

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Sienkiewicz pt. *Epoksydowe nośniki katalizatorów kompleksowych - synteza, charakterystyka i zastosowanie*

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest obszernym dziełem liczącym 201 str. Jej treść została zebrana w dziewięciu rozdziałach. Do kluczowych elementów rozprawy zaliczyć należy rozdziały: II o tytule *Część literaturowa* (68 str.), rozdział III: *Badania własne* (85 str.) oraz rozdział IV *Część eksperymentalna* (15 str.). Końcowa część rozprawy została podzielona na osobne rozdziały o tytułach Wnioski, Podsumowanie i Streszczenie w wersji polsko- i angielskojęzycznej. Wykaz cytowanego piśmiennictwa (przedstawiony w rozdziale IX) liczy 188 pozycji. W opracowaniu przedłożonym do recenzji Autorka przedstawia ponadto dość imponujący spis publikacji, których była współautorką, z podziałem na prace związane z tematyką rozprawy (7 artykułów) i niezwiązane z doktoratem (także 7 pozycji).

W początkowej części rozprawy Autorka przedstawia wykaz stosowanych skrótów oraz, w rozdziale pt. *Wprowadzenie*, uzasadnia podjęcie tematyki badawczej, której praca dotyczy.

Moją ocenę pracy przedstawionej do recenzji podzieliłem na trzy części:

1. Nowoczesność, aktualność i oryginalność podjętej tematyki badawczej.
2. Fachowość prowadzenia badań i sposobu interpretacji uzyskanych wyników.
3. Sposób zredagowania rozprawy.

Ad. 1. Praca poświęcona jest poszukiwaniu nowych materiałów polimerowych, które mogą być wykorzystane jako nośniki katalizatorów. Autorka zdecydowała się na wybór nośników dość oryginalnych, których prekursorem była reaktywna, ciekła żywica epoksydowa. Żywicę utwardzała Ona specjalnie spreparowanymi przez Siebie oligotiouretanami. W ten sposób otrzymywała usieciowany materiał polimerowy oraz jednocześnie wprowadzała do polimeru atomy azotu, tlenu i siarki, jako potencjalne elementy ligandów wiążących metale: pallad(II) i platynę(II), stanowiących właściwe centra uzyskanych heterogenizowanych katalizatorów. Aktywność i trwałość otrzymanych katalizatorów palladowych zbadała następnie w modelowej reakcji tworzenia wiązania węgiel-węgiel, reakcji Mizoroki-Hecka, zaś platynowych, w reakcji utleniania aldehydu cynamonowego. Taka idea pracy wydaje mi się interesująca i nowatorska.

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina, prof. zw. PRz, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

W literaturze fachowej znaleźć można bowiem jedynie nieliczne opisy wykorzystania żywic epoksydowych, jako prekursorów katalizatorów.

W części literaturowej Autorka przedstawiła dane wiążące się z tematyką pracy ze szczególnym uwzględnieniem polimerowych nośników katalizatorów heterogenizowanych oraz poliuretanów, których zastosowanie jako substancji utwardzających żywice epoksydowe jest bodajże najistotniejszym elementem nowości naukowej przedstawionej rozprawy.

