UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
Wydział Chemii, Pracownia Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych
Prof. UAM, dr hab. inż. Hieronim Maciejewski; maciejm@amu.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Anny Strąkowskiej
zatytułowanej
„Wpływ napełniaczy na właściwości kauczuku silikonowego"

Wysokie wymagania stawiane współczesnym materiałom generują rozwój technologiczny oraz dążność do uzyskiwania materiałów o coraz to nowych właściwościach. W szczególności materiały polimerowe są przykładem dynamicznego rozwoju i poszukiwań zarówno nowych związków wielkocząsteczkowych, różnorodnych połączeń kopolimerowych, jak również znanych połączeń ale o innej topologii i tym samym o innych właściwościach.

Jednymi z najpopularniejszych i powszechnie stosowanych polimerów nieorganicznych są polidimetylosiloksany. Dzięki swym szczególnym właściwościom, polisiloksany wyróżniają się spośród tworzyw wielkocząsteczkowych, znajdując zastosowania w wielu dziedzinach, w których często nie mają konkurencji ze strony polimerów organicznych. Dzięki modyfikacji łańcuchów polisiloksanowych, poprzez wprowadzenie różnych grup funkcyjnych, uzyskuje się reaktywne polisiloksany, które umożliwiają wytwarzanie żywic i kauczuków silikonowych. Jednakże czyste wyroby silikonowe odznaczają się relatywnie słabymi właściwościami mechanicznymi dlatego w celu ich poprawy stosuje się napełniacze. Najpopularniejszymi napełniaczami są różnego typu krzemionki, które są stosowane zarówno w formie podstawowej jak również z udziałem modyfikatorów. Odrębną grupę związków, o dużym potencjale aplikacyjnym stanowią funkcjonalizowane silseskwioksany, które dzięki swej budowie są cennymi i niezwykle pożądanymi prekursorami nowoczesnych materiałów nanokompozytowych. Poprzez grupy funkcyjne obecne w ich strukturze wiążą się chemicznie z polimerem i znacząco wpływają na poprawę właściwości użytkowych kompozytu. Dlatego określenie wpływu napełniacza, zarówno jego rodzaju, sposobu wprowadzenia lub modyfikacji na właściwości kauczuków silikonowych jest jak najbardziej zasadne i umożliwi projektowanie i syntezę nowych materiałów o pożądanych właściwościach.

Tematyka pracy doktorskiej wykonywanej pod kierunkiem prof. dr hab. Mariana Zaborskiego dotyczy chemii i technologii elastomerów silikonowych i jest ściśle osadzona w problematyce badawczej

ul. Grunwaldzka 6, Collegium Chemicum, 60-780 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 61 829 13 35, +48 61 829 13 91, +48 61 829 14 96; fax. +48 61 829 15 05
wchem@amu.edu.pl

realizowanej, od wielu już lat w Zespole Profesora, który posiada ogromne doświadczenie i szereg spektakularnych osiągnięć w tej dziedzinie.

Ambitnym celem pracy sformułowanym przez doktorantkę była poprawa właściwości mechanicznych, barierowych i powierzchniowych kauczuków silikonowych poprzez zastosowanie napełniaczy i ich modyfikacji. Aby osiągnąć założony cel należało wykonać badania wpływu tych napełniaczy, jak również ich modyfikatorów i sposobów wulkanizacji na końcowe właściwości wytworzonego kompozytu. W tym miejscu chciałbym zauważyć, że cel pracy został lepiej sformułowany we wstępie pracy niż w podrozdziale jemu poświęconym.

Recenzowana praca została przedstawiona w klasycznej formie składającej się z 8 zasadniczych części: wstępu, celu pracy, przeglądu literatury, części doświadczalnej, wyników badań i ich omówienia, podsumowania i wniosków, streszczenia i spisu literatury.

