

Zabrze, 5.06.2017

Dr hab. inż. Aleksandra Wolińska-Grabczyk, prof. nadz. PAN
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk, Zabrze

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt. "Wpływ kompleksów typu σ oraz μ na mikrostrukturę polibutadienu
otrzymanego w procesie polimeryzacji anionowej"
wykonanej przez Pana mgr inż. Radosława Kozaka
Promotor pracy: dr hab. inż. Marek Matlengiewicz, prof. UŚ

Uwagi ogólne

Recenzja wykonana została dla potrzeb Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego na podstawie uchwały tej Rady z dnia 21.03.2017.

Recenzowana praca napisana jest w układzie klasycznym. Praca liczy 216 stron i została podzielona na dziesięć rozdziałów, z czego dwa pierwsze rozdziały zawierają wstęp literaturowy, kolejny rozdział przedstawia cel i zakres pracy, w rozdziale czwartym prezentowane są wyniki badań własnych, a ich podsumowanie oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski w dwóch kolejnych, odrębnych rozdziałach. Główną część rozprawy zamyka rozdział przedstawiający część eksperymentalną pracy, po którym umieszczony jest aneks zawierający 26 tabel ze szczegółowymi danymi eksperymentalnymi, wykaz dorobku naukowego Doktoranta oraz spis cytowanej literatury. Część literaturowa zajmuje 59 stron i opracowana została w oparciu o 158 pozycji literaturowych obejmujących zarówno oryginalne publikacje i patenty, jak i monografie oraz książki. Przedstawiony materiał jest bardzo dobrze zilustrowany schematami reakcji i omawianych struktur związków chemicznych, a dodatkowym ułatwieniem dla czytelnika jest szczegółowy wykaz stosowanych skrótów i symboli umieszczony na początku części literaturowej. Pod względem językowym i stylistycznym praca napisana jest ogólnie poprawnie, chociaż można w niej również znaleźć sformułowania odbiegające od przyjętych zasad redagowania prac doktorskich. Przykładem mogą być wyrażenia używane głównie w mowie potocznej takie jak : „w kwestii promowania addycji (str. 92) lub „w kwestii wyznaczania (str.156) , czy też określenie „co sugeruje delikatnie większą preferencję addycji (1,4) (str. 106), lub „pokaźna ilość” (str.115), a także zdania, zaczynające się od „Jako że, (str.60, 121, 124, 145, 151), „Zaś, (str.136), „Niezmiennie, (str. 100) lub „W przeciwieństwie, (str.136). Przesadą jest również używanie wyrażen o nacechowaniu ekspresywnym, takich jak: „nadzwyczaj wysokiej (str.140), duże i intensywne (str.141), najbardziej słuszne (str.156), zdecydowanie wykraczają (str.161), bardzo zdecydowanie zmienia (str.162), wręcz uniemożliwia (str.162)”,

które można jednak potraktować jako wyraz dużego emocjonalnego zaangażowania Doktoranta w wykonywaną przez siebie pracę. Moja uwaga dotyczy także stosowanego konsekwentnie przez Doktoranta wyrażenia „centrum aktywne”, które nie jest poprawne, gdyż w języku polskim przymiotnik poprzedza rzeczownik, a także słowo insercja, które wydaje się być transformacją angielskiego słowa „insertion” i które oznacza wprowadzenie, wbudowanie itp. Pod względem edycyjnym praca jest wykonana bardzo starannie, a jedyne zastrzeżenie dotyczy braku ponowienia opisu kolumn na kolejnej stronie w przypadku podzielonych tabel 10 i 11

Aktualność i cel pracy

W swojej pracy poświęconej polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu Doktorant podjął się zadania usystematyzowania zależności określających wpływ budowy chemicznej i stężenia modyfikatorów polarnych z grupy kwasów i zasad Lewisa na kinetykę polimeryzacji i mikrostrukturę powstającego łańcucha polibutadienowego.