Eksperymenty opisane w rozprawie świadczą o wielkim nakładzie pracy, jaką poświęciła Doktorantka, żeby otrzymać nowe materiały i dobrać metody ich badania oraz wykorzystania. Opracowała sposoby wytwarzania oligotiuretanów z wykorzystaniem tioli zawierających dwie, trzy lub cztery grupy tiolowe oraz heksametylenodiiizocyjanianu. Scharakteryzowała przy tym otrzymane materiały z wykorzystaniem metod spektroskopowych oraz chromatografii żelowej. Jak wspomniano powyżej, otrzymane oligomery wykorzystwała następnie jako środki sieciujące małowcząsteczkową żywicę epoksydową Epidian 5 – produkt handlowy wytwarzany w Zakładach Sarzyna-Ciech. Usieciowane polimery impregnowała następnie dichlorodibenzonitrylowymi kompleksami palladu lub platyny, bądź w roztworze toluenowym, bądź w nadkrytycznym ditlenku węgla. Zbadała także morfologię otrzymanych prekursorów polimerowych oraz produktów impregnacji wykorzystując metody analizy porowatości i pęcznienia. Posługując się zaawansowanymi metodami badawczymi, takimi jak XPS (*X-ray photon spectroscopy*), ToF-SIMS (*time-of-flight secondary ion mass spectroscopy*) i skanningową mikroskopią elektronową wraz ze spektroskopią EDX (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*), Autorka analizowała sposób rozmieszczenia skupisk metali na powierzchni katalizatorów. Wykorzystała także metodę DFT modelowania molekularnego dla oceny prawdopodobnej budowy badanych przez Nią kompleksów.

Ponadto, Doktorantka zbadała efektywność i stabilność uzyskanych przez Siebie katalizatorów, wyznaczając parametry określające efektywność katalizatorów heterogenicznych TOF (*turnover frequency*) i TON (*turnover number*) dla modelowej reakcji sprzęgania jodobenzenu z akrylanem metylu (reakcja Mizukoki-Hecka). Badała także selektywność uwodornienia aldehydu cynamonowego do alkoholu cynamonowego wobec otrzymanych przez

siebie katalizatorów platynowych. Dodatkowo oceniła odporność katalizatorów na zatrucie rtęcią oraz ubytek aktywności katalizatora wskutek redukcji metali.

Nowoczesność, trafność i zakres podjętych badań, a także ich potencjalne znaczenie dla technologii chemicznej oceniam bardzo wysoko. W szczególności kompleksowość badań, podjętych przez Doktorantkę wyróżnia na plus pracę, przedstawioną mi do oceny. Reasumując tę część mojej recenzji uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Natalii Sienkiewicz prezentuje sobą raport z obszernej, starannie zaplanowanej i wykonanej pracy badawczej, z nawiązką spełniającą warunki, jakie stawiane są tego typu rozprawom.

Ad. 2. Przechodząc do oceny fachowości prowadzenia badań i sposobu interpretacji uzyskanych wyników stwierdzam, że Doktorantka wykorzystwała wiele, zarówno tradycyjnych, jak i nowoczesnych narzędzi badawczych, by scharakteryzować otrzymane substancje na każdym etapie badań. Metody te zostały, moim zdaniem, dobrane prawidłowo, choć, zważywszy na złożoność budowy zarówno syntetyzowanych przez Autorkę prekursorów, jak i finalnych katalizatorów, nie były w stanie dostarczyć informacji, pozwalających na bezwzględne określenie ich budowy. Stąd część wniosków, jakie mogła wysnuć Doktorantka może być uznana za jedynie prawdopodobne, a niektóre nawet za spekulatywne. Jako przykład wniosku, który wydaje mi się zbyt daleko idący podam zdanie na str. 159: „Z kolei wiązania C=O nie napotykają na żadną zawadę przestrzenną, znajdują się bliżej powierzchni i dlatego mogą być łatwiej aktywowane”.

Z obowiązku recenzenta przedstawiam kilka uwag o charakterze krytycznym lub dyskusyjnym. Jest rzeczą oczywistą, że, w dzisiejszych czasach, prace badawcze, także prace doktorskie, powstają w znacznej mierze jako wynik pracy zespołowej i realizujący je badacz musi współpracować, w szczególności z osobami wyspecjalizowanymi, np. w obsłudze aparatury lub specjalistycznego oprogramowania. Zrozumiałe jest zatem, że niektóre wyniki badania przy użyciu specjalistycznej aparatury nie zostały w pełni zinterpretowane przez Autorkę. Jako przykład podam niezwykle skromną interpretację, lub nawet jej brak, w części, w której omówione są chromatogramy żelowe. Moja uwaga dotyczy faktu, że, omawiając uzyskane wyniki, Autorka poświęca zbyt wiele uwagi opisaniu podstaw teoretycznych metody, a w ogóle nie odnosi się do faktu, że miała do czynienia, jak się wydaje, z próbkami bimodalnymi. Niektóre

z oligomerów musiały być bardzo reaktywne, z uwagi na obecność, m.in. grup izocyjanianowych. Czy fakt ten brany był pod uwagę podczas analizy?

