

Zabrze, 29.01.2016

Dr hab. inż. Aleksandra Wolińska-Grabczyk, prof. nzw. PAN

RECENZJA

pracy doktorskiej pt.

"Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butylu"

wykonanej przez mgr inż. Marię Siołek

Promotor pracy: dr hab. inż. Marek Matlengiewicz, prof. UŚ

1. Uwagi ogólne

Recenzja wykonana została na wniosek Instytutu Chemii, Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Recenzowana praca napisana jest w układzie klasycznym. Liczy 211 stron i składa się z następujących części: wprowadzenie (1 strona), część literaturowa (46 stron), cel i zakres pracy (1 strona), badania własne (89 stron), podsumowanie (5 stron), wnioski (2 strony) oraz opis stosowanych technik eksperymentalnych (4 strony). Proporcje tych części są dobrze wyważone – największą część stanowi przejrzysty opis badań własnych, poprzedzony obszernym omówieniem literatury przedmiotu, dobrze jednak skoncentrowanym na rozważanej tematyce badań mikrostrukturalnych (ko)polimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR. Dodatkowo, do pracy dołączono aneks (44 strony) zawierający uzupełniające tabele z rozkładami sekwencji oraz obliczonymi inkrementalnie wartościami przesunięć chemicznych, a także nie umieszczone w części głównej pracy wykresy służące do wyznaczania współczynników reaktywności dla omawianych kopolimerów. Na końcu pracy umieszczono wykaz dorobku naukowego doktorantki oraz cytowaną literaturę obejmującą 102 pozycje. Około 30% pozycji literaturowych to prace publikowane po 2000 roku, co świadczy, że Doktorantka na bieżąco śledzi literaturę przedmiotu. Praca napisana jest bardzo ładnym językiem i niezwykle starannie zredagowana.

2. Aktualność i cel pracy

Autorka postawiła sobie za zadanie określenie mikrostruktury wybranych kopolimerów metakrylowo-akrylowych stosując do tego celu technikę spektroskopii ^{13}C NMR. Badane kopolimery stanowią bardzo interesującą grupę materiałów o szerokim spektrum właściwości, a

stąd różnorodnych zastosowaniach w wielu dziedzinach przemysłu oraz życia codziennego. Zakres zmian właściwości makroskopowych charakteryzuje występowanie w tej grupie syntetycznych polimerów zarówno miękkich materiałów adhezyjnych typu kleje, poprzez materiały o właściwościach elastycznych do twardych i odpornych tworzyw. Ich zastosowania obejmują szereg gałęzi przemysłu takich jak przemysł szklarski, tekstylny, farb i lakierów, wykorzystywane są również w nowoczesnych technologiach, np. jako nośniki katalizatorów czy materiały w mikroelektronice. Są one także szeroko stosowane w medycynie jako materiały stomatologiczne oraz do soczewek kontaktowych, w inżynierii tkankowej i hodowli komórek 3D, czy jako materiały z pamięcią kształtu. Jako obiekty swoich badań doktorantka wybrała więc polimery niezwykle ważne z punktu widzenia obecnych i przyszłych aplikacji. W każdym z podanych przykładów zastosowań wykorzystywany jest materiał o określonych właściwościach wynikających z budowy chemicznej monomerów, ich składu oraz masy cząsteczkowej i mikrostruktury łańcucha. Optymalizacja właściwości makroskopowych, uwzględniająca potrzeby wynikające z danego zastosowania, wiąże się między innymi również z koniecznością kontroli mikrostruktury powstającego łańcucha polimeru. Do badania struktury polimeru wykorzystywanych może być kilka metod spektroskopowych. Należy do nich dyfrakcja rentgenowska, której ograniczeniem jest możliwość badania wyłącznie materiałów krystalicznych, spektroskopia UV-Vis umożliwiającą badania polimerów zawierających ugrupowania chromoforowe, a także spektroskopia IR i Ramana oraz spektroskopia NMR. Spośród wymienionych metod jedynie spektroskopia NMR stwarza możliwość szczegółowej analizy mikrostruktury łańcucha uwzględniającej subtelne różnice we wzajemnym ułożeniu jednostek strukturalnych łańcucha. Wynika to z ilości oraz rodzaju informacji uzyskiwanych dzięki zastosowaniu techniki spektroskopii ^{13}C NMR wysokiej rozdzielczości. Analiza mikrostrukturalna łańcucha w oparciu o sygnały widm ^{13}C NMR jest jednak skomplikowana. Z tego powodu liczba zbadanych układów obejmujących kopolimery akrylowe jest niewielka, a poziom szczegółowości przeprowadzonej analizy mikrostrukturalnej ograniczony jest zazwyczaj do najprostszych sekwencji. Mając na uwadze powyższe względy uznać należy, że temat badań jaki wybrała Doktorantka jest ambitny i dotyczy zagadnień ważnych i aktualnych. Podjęcie tych badań jest w pełni uzasadnione.