Część literaturowa jest podporządkowana wspomnianemu wyżej celowi pracy i stanowi przegląd literatury n/t kauczuków silikonowych, ich właściwości i metod syntezy oraz oddziaływaniom napełniacz-polimer i metodom ich wzmacniania. Sporo uwagi poświęcono także zjawisku samonaprawy materiału polimerowego. Przegląd literatury jest obszerny i sumarycznie obejmuje 264 pozycje. Pomijając stronę edytorską, do której odniosę się w dalszej części, przegląd literatury został przedstawiony rzeczowo, stanowiąc spójną całość co dowodzi, że doktorantka doskonale rozumie poruszaną tematykę i z łatwością łączy poszczególne doniesienia literaturowe.

W części doświadczalnej, którą doktorantka nazwała „obiekt i metodyka badań", przedstawiono spis odczynników oraz metodologię badań uwzględniającą zarówno wytworzenie materiałów jak również badanie ich właściwości. W moim odczuciu ta część jest zbyt ogólnikowa i nie zawiera wszystkich istotnych szczegółów prowadzenia badań, które byłyby pomocne w odtworzeniu niektórych elementów badań. Przykładowo, czy modyfikowany kauczuk lub tlenki metali były analizowane po modyfikacji? Skąd pewność, że modyfikacja nastąpiła? Wymieniając surowce należy stosować ich pełne nazwy, a w dalszej części można ograniczyć się do skrótów. W szczególności dotyczy to nazw silseskwioksanów, dla których pełna i właściwa nazwa to przykładowo, oktakis{3-(metakryloksy)propylo} oktasilseskwioksan, zamiast metakryloksypropylo-POSS. W pracy stosowano tlenki metali (ZnO, MgO, CaO) o rozmiarach nanometrycznych ale rozmiary te nie zostały podane lub wyznaczone. Jednym z parametrów mierzonych w trakcie badań był kąt zwilżania powierzchni ale nie został określony przyrząd na którym te pomiary dokonywano.

Część badawcza składa się z 6 zasadniczych elementów, z których każdy mógłby stanowić odrębny przedmiot badań. W początkowej części programu badawczego doktorantka zastosowała jako napełniacze

kauczuku silikonowego, krzemionkę pirogeniczną wraz z funkcjonalizowanymi silseskwioksanami, zawierającymi nienasycone podstawniki (grupy winylowe, allilowe lub metakrylowe). Badania właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów wykazały, że dodatek monofunkcyjnych silseskwioksanów (w ilości 5phr) poprawia właściwości mechaniczne, w szczególności wytrzymałość na rozciąganie, natomiast dodatek oktafunkcyjnych silseskwioksanów powoduje wzrost gęstości usieciowania wulkanizatów, skutkującą zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia w chwili zerwania. Ponadto stwierdzono, że dodatkowe wygrzewanie próbek po procesie wulkanizacji także powoduje wzrost gęstości sieci przestrzennej i tym samym pogorszenie właściwości mechanicznych. Bardzo interesujące wyniki uzyskano dla kompozytów zawierających silseskwioksany, których mieszanki sporządzono w mikromieszarce. Kompozyty te wykazywały znacznie wyższą stabilność i utrzymanie swoich właściwości mechanicznych zarówno w niskich temperaturach (-50^{0}C) jak i poddane testom starzenia klimatycznego i ozonowego. W badaniach tych określano wpływ rodzaju i ilości poszczególnych silseskwioksanów, aczkolwiek na właściwości mechaniczne miał wpływ także dodatek krzemionki, która została wprowadzona w znacznie większej ilości. Dlatego w celu uwypuklenia roli silseskwioksanu, zasadnym by było wykonać (porównawczo) badania kompozytu zawierającego tylko silseskwioksany (bez krzemionki). Ponadto, silseskwioksany zostały tak dobrane do badań aby wytworzyły wiązania z polimerem (bo zawierają ugrupowania olefinowe), dlatego być może użycie funkcjonalizowanej krzemionki dałoby dodatkową poprawę właściwości.

