

Dr hab. inż. Dorota Neugebauer, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice
e-mail: dorota.neugebauer@polsl.edu.pl

Gliwice, 01.10.2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Wiącek

pt.: *Modyfikacja chemiczna polistyrenu w celu ograniczenia jego palności*

Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Polimerów na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego we współpracy z firmą Synthos S.A. w Oświęcimiu.

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, Profesor Uniwersytetu Śląskiego.

Polimery komercyjne, takie jak polietylen, polipropylen, czy polistyren, ten ostatni stanowi przedmiot rozprawy, nadzwyczajnie łatwo wkomponowały się w nasze otoczenie, bez ograniczeń wykorzystujemy tworzywa sztuczne w różnych sektorach gospodarczych i przemysłowych. Są to przedmioty użytkowane w gospodarstwie domowym, folie i opakowania, materiały budowlane, części maszyn przemysłowych, osprzętowanie w przemyśle motoryzacyjnym i diagnostyce medycznej, etc. Początkowo najbardziej istotne było powiększenie skali ich syntezy i wdrożenie do produkcji przemysłowej, następnie skupiono się na względach ekonomicznych obniżając koszty produkcji. Zastosowanie różnych technik i mechanizmów polimeryzacji, warunków nisko- i wysokociśnieniowych, wpływ temperatury i udział dodatków oraz aspekty ekologiczne przyczyniły się do ewoluowania właściwości fizykochemicznych syntezowanych polimerów, w tym polistyrenu.

Pomimo, iż badania związane ze styrenem i jego polimerami zapoczątkowano w XVIII wieku, to błędne jest myślenie, że możliwości praktyczne tworzyw styrenowych są wyczerpane. Obecnie jednym z panujących trendów w chemii polimerów, któremu poświęca się szczególną uwagę, są tworzywa wysokospecjalistyczne otrzymywane m. in. na bazie powszechnie znanych polimerów. W związku z tym współczesne badania są silnie ukierunkowane na ulepszanie właściwości użytkowych tego typu produktów polimerowych.

Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr Małgorzatę Wiącek dotyczą syntezy zmodyfikowanych polistyrenów mając na uwadze poprawę ich stabilności termicznej i obniżenie palności. W badaniach skupiono się na konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej styrenu i różnego rodzaju antypirenów jako (ko)monomerów. Charakterystyka

właściwości termicznych i palności otrzymanych polistyrenów miała na celu określenie potencjalnej bazy dla ognioodpornych materiałów litych i pianek.

Rozprawa ma standardowy układ i obejmuje 203 strony, na które składają się: *Stosowane skróty* (4 strony), *Wprowadzenie* (2 strony), *Cel i zakres pracy* (2 strony), *Część literaturowa* (63 strony), *Część badawcza* (77 stron), *Część eksperymentalna* (17 stron), *Podsumowanie i wnioski* (8 stron). Następnie umieszczono spis schematów, rysunków i tabel oraz *Dorobek naukowy* Doktorantki. Na końcu pracy znajduje się *Bibliografia* (12 stron, 240 pozycji).