3. Ocena pracy

W pierwszej, literaturowej części pracy Doktorantka przedstawia ogólną charakterystykę polimerów akrylowych, do których należą badane przez nią polimery. Omawia krótko wpływ budowy chemicznej poliakrylanów i polimetakrylanów na ich właściwości makroskopowe oraz

przedstawia przykłady różnorodnych zastosowań materiałów akrylowych wynikające z tych właściwości. W kolejnym rozdziale Autorka charakteryzuje najważniejsze dla polimerów akrylowych elementy mikrostruktury pokazując możliwe wzajemne ułożenia jednostek powtarzalnych oraz rozmieszczenie konfiguracji węgli asymetrycznych, co ułatwia śledzenie dalszego toku jej rozważań oraz zrozumienie istoty pracy. Następny rozdział zawiera opis metody określania mikrostruktury polimerów akrylowych przy użyciu spektroskopii NMR. Opis ten obejmuje obie możliwe do zastosowania dla tych układów spektroskopie ^1H i ^{13}C NMR z podkreśleniem wad i zalet każdej z nich. Wskazując na wyraźną przewagę spektroskopii węglowej w badaniach mikrostruktury układów akrylowych, Doktorantka słusznie poświęciła w tym miejscu więcej uwagi spektroskopii ^{13}C NMR. W przejrzysty sposób przytacza fakty uzasadniające wybór poszczególnych metod stosowanych przez nią w dalszej analizie danych eksperymentalnych. Kolejny rozdział zawiera krótkie przedstawienie modeli statystycznych określających prawdopodobieństwo występowania poszczególnych sekwencji w łańcuchu w zależności od mechanizmu i kinetyki reakcji polimeryzacji. W oparciu o tą wiedzę Doktorantka dokonuje wyboru określonych metod polimeryzacji umożliwiających jej otrzymanie polimerów o zróżnicowanej mikrostrukturze, a jednocześnie uwzględniających technologie stosowane w przemyśle. Wybrane metody polimeryzacji zostały opisane w kolejnym rozdziale pod kątem wpływu określonych parametrów prowadzenia procesu na konfigurację powstających łańcuchów polimeru. Należy zaznaczyć, że Doktorantka stanęła przed trudnym zadaniem wyboru najistotniejszych informacji i zwięzłego ich przedstawienia z obszernego materiału opisanego w literaturze. Z zadania tego wywiązała się bardzo dobrze. Część literaturową pracy zamyka rozdział przedstawiający przegląd literatury dotyczącej badań NMR polimerów akrylowych zawężony do homo- i kopolimerów będących przedmiotem badań Doktorantki.

W oparciu o zebrane dane literaturowe Doktorantka formułuje cel pracy, którym było określenie mikrostruktury wytypowanych homo- i kopolimerów metakrylowo-akrylowych przy zastosowaniu spektroskopii ^{13}C NMR. Cel ten wraz z zakresem pracy przedstawiony jest w drugim rozdziale rozprawy.

Trzeci rozdział pracy zawiera opis badań własnych. Jako obiekty badań Doktorantka wybrała cztery kopolimery metakrylowo-akrylowe, które stanowią alternatywę dla kopolimerów powszechnie stosowanych do produkcji materiałów powłokotwórczych. Warunkiem pełnej charakterystyki tych układów było wykonanie w pierwszej kolejności badań dla odpowiednich homopolimerów. W celu uzyskania niezbędnych materiałów polimerowych o kontrolowanej i zróżnicowanej mikrostrukturze Doktorantka wykonała szereg syntez stosując trzy różne metody prowadzenia procesów polimeryzacji, polimeryzację rodnikową w roztworze, w emulsji oraz polimeryzację anionową. W każdym z tych przypadków uzyskanie założonego celu wymagało

