o porównanie obu struktur.



- str. 54, 1.4.4.5: własność → właściwość, „własnościwościami” → „właściwościami”.
- str. 55, 1.4.4.5: nanopręty aniliny → nanopręty polianiliny, nanometrycznej anilinie → nanometrycznej polianilinie.
- powtórzenia tabel i rysunków nie są akceptowalne edytorsko i nie usprawiedliwia tego chęć zwiększenia przejrzystości/ułatwienie lektury: tabela 13 – strona 74 i 77, rys. 35 – str. 76 i 89, rys. 37 – str. 79 i 90!
- str. 87, nagłówek tabeli 16 po lewej: „3,3'-DDM” → „4,4'-DDM”.
- rozdział 4. nazwałbym „Podsumowanie i wnioski”.

Te w większości drobne błędy nie wpływają znacząco na moją ocenę przedłożonej pracy i wierzę, że są one raczej wynikiem tego, że doktorant był skutecznie odciągany od pracy przez swoich przyjaciół, o czym informuje w podziękowaniach.

Część wyników uzyskanych w trakcie wykonywania pracy została opublikowana w 3 artykułach w czasopismach z listy JCR, co świadczy o tym, że przeszły one weryfikację kompetentnych recenzentów i są upowszechniane w środowisku naukowym.

Podsumowując, doktorant w przedłożonej dysertacji szczegółowo zbadał przebieg procesu sieciowania kalamitycznej ER wykazującej właściwości LC aminami aromatycznymi oraz kompozycje wzbogacone dodatkowo napełniaczem, a następnie otrzymane produkty scharakteryzował termicznie, termomechanicznie i morfologicznie wykazując przy tym porządkujący wpływ pola magnetycznego, przez co uzyskał założone cele pracy. Umiejętnie wykorzystał do tego szereg metod analitycznych, których wyniki znakomicie zinterpretował i wykorzystał je, aby udokumentować swoje wnioski. Wykazał się przy tym dojrzałością naukową. Z tych względów pracę oceniam wysoko, a moja ocena mogłaby być jeszcze wyższa, gdyby doktorant pokusił się o autorską syntezę monomeru o właściwościach LC i z jego udziałem przeprowadził swoje badania (przynajmniej wstępne).

Kończąc ocenę przedmiotowej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona wymagania określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z tym wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenia Pana mgr. inż. Macieja Kisiela do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej obrony.