W *Części literaturowej* Autorka przedstawia rys historyczny polistyrenu począwszy od wyizolowania monomeru poprzez syntezę polimeru i jego definiowanie aż po produkcję polistyrenu na skalę przemysłową. Polistyren podobnie jak większość polimerów jest palny, co oznacza, że szczególnie łatwo ulega zapaleniu, a nawet może występować zjawisko samozapłonu w odpowiednio wysokiej temperaturze. W związku z tym kolejne dwa rozdziały są poświęcone procesowi palenia polimerów, który przebiega w kilku etapach wielofazowo z towarzyszeniem reakcji rozkładu prowadząc do różnych mechanizmów destrukcji polimerów. Uwzględniając degradację termiczną Autorka przedstawiła opisane w literaturze warianty rozkładu polistyrenu, m. in. z wydzieleniem monomeru. Dokonała także podziału na metody ilościowe i jakościowe badania palności polimerów, za pomocą których wyznacza się podstawowe parametry, takie jak temperatura, czas i szybkość przepływu gazów. Analiza termograwimetryczna (TGA) jest najczęściej stosowaną metodą uzupełniającą, w której za pośrednictwem temperatury początku rozkładu przy 5 lub 10% ubytku masy oraz pozostałości polimeru po ogrzaniu w wysokiej temperaturze można określić stabilność termiczną polimeru. Dodatkowo do oceny palności służy pomiar indeksu tlenowego (LOI), który dla trudnopalnych tworzyw przekracza wartość 21%. W przypadku polistyrenu wynosi on ok. 18%, ale może być podwyższony w wyniku odpowiedniej modyfikacji polimeru. To zagadnienie stanowiące podstawę badań doświadczalnych, mgr Wiącek szczegółowo opisała wykorzystując klasyfikację modyfikacji fizycznych i chemicznych. Z kolei dla tych ostatnich wzięto pod uwagę modyfikację pre-polimeryzacyjną styrenu i modyfikację post-polimeryzacyjną polistyrenu, oraz kopolimeryzację styrenu (nie)modyfikowanego z zastosowaniem uniepalniającego komonomeru. Każda z nich jest udokumentowana licznymi przykładami. Alternatywą do wyżej wymienionych metod jest połączenie modyfikacji chemicznej i fizycznej. Część literaturową opracowano na podstawie 196 publikacji, w tym 39 patentów, połowa z tych pozycji literaturowych została opublikowana w bieżącym stuleciu. Mając na uwadze długą historię polistyrenu zdecydowanie stwierdzam

bardzo dobre przygotowanie teoretyczne Doktorantki poparte zarówno pracami starszymi, jak i współczesnymi raportami dotyczącymi badań nad tym polimerem.

Omówienie wyników pracy doświadczalnej Pani Małgorzata rozpoczęła od rodnikowej polimeryzacji styrenu w masie lub roztworze w obecności standardowego inicjatora AIBN stosując dwa stężenia (0,5 i 1,0% mol). Analogicznie wykonano 4 serie kopolimeryzacji styrenu. Pierwsza z nich obejmuje udział halogenowych pochodnych styrenu stosowanych jako komonomery pełniących funkcję antypirenów. Należą do nich 4-bromo-, 4-chloro-, 4-fluoro-, 2,3,4,5,6-pentafluoro-, 3-trifluorometylo-, 3,5-bis(trifluorometylo)styren. Kolejna grupa komonomerów to bromkowe pochodne alifatycznych związków winylowych (3-bromo- i 2,3-dibromopropen). Dwie pozostałe serie kopolimerów styrenowych zawierają mery z heteroatomem fosforu (tlenek 5,5-dimetylo-2-(4-winylobenzylo)-1,3-dioksofosfiny i *p*-difenylofosfinostyren) lub boru (kwas 4-winylofenyloboronowy i ester kwasu winylofenyloboronowego) w podstawniku przy styrenie. Polistyreny chemicznie zmodyfikowane na drodze pre-polimeryzacyjnej poddano charakterystyce strukturalnej przy użyciu podstawowych metod spektroskopowych (NMR, FT-IR) i chromatograficznych (GPC). W przypadku kopolimerów alifatycznych stwierdzono przebieg reakcji izomeryzacji.