Kauczuk polibutadienowy należy do grupy kauczuków dienowych, które są niezwykle cennym tworzywem produkowanym na masową skalę od wielu lat i szeroko stosowanym w wielu gałęziach przemysłu i dziedzinach życia codziennego. Rosnące wymagania dotyczące parametrów użytkowych kauczuków wynikające z konkurencyjności rynku, a także potrzeba produktów o ściśle określonych parametrach do nowych, wysokospecjalistycznych zastosowań powodują, że technologie otrzymywania kauczuków są nadal intensywnie rozwijane. Wymagania dotyczące określonych właściwości fizycznych i chemicznych kauczuków wiążą się z koniecznością programowania oraz kontroli budowy chemicznej i mikrostruktury ich łańcuchów. Spośród stosowanych metod otrzymywania kauczuków, polimeryzacji rodnikowej, koordynacyjnej i anionowej, największe a przy tym ekonomicznie atrakcyjne możliwości sterowania ich strukturą stwarza polimeryzacja anionowa. Umożliwia ona wprowadzanie dodatkowych jednostek monomerycznych do łańcucha polimeru, funkcjonalizację łańcucha w szerokim zakresie, a także sterowanie udziałem struktur izomerycznych poprzez dobór odpowiednich warunków reakcji. Biorąc pod uwagę znaczenie kauczuków w przemyśle i gospodarce uważam, że wybór tej tematyki badawczej jest w pełni uzasadniony. Uważam również, że problem badawczy podjęty w pracy jest istotny nie tylko z punktu widzenia przyszłych aplikacji lecz także ważny dla badań podstawowych w zakresie poszerzenia i usystematyzowania wiedzy na temat polimeryzacji anionowej oraz roli modyfikatorów w tym procesie i ich wpływie na mikrostrukturę polibutadienu.

Ocena pracy

Pierwsza, literaturowa część pracy obejmuje 4 rozdziały, w których Doktorant omówił stan wiedzy na temat zagadnień będących przedmiotem rozprawy. Jako wprowadzenie do tematyki, przedstawił krótką charakterystykę kauczków syntetycznych, metody ich otrzymywania oraz możliwości jakie stwarzają te metody w aspekcie kontroli mikrostruktury łańcuchów polimerów, a stąd sterowania ich właściwościami makroskopowymi. W kolejnych rozdziałach Autor omówił efekty strukturalne występujące w łańcuchach polimerów dienowych i ich wpływ na właściwości fizykochemiczne polimerów, przedstawił możliwości charakterystyki łańcuchów polibutadienowych metodami spektroskopii ATR-FT-IR, ^1H i ^{13}C NMR, które zostały wykorzystane w pracy, a następnie omówił zagadnienia związane z mechanizmem i kinetyką polimeryzacji anionowej dienów. Na zakończenie tej części pracy Autor przedstawił przegląd literatury dotyczącej wykorzystania modyfikatorów polarnych w procesach polimeryzacji anionowej dienów i akrylanów i podsumował zebrane dane literaturowe porównując wpływ poszczególnych grup modyfikatorów na kinetykę polimeryzacji i strukturę polibutadienu. Moim zdaniem przeprowadzona przez Doktoranta analiza stanu wiedzy i literatury światowej świadczy o jego umiejętności wyboru zagadnień istotnych z punktu widzenia pracy doktorskiej i syntetycznego przekazania dostępnej w danym zakresie wiedzy. Analiza literatury przedmiotowej pozwoliła Doktorantowi na właściwe sformułowanie tezy pracy oraz optymalne określenie zakresu badań eksperymentalnych umożliwiających jej udowodnienie.

Drobne uwagi mam w stosunku do pewnych określeń, a mianowicie:

Zalecany obecnie terminem jest kopolimer bezładny a nie statystyczny (str.59), oraz dyspersyjność mas molowych zamiast rozkład mas molowych (str.35). Zbytнім uproszczeniem jest określenie rozpuszczalniki alifatyczne i aromatyczne (str.41) gdy mowa jest o węglowodorach alifatycznych i aromatycznych, nieprawidłowe jest również wyrażenie „właściwości krystaliczne” (str.7, 17, tabela 4), gdyż „krystaliczny” określa rodzaj fazy występującej w ciele stałym a nie jej właściwości. W rozdziale omawiającym mechanizm anionowej polimeryzacji dienów brakuje na wstępie wyraźnego zaznaczenia, że mowa jest o anionowej polimeryzacji żyjącej.

Kolejny rozdział rozprawy doktorskiej poświęcony jest przedstawieniu i dyskusji wyników otrzymanych przez Doktoranta. Do realizacji celu pracy, którym było określenie i porównanie wpływu modyfikatorów polarnych z grupy zasad i kwasów Lewisa na mikrostrukturę polibutadienu i kinetykę procesu polimeryzacji, Doktorant wybrał 20 układów modyfikujących tworzących różne kompleksy z aktywnym centrum wzrostu polimeryzacji anionowej 1,3 butadienu. Układy te należą do 4 grup tworzących kompleksy typu σ , μ , $\sigma+\mu$