Omawiając wyniki różnicowej analizy termicznej Autorka ograniczyła się wyłącznie do zamieszczenia chromatogramów w tekście pracy. Odniosłem wrażenie, że także tutaj wyniki potraktowane zostały jako obrazek, bez próby wnioskowania o mechanizmie utwardzania. Czy autorka sprawdziła jaka jest temperatura rozkładu oligotiouretanów? I czy czasem nie miała do czynienia z inicjowaniem polimeryzacji kationowej grup epoksydowych produktami ich rozkładu?

Jak to jest ze stechiometrią utwardzania żywic epoksydowych tiouretanami? Czy uważa się, że grupy tiolowe powstające podczas zamykania pierścienia oksazolidonowego także uczestniczą w procesie sieciowania? Wszak grupy epoksydowe reagują z grupami tiolowymi, bardziej kwaśnymi niż alkoholowe. Jakie stosuje się przyspieszacze utwardzania? Czy zasada Mannicha jest przyspieszaczem, czy utwardzaczem, jak inne aminy trzeciorzędowe?

Rozumiem, że testy katalityczne i właściwości otrzymanych katalizatorów były kluczową częścią pracy, ale mam osobiście niedosyt dotyczący informacji zawartej w pracy na temat budowy nośników polimerowych. Nie rozumiem, i stąd moje pytanie do Doktorantki, w jaki sposób formowała się struktura porowata nośników. Podczas polimeryzacji z sieciowaniem, a taki proces ma miejsce podczas utwardzania żywicy, porowata struktura żelu powstaje tylko wtedy, kiedy wskutek zmniejszenia się stopnia pęcznienia w środowisku reakcji, w ślad za zwiększeniem się stopnia usieciowania, występuje podział fazy na fazę żelu i fazę zolu, niezwiązaną chemicznie z polimerem. Jest to znane zjawisko synerезy. Alternatywnie, w polimerze usieciowanym może mieć miejsce zjawisko tzw. mikrosynerезy, powodującej otwieranie się porów przy zmianie rozpuszczalnika. Wynika to z faktu, że żel, ma zawsze mniej lub bardziej niejednorodną strukturę, a zatem występują w nim obszary o mniejszej i większej gęstości usieciowania. Podczas zmiany rozpuszczalnika lub innych czynników towarzyszących obróbce materiału po syntezie, obszary o większej gęstości usieciowania wcześniej przechodzą do stanu szklistego niż obszary mniej usieciowane. Tworzą one szkielet ziarna umożliwiając otwieranie porów w miejscu obszarów mniej usieciowanych. Czy Doktorantka obserwowała

powstanie fazy zolu, która opuszczała żel podczas obróbki? Jaki był bilans masy: substraty- produkty w procesie sieciowania? Proszę o komentarz w tej sprawie.