Dla kopolimerów dodatkowo wyznaczono względne współczynniki reaktywności i ich iloczyny, aby dokładniej określić sposób rozmieszczenia poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym. W tym celu wybrano kilka metod, tj. Jaacksa, Finemana-Rossa i jej wersję odwróconą oraz Kelena-Tüdosa. Jak zaobserwowano dla układów z $KM = BrSt, StCF_3$, większą reaktywność wykazywał styren ($r_{St} > r_{KM}$ i $r_{St} \times r_{KM} < 1$) sugerując wzbogacenie kopolimeru w jednostki niepodstawionego styrenu. W przypadku $KM = FSt, dBrProp$, reaktywności obydwu monomerów były zbliżone do jedności ($r_{St} \sim r_{KM}$ i $r_{St} \times r_{KM} \sim 1$), co wskazywało na utworzenie prawie idealnego kopolimeru statystycznego. Zaś dla pozostałych par monomerów ich reaktywności względne były dużo niższe od jedności, z różną tendencją, tj. $r_{St} \sim r_{KM}$ (5FSt), $r_{St} > r_{KM}$ (2xClSt, 4xSt(CF₃)₃) lub $1,5r_{St} = r_{KM}$ (StPPh₂, StBcyclo), ale dla wszystkich układów wartość iloczynu był zbliżona do zera ($r_{St} \times r_{KM} \sim 0,06-0,3$). W pełni mogę zgodzić się z komentarzem Autorki odnośnie tendencji do naprzemiennego charakteru kopolimeru 5FSt, a do pozostałych powrócę w dalszej części recenzji.

Mając na uwadze właściwości palne polistyrenu dalsze badania dotyczyły stabilności termicznej, którą zweryfikowano na podstawie krzywych TGA i DTG. Temperatury początku rozkładu w porównaniu do polistyrenu ($T_{5\%} = 366^\circ C$, $T_{10\%} = 382^\circ C$, $T_{max} = 418^\circ C$) wzrastały nieznacznie z zawartością antypirenowych jednostek w łańcuchu polimerowym. Wyjątek stanowił P5FSt, dla którego temperatury te były wyższe o 40-60°C ($T_{5\%} = 426^\circ C$, $T_{10\%} =$

436°C, $T_{\max} = 461^{\circ}\text{C}$). Zaś dla kopolimerów zawierających jednostki bromkowych pochodnych propenu, tendencja ta była odwrotna, gdzie temperatury początku rozkładu malały, szczególnie w przypadku komonomeru dipodstawionego średnio o 120°C. Podobne zachowanie charakteryzowało kopolimery z cyklicznym podstawnikiem zawierającym fosfor lub bor odnotowując odpowiednio średni spadek o 60°C i 40°C, co było uwarunkowane niską temperaturą początku rozpadu ich homopolimerów. W nielicznych przypadkach rozkład był dwuetapowy (tak jak dla kopolimerów dBrProp powyżej 17% jego zawartości oraz StPO i StBcyclo). Zazwyczaj pozostałość po ogrzaniu do 800°C wzrastała z ilością wbudowanego antypirenu, chociaż dla kopolimerów halogenowych styrenów i monopodstawionego propenu nie zarejestrowano zwęgliny. Za pomocą metody DSC wyznaczono temperatury zeszklenia, które odniesiono do polistyrenu ($T_g = 106^{\circ}\text{C}$). W większości polimerów, T_g miało zbliżone wartości w zakresie 95-120°C, chociaż w skrajnych przypadkach wynosiły 45°C (dBrProp) i 180-204°C (StBcyclo). Do badania kinetyki rozkładu termicznego wybrano najczęściej stosowany model Ozawy i Kissingera, opisujący zależność maksymalnej temperatury szybkości rozkładu od szybkości grzania, na podstawie którego wyznaczono energię aktywacji rozpadu E i wskaźnik częstości A. Największą wartość energii wykazano dla 10% 5FSt i 5-10% St(CF₃)₂ (250-260 KJ/mol).

Termiczny rozkład polistyrenów zarejestrowany za pomocą TGA, Doktorantka połączyła z analizą GC-MS w celu określenia produktów zbieranych we wstępnym etapie rozkładu. Stwierdzono, że produktem rozkładu termicznego polistyrenu jest styren, który ulega dalszej fragmentacji. Podobne wyniki uzyskano dla rozkładu homo- i kopolimerów PFSt, P5FSt, PStCF₃ i PSt(CF₃)₃ obserwując na widmie jony molekularne charakterystyczne dla ich monomerów wyjściowych. Natomiast w przypadku udziału styrenów z cyklicznymi podstawnikami zawierającymi heteroatom P lub B widoczne były jedynie produkty rozpadu tychże nietrwałych pierścieni obecnych w monomerze styrenowym, zaś dla pozostałych nie zarejestrowano monomerów lub ich fragmentów podczas rozkładu ich polimerów.