opracowania warunków prowadzenia poszczególnych reakcji polimeryzacji. Dotyczyło to doboru odpowiedniego katalizatora, rozpuszczalnika, temperatury procesu, stężeń reagentów, parametrów mających istotny wpływ na mikrostrukturę łańcucha. Dodatkowo, w przypadku kopolimerów wprowadziła zróżnicowanie ich składu otrzymując kopolimery o składzie w przybliżeniu równomolowym oraz z dominującym udziałem jednego z komonomerów. Uzyskanie zaplanowanych materiałów świadczy o umiejętnościach preparatywnych Doktorantki. Ta ważna część pracy przedstawiona została niestety bardzo skrótowo. Otrzymane różnymi metodami homopolimery zostały wprawdzie scharakteryzowane technikami DSC oraz GPC, a uzyskane dane przedstawione w tabeli 27, brakuje jednak analizy tych wyników. Komentarza wymagałyby różnice w masach molowych otrzymanych polimerów oraz ich polidispersyjności w zależności od zastosowanej reakcji polimeryzacji danego monomeru, tym bardziej, że to mechanizm polimeryzacji był czynnikiem decydującym o mikrostrukturze badanego polimeru. Analiza tych danych jest istotna, tym bardziej, że w niektórych przypadkach polidispersyjność polimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji anionowej jest zdecydowanie wyższa niż dla polimeryzacji rodnikowej, a to jednak dla polimeryzacji anionowej należałoby oczekiwać niskiej polidispersyjności polimerów. Interpretacji wymagałyby również wartości temperatur zeszklenia. W tym przypadku Doktorantka ograniczyła się do przedstawienia zaobserwowanej tendencji, że ze wzrostem wartości masy molowej rośnie wartość T_g . Rzeczywiście, taki wpływ masy molowej jest opisany w literaturze i wyrażony określonym wzorem. Wiadomo również, że zależność ta jest tym słabsza im wyższa masa molowa i przestaje obowiązywać powyżej pewnej granicznej wartości. Różnice w wartościach T_g podane w tabeli dla obu badanych polimetakrylanów są jednak bardzo duże, 80 i 40 deg, i wynikają głównie z różnic w taktyczności polimerów. Wpływu tego czynnika nie wzięła jednak Doktorantka pod uwagę, a tłumaczy on bardzo dobrze niższe wartości T_g dla izotaktycznych polimetakrylanów otrzymanych w wyniku polimeryzacji anionowej. Dodatkowo, zastrzeżenia budzą wartości T_g podane z dokładnością do miejsc dziesiętnych. Brakuje również informacji na temat metody ich wyznaczania oraz informacji, którego cyklu grzania dotyczyły. Wpływ historii termicznej próbki na wartość oznaczeń T_g może być olbrzymi i całkowicie zmienić obraz zależności pomiędzy tym parametrem a strukturą.

Zasadniczą część opisu badań własnych zajmuje analiza mikrostruktury otrzymanych homo- i kopolimerów wykonana w oparciu o dane uzyskane za pomocą spektroskopii NMR. Zaprezentowana obszerna charakterystyka badanych układów wskazuje na posiadaną przez Doktorantkę wiedzę, która jest niezbędna do przeprowadzenia poprawnej interpretacji złożonych widm NMR. Dotyczy to zarówno samej techniki spektroskopii NMR jak również szeregu metod stosowanych do analizy widm, w tym wykorzystania modeli statystycznych do opisu rozkładu

sekwencji czy metody inkrementalnej do wyznaczania przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji. Jednocześnie poprawność przeprowadzonych analiz była na każdym z kolejnych etapów kontrolowana poprzez porównanie z odpowiednimi widmami teoretycznymi symulowanymi z wykorzystaniem specjalistycznych programów komputerowych. W efekcie pozwoliło to Doktorantce na dokonanie charakterystyki mikrostrukturalnej szeregu homo- i kopolimerów nie prezentowanej dotychczas w literaturze. Umożliwiło również zweryfikowanie skuteczności stosowanych metod oraz ocenę ich przydatności w badaniach mikrostruktury polimerów akrylowych.

Rozdział obejmujący opis części doświadczalnej jest bardzo zwarty. Zawiera on zasadniczo większość niezbędnych informacji dotyczących przeprowadzonych badań i analiz. Brakuje w nim spisu stosowanych odczynników, ich czystości i źródła pochodzenia.

Podsumowując, należy stwierdzić, że praca wnosi istotny wkład w badania nad mikrostrukturą polimerów akrylowych, a jej wyniki mogą mieć znaczenie praktyczne w syntezie polimerów o programowanych właściwościach. Wyniki obejmujące badania z zakresu pracy doktorskiej zostały opublikowane w 5 artykułach, z czego dwa w czasopiśmie *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* (IF 1,264). Wyniki te były również publikowane jako artykuły w materiałach konferencyjnych (8 publikacji) oraz prezentowane jako komunikaty ustne (15 wystąpień, z czego tylko w dwóch przypadkach Doktorantka nie jest pierwszym autorem) lub w postaci posterów (4 prezentacje). W trakcie realizacji pracy doktorskiej Doktorantka była uczestnikiem programu stażowego Generacja Synthos oraz ponadto odbyła 6-miesięczny staż na Uniwersytecie Lotaryńskim w ramach programu Erasmus Plus.

Moim zdaniem, przedstawiona do recenzji praca mgr. inż. Marii Siołek pt. "Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butyłu" spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr. inż. Marii Siołek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Aleksandra Wolińska-Grabczyk