Kolejna wątpliwość, jaka mi się nasunęła dotyczy zastosowania tioli o funkcyjności większej od dwóch (TTMA i PETMA). Wprawdzie stosunki molowe zastosowane dla reakcji diizocyjanianu (HMDI) z TTMA wykluczały możliwość powstania polimeru usieciowanego, nie dotyczyło to jednak układu HMDI-PETMA, dla którego „bezpieczny” nadmiar molowy, gwarantujący brak żelowania powinien być większy. W jaki zatem sposób ograniczono powstawanie żelu w reakcji z udziałem PETMA, jeżeli Autorka przekonuje na str. 91, że wszystkie grupy funkcyjne przereagowały? Wniosek taki formułuje Doktorantka podczas omawiania widm FT-IR. Ze stechiometrii wynika natomiast, że wszystkie grupy nie mogły przereagować. Choć istotnie, jeżeli grup reaktywnych na końcach łańcuchów o masie ok. 5000 D jest dwie, trzy lub cztery, to ich udział masowy nie przekracza 2%, co wydaje się tłumaczyć brak pasm pochodzących od grup końcowych, ale nie znaczy to, że wszystkie one przereagowały. *Nota Bene*, skoro Autorka przygotowała sześć utwardzaczy oligotiouretanowych, to dlaczego prezentuje tylko trzy widma, bez wskazania, z nadmiarem którego reagentu zostały one otrzymane? Brak rozróżnienia w tej części pracy pomiędzy próbkami tiouretanów otrzymanych wobec nadmiaru diizocyjanianu heksametylenu, względnie politiolu powodują, że generalnie niejasne stają się wnioski, jakie wysuwa Autorka, np. na str. 91. Kompletnie nie jest dla mnie jasne zdanie na tejże stronie: *Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliła określić zawartości merów merkaptanowych w łańcuchu polimerów, które wyniosły: HMDI:TTMA=16:3, HMDI:PETMA=20:3, HMDI:DODT=3:1, oraz potwierdziła znacznie wyższą polidispersję polimeru DODT-HMDI oznaczoną metodą GPC.*

Zabrakło mi także informacji dotyczącej formy nośników. Autorka wspomina jedynie na str. 167, że sieciowanie nośników prowadzone było na szalkach Petriego i otrzymane produkty: „były twardymi ciałami stałymi, które należało rozkruszyć mechanicznie przed rozpoczęciem procesu nanoszenia kompleksów metali”. Jakie było uziarnienie nośników? Czy była prowadzona analiza sitowa? Jedynie z mikrofotografii (rys 37, 45) można wnioskować, że ziarna miały wymiary co najmniej kilkunastomikronowe. Sposób rozdrobnienia, kształt i wielkość ziaren ma wpływ na wynik oznaczenia porowatości.

Na stronie 111 i następnych Autorka podaje szczegółowo teorię pomiaru powierzchni właściwej metodą BET, natomiast całkowicie pomija opis stosowanej analizy piknometrycznej. Czy był to pomiar w rozpuszczalniku (gęstości nie są wtedy addytywne), czy też stosowany był piknometr rtęciowy? Żel w stanie spęcznionym może w ogóle nie być porowaty. W sensie takim, że niekiedy nie występują w żelu granice faz.

Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że bardzo prawdziwa jest myśl zawarta w motto zamieszczonym przez Autorkę – cytata z przemówienia noblowskiego Wisławy Szymborskiej. Istotnie, wszelka wiedza wywołuje nowe pytania – stąd także wątpliwości i pytania ode mnie.

Ad 3. (Sposób zredagowania rozprawy) Do sposobu zredagowania pracy przez Doktorantkę mam bodaj najwięcej uwag krytycznych. Część z nich ma oczywiście charakter dyskusyjny. Autorka udostępniła mi wersję elektroniczną Swojej rozprawy, za co Jej bardzo dziękuję i co umożliwiło mi naniesienie znalezionych przeze mnie drobnych pomyłek i niedoróbek podczas korekty maszynopisu, które jak wiadomo, zawsze można znaleźć w tego typu opracowaniu. Tekst z naniesionymi poprawkami i uwagami odesłałem Doktorantce, czuję się więc usprawiedliwiony nie zamieszczając tych szczegółowych informacji w tekście recenzji.

W części literaturowej w sposób dość dyskusyjny przedstawia Autorka podział katalizatorów wg typów. Podczas lektury tej części pracy uderza niezwykle skromne posługiwanie się Doktorantki odnośnikami literaturowymi. Sprawia to wrażenie raczej eseju, niż przeglądu piśmiennictwa związanego z tematem pracy. Aż do str. 25 Autorka nie wymieniła żadnego nazwiska specjalisty, na którego pracę chciałaby zwrócić uwagę. Z pewnością do tego momentu praca nie ma charakteru opracowania przeglądowego, typowego dla dysertacji doktorskich.