Z kolei przy użyciu mikrokalorymetru pirolizy i spalania wykonano analizę palności określając takie parametry jak, czas (t_{\max}) i temperatura (T_{\max}), w której następuje maksymalna szybkość wydzielanego ciepła (HRR_{\max}) oraz całkowita ilość wydzielonego ciepła (HR). Stwierdzono, że wszystkie parametry palności ulegają poprawie dla polimerów 5FSt wraz ze wzrostem zawartości fluorowanego styrenu.

Omówione powyżej części pracy doktorskiej są przedstawione w sposób logiczny, a jej realizacja na poszczególnych etapach wymagała od Doktorantki zarówno umiejętności preparatywnych, jak i biegłości w stosowaniu różnych metod analitycznych i interpretacji

wyników składających się na charakterystykę otrzymanych polimerów. Zgromadzony materiał doświadczalny umożliwił określenie korelacji pomiędzy budową i składem a właściwościami termicznymi otrzymanych polistyrenów, których parametry w niektórych przypadkach potwierdzają zmniejszoną palność, dzięki czemu jak zadeklarowano w pracy badania znajdują kontynuację dla wybranych polimerów w warunkach przemysłowych.

Wyniki badań przedstawionych w pracy są opublikowane w formie 1 zgłoszenia patentowego i 7 artykułów, z czego 6 w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym (*Polymer Engineering and Science* 2014, *Polymer International* 2014, *Polymer for Advanced Technologies* 2015, *Journal of Applied Polymer Science* 2015), jak i krajowym (*Polimery* 2x2013), oraz 1 publikacja w cyklicznym wydawnictwie materiałów konferencyjnych *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy* 2013. Artykuły potwierdzają istotę podjętej tematyki i możliwości rozwojowe tworzyw styrenowych, w szczególności tych, które są narażone na działanie wyższych temperatur. Część promująca badania obejmuje także 20 prezentacji konferencyjnych, przy czym w 14 Pani Małgorzata jest pierwszym Autorem, z czego połowa to komunikaty ustne. Doktorantka jest także współautorką 6 innych publikacji niezwiązanych z tematyką rozprawy (*Synthetic Metals* 2013, *Optical Materials* 3x2014, *Journal of Physical Chemistry C* 2014, *Polymer International* 2015), które świadczą o jej aktywnym udziale w badaniach zespołu. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że podczas realizacji pracy Doktorantka była stypendystką projektu *DoktoRIS* oraz w ramach programu *Erasmus Plus* odbyła 6-miesięczny staż na Uniwersytecie Lotaryńskim we Francji.

Wyniki otrzymane przez Doktorantkę są znaczące w zakresie modyfikacji chemicznej polistyrenu i poszukiwań możliwości poprawy jego stabilności termicznej i właściwości antypalnych, a sposób ich przedstawienia nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Mam jednak kilka uwag, które wymagają wyjaśnienia:

1) przez analogię do drugiego monomeru alifatycznego nazwa 3-bromopropen w miejsce bromku allilu jest bardziej spójna. Z kolei nazwa tlenek 5,5-dimetylo-2-(4-winylobenzyl)-1,3-dioksofosfiny i jego polimer, jak podano w cz. eksperymentalnej politlenek, sugerują otwarcie pierścienia oksiranowego w wyniku polimeryzacji, a w rzeczywistości jest to poliwinylbenzene/polistyrene, zaś nazwa ester kwasu winylofenyloboronowego nie jest kompletna.

2) stwierdzenie „kalibracja bezwzględna z zastosowaniem wzorca” na str. 99 jest błędne, gdyż GPC z udziałem wzorca polimerowego jest metodą względną. Ponadto w części eksperymentalnej przy opisie metody GPC podane są warunki pomiarów z użyciem detektora RI (metoda konwencjonalna) vs MALLS? Natomiast z omówienia wyników można

wnioskować, że wykorzystano jedną z tych metod. Proszę określić kiedy w szczególności ma sens stosowanie tych metod i jak to przekłada się na wyniki?