W kolejnym etapie pracy doktorantka zastosowała tlenki metali (ZnO, MgO, CaO) modyfikowane kwasem itakonowym lub cytronelowym jako koagenty sieciowania nadtlenkowego kauczuku silikonowego. Czynnikiem sieciującym był nadtlenek dikumylu. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek powyższych tlenków modyfikowanych nienasyconymi kwasami organicznymi skutecznie wspomaga proces sieciowania kompozytów, które tym samym mogą zawierać mniejszą ilość nadtlenku dikumylu. Ponadto, kompozyty te (w szczególności kompozyt sieciowany z udziałem MgO modyfikowany kwasem itakonowym) charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jako koagenty sieciowania zastosowano także oktafunkcyjne silseskwioksany, zawierające grupy winylowe lub metakrylowe, aczkolwiek stwierdzono, że ich dodatek powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych. Jako przyczynę wskazano większą tendencję silseskwioksanów do aglomeracji, aczkolwiek ta tendencja była znana, dlaczego więc nie zastosowano monofunkcyjnych silseskwioksanów?

W dalszej części badań, zastosowano ciecze jonowe jako substancje dyspergujące i przyspieszające sieciowanie kauczuków silikonowych. W badaniach zastosowano 10 różnych cieczy jonowych będących pochodnymi imidazolu zawierającymi jako aniony PF_6^-, Cl^- lub Br^-. Tutaj nasuwa się pytanie retoryczne,

dlaczego ta grupa cieczy? A w szczególności dlaczego z tymi anionami? Obserwowany efekt zwiększonej podatności na degradację kompozytów zawierających powyższe ciecze może być związany z rozkładem cieczy jonowej. Z danych literaturowych oraz własnych doświadczeń mogę stwierdzić, że w szczególności ciecze zawierające PF_6^- jako anion, pod wpływem wilgoci lub temperatury ulegają rozkładowi z wydzieleniem fluorków oraz HF, który działa destrukcyjnie. Dlatego być może zastosowanie cieczy z innymi anionami ograniczyłoby wrażliwość na czynniki zewnętrzne, zwłaszcza, że przeprowadzone badania wykazały poprawę dyspersji krzemionki w kauczuku a tym samym poprawę właściwości mechanicznych kompozytu.

Doktorantka przeprowadziła także modyfikację powierzchniową kauczuku silikonowego za pomocą różnych funkcjonalizowanych silseskwioksanów. Modyfikacja ta nie pogorszyła właściwości mechanicznych kompozytów natomiast we wszystkich przypadkach poprawiła ich właściwości barierowe oraz stabilność termiczną. Dla powierzchni modyfikowanych silseskwioksanami zawierającymi fluorowane podstawniki zaobserwowano także wzrost hydrofobowości. Pomimo wielu pozytywnych efektów przeprowadzonych modyfikacji, nie do końca jest dla mnie zrozumiała zastosowana metodyka, bo modyfikacja polegała na moczeniu kauczuku silikonowego w roztworze silseskwioksanu w chloroformie a następnie wysuszeniu próbki (czyli odparowaniu rozpuszczalnika). Tym samym na powierzchni pozostała warstwa silseskwioksanu, która raczej nie była chemicznie związana z podłożem. Dlatego rodzi się pytanie na ile odporna jest ta warstwa? Czy po wypłukaniu (zmyciu) w rozpuszczalniku, obserwowane efekty barierowe i powierzchniowe utrzymają się?

