

Gliwice, 30.12.2015

Dr hab.inż. Mirosław Gibas, prof. nzw. w Pol.Śl.

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii
Politechniki Śląskiej

ul. Krzywoustego 4, 44-100 GLIWICE

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. **Marii Siolek**

pt.: „**Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butylu**”

Według raczej trywialnych definicji sformułowanych przez stosowną komisję nomenklaturową IUPAC, kopolimeryzacja to taka polimeryzacja, w której powstaje kopolimer, a kopolimer to polimer otrzymany z więcej, niż jednego rodzaju monomeru. Są to jednak tylko proste definicje, natomiast praktyczne znaczenie kopolimeryzacji i kopolimerów jest ogromne. Gdyby ludzkość produkowała tylko homopolimery, świat tworzyw sztucznych byłby bardzo ubogi. Wszak petrochemia wytwarza na dużą skalę tylko kilkadziesiąt podstawowych monomerów, a więc mielibyśmy do dyspozycji tyleż samo homopolimerów o różnych właściwościach użytkowych i niewiele więcej różnych tworzyw sztucznych. Jak na wymagania współczesnej cywilizacji technicznej to stanowczo za mało. Dzięki kopolimeryzacji możemy rozszerzać asortyment produkcyjny w zasadzie nieskończenie. Sama zmiana składu chemicznego kopolimeru pozwala w sposób ciągły zmieniać właściwości produktu pomiędzy właściwościami obu odpowiednich homopolimerów i do konkretnego zastosowania wybrać te optymalne. O wiele większe możliwości wpływania na właściwości użytkowe ma jednak manipulowanie wzajemnym rozmieszczeniem jednostek komonomerycznych wzdłuż łańcucha makrocząsteczki. W skrajnych przypadkach możemy uzyskać kopolimery blokowe i naprzemienne. Najczęściej jednak rozkład tych jednostek jest mniej lub bardziej statystyczny, gdzie jednostki komonomeryczne tworzą dłuższe lub krótsze mikrobloki, czy też są rozmieszczone w sposób całkowicie bezładny. Okazuje się, że ta tzw. mikrostruktura kopolimeru ma również bardzo mocny wpływ na właściwości użytkowe produktu i możemy na nią wpływać poprzez warunki prowadzenia procesu – temperaturę, rozpuszczalnik, sposób inicjowania polimeryzacji i dozowania komonomerów. Aby jednak ta kontrola była skuteczna, musimy o mikrostrukturze powstającego kopolimeru co nieco wiedzieć, a jedynym narzędziem eksperymentalnym do uzyskania tej wiedzy jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, która rozróżnia rozszczepienia sygnałów określonych jąder wskutek zaistnienia różnych otoczeń chemicznych w określonych sekwencjach kompozycyjnych, zwanych też kopolimerycznymi.

Znaczne utrudnienie w zastosowaniu spektroskopii NMR do określenia mikrostruktury kopolimeru pojawia się w przypadku, gdy jeden z monomerów, a jeszcze gorzej gdy oba, wytwarza lub wytwarzają centra chiralne w łańcuchu makrocząsteczki. Powoduje to rozszczepienie się sygnałów obserwowanych jąder wskutek pojawienia się sekwencji

konfiguracyjnych parzystych i nieparzystych. NMR, niestety, nie jest techniką na tyle mądrą, aby rozróżnić, które rozszczepienia są wynikiem kopolimeryczności, a które konfiguracyjności. To musi rozstrzygnąć eksperymentator i jest to zadaniem bardzo trudnym.

Będąca przedmiotem tej recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Marii Siołek opisuje właśnie takie badania. Doktorantka zsyntezowała różnymi metodami homopolimery metakrylanów metylu i tert-butylu oraz czterech akrylanów: n-butylu, izobutylu, sec-butylu i tert-butylu. Otrzymała również cztery kopolimery z ww. monomerów. Dla produktów syntez oznaczyła masy cząsteczkowe i temperatury zeszklenia, dla kopolimerów dodatkowo współczynniki reaktywności. Eksperymenty te w Jej pracy mają charakter marginalny, gdyż służyły jedynie do przygotowania obiektu zasadniczych badań, czyli określenia mikrostruktury otrzymanych kopolimerów.

Opis badań własnych poprzedzono w rozprawie zwięzłą, ale adekwatną do nich częścią literaturową. Przedstawia ona aktualny, oparty o ponad sto pozycji literaturowych, stan wiedzy o praktycznym zastosowaniu polimerów akrylowych, mikrostrukturze polimerów i kopolimerów akrylowych, statystyce rozkładu sekwencji konfiguracyjnych i kompozycyjnych, zasadach posługiwania się spektroskopią NMR w badaniu mikrostruktury oraz wpływie sposobu prowadzenia polimeryzacji na konfigurację łańcucha polimerów akrylowych. Część literaturowa kończy się informacją o tym, co już zrobiono i opublikowano w zakresie badania mikrostruktury kopolimerów akrylowych przy pomocy NMR.