3) na rysunku krzywej HRR (rys. 54b) dla 2 polimerów o większej zawartości halogenowych jednostek można zauważyć wyraźny ogon przy niższych wartościach temperatur. Jednak taki przebieg nie znalazł odzwierciedlenia w wynikach, chociaż powoduje obniżenie T_g , w której następuje wydzielanie ciepła. Czy nie należałoby potraktować takich przypadków jak dwuetapowy proces?

4) bardzo ryzykowne jest stwierdzenie „Pojedyncza wartość T_g wyklucza tworzenie się kopolimerów blokowych”. Czy kopolimery blokowe zawsze muszą wykazywać charakter wielofazowy?

5) Jak wcześniej wspomniałam moje wątpliwości odnośnie układów „z tendencją do naprzemiennego charakteru kopolimeru statystycznego” dotyczą tych przypadków, gdzie współczynnik reaktywności styrenu jest wyraźnie większy ($r_{St} > r_{KM}$, $KM=ClSt$ i $St(CF_3)_3$) lub mniejszy ($r_{St} < r_{KM}$, $KM=StPPh_2$, $StBcyclo$) od reaktywności komonomera. Pomimo, że wartości ich iloczynów są zbliżone do zera ($r_{St} \times r_{KM} \sim 0,06-0,3$) to nie jest spełniony warunek $r_{St} \sim r_{KM}$. W szczególności tam, gdzie r_{St} lub $r_{KM} > 0,5$. W tej sytuacji interpretacja struktury kopolimeru jest bardzo uproszczona i pomocne byłoby uzupełnienie w postaci wykresu zależności skład mieszaniny vs skład kopolimeru, na podstawie którego można wykluczyć lub zaobserwować bardzo prawdopodobne występowanie punktu azeotropowego.

6) Odnośnie komentarza do wpływu metody polimeryzacji na stabilność termiczną polimeru (str. 52). Proszę doprecyzować, co należałoby rozumieć pod ogólnym pojęciem „Polimery o strukturze bardziej uporządkowanej” w tym kontekście?

7) w cz. literaturowej porównując rys. 10 z tab. 13, a szczególnie w przypadku PS vs XV (PS), podane struktury polimerów nie uwzględniają rzeczywistego składu, który istotnie wpływa na porównywane właściwości wskaźnika tlenowego.

8) Niestety, Autorka nie uniknęła drobnych błędów podczas pisania pracy, m.in.:
-błędna numeracja rysunków, str. 154: na rys. 56, a powinno być na rys. 55 oraz skrót myślowe, niski pik (str. 153).
-nieścisłości w informacjach, str. 55: XII zamiast XVII; str. 60: Tab. 19 to są homopolimery, a nie kopolimery blokowe St; str. 137-138: Tab. 17 i 18 dla modelu Kisingera powinno być E(K) i A(K) zamiast E(O) i A(O); str. 119: „układy, dla których r_1 i r_2 są mniejsze od 0...”?;
str. 127: rys. 31 a-b) P...-1, a dane wskazują na P...-2; str. 68: nie wszystkie struktury przedstawione na rys. 18 są monomerami.

Podsumowując, cel pracy doktorskiej został osiągnięty, Doktorantka otrzymała polistyreny modyfikowane jednostkami zawierającymi atomy halogenowców, fosforu i boru stosując metodę pre-polimeryzacyjną. Dla niektórych z nich uzyskano znacznie lepsze właściwości świadczące o obniżonej palności w odniesieniu do standardowego polistyrenu, co jest szczególnie obiecujące dla nowoczesnych tworzyw polistyrenowych pracujących w specyficznych warunkach temperaturowych. Podwyższenie zakresu temperatury rozkładu zmniejsza także prawdopodobieństwo uwalniania toksycznego styrenu. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej, co zostało udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dnia 14 marca 2003 r z późniejszymi zmianami i zwracam się do Rady Instytutu Chemii na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o dopuszczenie mgr Małgorzaty Wiącek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.