W końcowym etapie badań doktorantka podjęła próbę wytworzenia kompozytów silikonowych wykazujących właściwości samonaprawiające. W celu uzyskania takiego efektu przygotowywano dwie przedmieszki kauczuku silikonowego z krzemionką pirogeniczną i silseskwioksanem z grupą zasadową oraz z grupą kwasową, które po połączeniu i wymieszaniu poddawano wulkanizacji. W wyniku oddziaływania silseskwioksanów z grupą kwasową i zasadową wzrastała liczba jonowych węzłów sieci, które były zdolne do reorganizacji w ośrodku elastomerowym. Jest to z pewnością jeden z najbardziej interesujących elementów przeprowadzonych badań. Uszkodzone mechanicznie próbki powyższych gum silikonowych, poddawano kondycjonowaniu w temperaturze 70^0C, w wyniku którego próbki ulegały samonaprawie. Efekt ten badano w oparciu o pomiar właściwości barierowych wulkanizatów określając stałą szybkości przenikania gazu i współczynnik przenikania gazu dla próbek przed uszkodzeniem i po samonaprawie. Zastanawiający jest fakt, że dla próbek przed uszkodzeniem, wzrost ilości silseskwioksanów powodował wzrost przepuszczalności dla gazu, natomiast po uszkodzeniu i następnie kondycjonowaniu w temperaturze 70^0C następowała nie tylko samonaprawa ale także znacznie zmniejszenie przepuszczalności gazu w

porównaniu dla przepuszczalności obserwowanej dla próbki przed uszkodzeniem. Może to sugerować, że wyjściowe próbki nie były w pełni usieciowane i kondycjonowanie spowodowało wzrost gęstości usieciowania a tym samym mniejszą przepuszczalność. Dlatego należałoby poddać wyjściową probkę kondycjonowaniu (bez uszkodzenia) i następnie określić przepuszczalność gazu i porównać z wyjściową. Ponadto, interesujące jest ilu krotnie można poddać samonaprawie daną probkę? Czy to jest efekt jednorazowy, czy można go powtarzać wielokrotnie?

Oceniając formę przedstawionej pracy muszę stwierdzić, że wzbudza ona we mnie bardzo mieszane uczucia, gdyż na pierwszy rzut oka wygląda bardzo ładnie, jednakże po rozpoczęciu lektury wygląd ten zostaje przyćmiony licznymi błędami literowymi. Dużą część tych błędów można wyjaśnić „pomocą komputera", jednakże staranne przejrzenie pracy mogło wiele z nich wyeliminować. Ponadto pojawiają się błędy stylistyczne, które w niektórych przypadkach utrudniają zrozumienie, co autorka miała na myśli. Jednocześnie doktorantka nie ustrzegła się przed niezręcznymi lub żargonowymi sformułowaniami, np.: „polioligosilseskwioksany" (- jeśli to skrót od poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany, to niezbyt fortunny); „olefinowane silseskwioksany", „właściwości histerezyjne kompozytów", itp. Wszystkie powyższe „mankamenty edytorskie", powodują, że lektura pracy wymaga dużej koncentracji, aczkolwiek są to moje subiektywne odczucia.

Przytoczone powyżej uwagi nie mają wpływu na ocenę merytoryczną pracy, którą oceniam wysoko. Koncepcja pracy jest dojrzała i dobrze przemyślana. Jednocześnie posiada liczne elementy nowości do których, bez wątpienia można zaliczyć zastosowanie cieczy jonowych jako czynnika dyspergującego krzemionkę lub opracowanie składu i sposobu wytwarzania kompozytów o właściwościach samonaprawczych. Zdecydowana większość uzyskanych wyników oprócz walorów poznawczych posiada także duży potencjał aplikacyjny.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr inż. Anna Strąkowska wykonała obszerne badania eksperymentalne przy zastosowaniu szerokiej gamy technik w celu scharakteryzowania właściwości fizyko-chemicznych i użytkowych wytworzonych w trakcie badań kompozytów silikonowych. Jej praca wzbogaca w istotny sposób zasób wiedzy o fizykochemii i właściwościach tej grupy kompozytów a także lepszego poznania wpływu napełniaczy na właściwości użytkowe kauczuków silikonowych. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 21.01.2013