Opis badań własnych to zasadnicza część rozprawy. Autorka opisuje konsekwentnie, krok po kroku, przeprowadzone analizy zarejestrowanych w różnych rozpuszczalnikach widm, które pozwoliły Jej na przypisanie wszystkich sygnałów odpowiednim sekwencjom. Wspomagała się przy tym inkrementalnym obliczaniem położenia sekwencji i symulacją komputerową widm. Gdzie było to możliwe, bazowała na dokonaniach już opisanych w literaturze, jednak większość przypisań, jakich dokonała, ma charakter oryginalny. Dokonania te przedstawiła w końcowych rozdziałach – podsumowaniu i wnioskach. Rozprawa imponuje ogromem wykonanej pracy, szczególnie koncepcyjnej i obliczeniowej. Na szczęście Autorka większość danych liczbowych zebrała w aneksie, gdyż umieszczenie ich w opisie badań własnych bardzo utrudniło by lekturę.

Rozprawa napisana jest bardzo zgrabną polszczyzną i na ogół starannie zredagowana. Z obowiązku recenzenckiego doszukałem się kilku drobnych usterek i nieścisłości, które przytoczę poniżej.

Str. 27: NMR nie rozróżnia triady rm od mr tylko w przypadku tzw. polimerów winylowych, do których należą akrylowe. Inaczej jest w polimerach podstawionych oksiranów i niektórych poliestrach alifatycznych, np. w słynnym polilaktydzie;

Str. 35: Niezręczne sformułowanie „fragmentów monomeru”;

Str. 36: J.w. „w obrębie objętości jednego z rozpuszczalników”;

Str. 40: Nie „cząsteczki”, tylko „cząstki”;

Str. 45: W diadzie mezo występuje nierównocенność protonów metylenowych, a nie równocенność;

Str. 47 i 50: Opisy sekwencji na rysunkach są nieczytelne;

Str. 48: Czytelnik mógłby odnieść wrażenie, że chlorek litu jest inicjatorem w pewnej opisanej za pozycją [85] polimeryzacji anionowej, bo nie wspomniano o zastosowanym tam właściwym inicjatorze, którym był m.in. sec-butylolit;

Str. 105: Parametr DI w tabeli, to zapewne „dispersity index”, czyli rozkład mas cząsteczkowych, ale trzeba było się tego domyśleć. Szkoda, że w rozprawie nie poświęcono jednej strony na wykaz najważniejszych skrótów z ich objaśnieniami. Podobnie jest z tajemniczym parametrem F_m na str. 118, co to takiego stoi na str. 111;

Str. 153-154: Okropna numeracja podrozdziałów – 3. i 3.1. części eksperymentalnej – dlaczego polimeryzację emulsyjną wyrzucono z syntezy kopolimerów?

Powyższe mankamenty mają charakter marginalny i nie wpływają na moją ogólnie bardzo wysoką ocenę rozprawy. Jej zasadniczą wartością jest znaczny wkład w rozwój techniki dogłębnego charakteryzowania mikrostruktury łańcucha polimerowego przy pomocy spektroskopii NMR. Większość dokonań doktorantki ma cechy oryginalności, ponieważ jako pierwsza przeprowadziła Ona analizę mikrostrukturalną czterech poliakrylanów butyli wykorzystując sygnał metylenowy oraz poli(metakrylanu tert-butylu) i poliakrylanów izo- i sec-butylu, jak również czterech kopolimerów akrylowych, z wykorzystaniem sygnału karbonylowego.

Bardzo chwalebłą cechą tego doktoratu jest to, że wyniki badań mogą mieć ważne znaczenie praktyczne, bo dotyczą kopolimerów akrylowych, których szerokie zastosowanie opisano w części literaturowej. Co więcej, badania przeprowadzono we współpracy z firmą Synthos S.A., która takie polimery produkuje.

Dorobek naukowy będący owocem przeprowadzonych badań jest niebagatelny: 5 publikacji, 8 artykułów pokonferencyjnych, 15 prezentacji ustnych na konferencjach i 5 posterów. Autorka rozprawy wykazała się znaczną wiedzą, opanowaniem trudnych technik preparatyki związków wielkocząsteczkowych oraz znakomitym posługiwaniem się spektrometrem NMR i technikami komputerowymi.

W konkluzji stwierdzam zatem, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Siołek pt. „Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butylu”, spełnia wymagania stosownych ustaw, rozporządzeń i innych przepisów o tytule i stopniach naukowych.

Zwracam się wobec powyższego z wnioskiem do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr inż. Marii Siołek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