Przyznam, że, być może z powodu mojego konserwatyzmu, krytycznie oceniam zamieszczenie części eksperymentalnej prac na końcu rozprawy. Uważam, że o ile w artykułach, w których stosuje się rutynowe metody syntezy i charakteryzacji materiałów, taki układ jest akceptowalny, o tyle w pracach, w których wyciąga się wnioski dotyczące składu i budowy struktur złożonych, lepsza wydaje mi się konstrukcja pracy z częścią eksperymentalną poprzedzającą opis wyników własnych. W kilku miejscach czytając opis wyników byłem

skonfundowany brakiem kluczowych informacji, które znalazłem dopiero w części eksperymentalnej.

Odnośnie języka pracy uderzyło mnie używanie przez Doktorantkę pewnych określeń, które przedstawiciele tzw. starej szkoły, a pewnie się już do niej zaliczam, starali się unikać lub wręcz zwalczać. Dla przykładu razi mnie nieco użycie partykuły pytającej „czy” zamiast spójnika „lub” albo „i” a także częste użycie przymiotnika niski, niska, niskie, zamiast mały, mała, małe. W przypadku temperatury może to być uzasadnione, bo klasyczny termometr wyobrażamy sobie jako urządzenie funkcjonujące w pionie. Także recenzent może być niski, czy raczej niewysoki, ale w przypadku wartości liczbowej, np. stałej równowagi lub innych wielkości, proponuję używać przymiotnika mały, mała, małe. Podobna uwaga dotyczy przymiotnika wysoki. Na str. 71 jest mowa o *wysokiej* przyczepności, a chodzi przecież o *dobrą* albo *znakomitą* przyczepność.

Przy okazji pragnąłbym zwrócić uwagę Doktorantce na pracę dotyczącą nomenklatury dotyczącej zalecanego terminu opisującego układy charakteryzujące się rozrzutem wielkości cząsteczek w miejsce tautologicznego wyrażenia polidispersyjność lub wewnętrznie sprzecznego monodispersyjność: R.F.T. Stepto, *Dispersity in polymer science* (IUPAC Recommendation 2009), Polym. Int. 59 (2010) 23-24.

Utwardzanie żywicy epoksydowej poliuretanami prowadziła Autorka z dodatkiem zasady Mannicha. Czytając pracę przez dłuższy czas zastanawiałem się, jaki konkretnie związek miała na myśli Autorka. Dopiero po kolejnym przeglądaniu pracy natknąłem się na nazwę związku. Znalazłem ją tylko... w spisie skrótów. To przecież nie jest skrót, a ponadto, niezależnie od zamieszczenia skrótów w pomocniczej, początkowej części rozprawy, każdy pojawiający się skrót lub akronim powinien być rozwinięty w miejscu, w którym jest użyty albo definiowany po raz pierwszy.

Nie bardzo rozumiem dlaczego Doktorantka stosuje wyrażenie, że coś zostało wykonane „w warunkach gazu nadkrytycznego”. Ja bym pisał, po prostu, że, powiedzmy, impregnację nośnika polimerowego prowadzono w nadkrytycznym CO₂.

Przechodząc do konkluzji końcowej stwierdzam, że charakter podjętej przez Doktorantkę tematyki badawczej, którą oceniam jako nowatorską, kompleksowość wykonanych badań z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury, wypracowany przez Nią dorobek badawczy, w pełni

potwierdzają Jej przygotowanie do podejmowania samodzielnych przedsięwzięć badawczych. Sformułowane przez mnie uwagi krytyczne i dyskusyjne w żadnym wypadku nie podważają mojej wysokiej oceny pracy. **Biorąc to pod uwagę zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie mgr inż. Natalii Sienkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Rzeszów, 23 stycznia 2017 r.

KIEROWNIK KATEDRY
Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego



Prof. dr hab. inż. Henryk Galina