oraz σ - μ , a ich wybór został bardzo dobrze uzasadniony przez Doktoranta względami poznawczymi oraz przyszłej możliwej komercjalizacji wyników badań. Za wyjątkiem opisanego w literaturze i stosowanego w praktyce modyfikatora TMEDA, którego użyto jako związku modelowego, pozostałe testowane związki nie było dotychczas badane pod kątem ich wpływu na mikrostrukturę polibutadienu, a zsyntetyzowane w ramach pracy kompleksy σ - μ nigdy nie były stosowane w anionowej polimeryzacji 1,3-butadienu. Doktorant po raz pierwszy podjął się zadania przeprowadzenia badań modyfikatorów w ujednoliconych warunkach eksperymentalnych, prowadząc procesy polimeryzacji 1,3 butadienu inicjowanej *n*-butylolitem, w temperaturze 70, w cykloheksanie, przez okres 2 h, eliminując tym samym wpływ tych parametrów na uzyskiwane wyniki. Badania obejmowały procesy polimeryzacji prowadzone w obecności wytypowanych modyfikatorów, przy różnych ich stężeniach, co umożliwiło pełną charakterystykę tych związków jako regulatorów mikrostruktury polibutadienu. Do wyznaczenia zawartości struktur izomerycznych w łańcuchach otrzymanych polimerów Doktorant zastosował trzy techniki spektroskopowe, spektroskopię w podczerwieni (ATR-FT-IR) oraz magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR i ^{13}C NMR. Uzyskane dane dotyczące udziałów i rozkładów sekwencji jednostek izomerycznych butadienu pozwoliły mu uszeregować stosowane modyfikatory pod względem ich wpływu na strukturę powstającego łańcucha. Doktorant wyznaczył również entalpie interakcji modyfikatorów z *n*-butylolitem i entalpie polimeryzacji w warunkach różnych stężeń modyfikatorów, co umożliwiło mu powiązać otrzymane dane z mechanizmem polimeryzacji anionowej 1,3-butadienu, a także wytypować najbardziej efektywne modyfikatory. W celu zbadania opisywanego w literaturze wpływu mikrostruktury polibutadienu na jego właściwości fizyczne, Doktorant przeprowadził dodatkowe analizy wybranych polibutadienów za pomocą technik DSC oraz DMA. W ich wyniku uzyskał zgodną z danymi literaturowymi prostoliniową zależność pomiędzy zawartością struktur winylowych a temperaturą zeszklenia polibutadienu, a także istotne ze względów poznawczych i aplikacyjnych zależności określające wpływ masy molowej oraz zawartości grup winylowych na wartości modułów elastyczności oraz stratności polibutadienów. Należy podkreślić, że opisane badania były bardzo dobrze zaplanowane. Każda seria eksperymentów dostarczała danych, które pozwalały na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. Wykorzystywane przez Doktoranta narzędzia, zarówno techniki spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR i ATR-FT-IR służące do charakterystyki mikrostruktury otrzymywanych polibutadienów, jak i pozostałe metody analityczne zostały właściwie dobrane, a Autor wykazał się umiejętnością analizy wszystkich otrzymywanych danych.

Podsumowując tą część pracy należy stwierdzić, że otrzymane wyniki badań są wartościowe, a ich dyskusja poprawna. Moje uwagi dotyczą kilku szczegółowych zagadnień przedstawionych poniżej:

Używane systematycznie przez Doktoranta określenie „zmienne stężenie” jest niepoprawne ponieważ sugeruje ono zmienność wartości w czasie, a nie różnice w wartościach stężeń dla kolejnych badanych procesów; podobnie w sformułowaniu „wpływ zmiennego stężenia” określenie „zmiennego” jest całkowicie zbędne, gdyż sam wyraz „wpływ” zakłada zróżnicowanie tego parametru. Wyrażenie „cykliczny pierścień THF” (str. 78) jest niepoprawne.

Przedstawione na rysunkach 18, 22, 32, 36 zależności, obrazujące zmiany zawartości grup winylowych w funkcji stężenia modyfikatora, zostały opisane dwiema różnymi funkcjami. Postać jednej z nich podana jest w równaniu 24, a następnie powtórzona w równaniach 25-28 dla kolejnych grup modyfikatorów. Postać drugiej funkcji przedstawiona jest natomiast w równaniu 27 i powtórzona w równaniu 29. Jak wynika z podanych w tabelach współczynników korelacji, dopasowanie tych funkcji do danych eksperymentalnych jest bardzo dobre, współczynnik korelacji R^2 jest zawsze powyżej 0.95. Brakuje natomiast wyjaśnienia co było podstawą wyboru określonej funkcji, jakie są korelacje pomiędzy rodzajem modyfikatora a postacią funkcji i jej współczynnikami, a także jakie cechy szczególne posiadają układy SM/DMEAEE i S/DMAEE, dla których funkcja ma inną postać niż dla pozostałych modyfikatorów z danej grupy. Próba analizy otrzymanych wyników w tym kierunku mogłaby być ciekawa pod względem poznawczym.

Uszeregowanie modyfikatorów z grupy μ i $\mu+\sigma$ pod względem promowania addycji 1,2 pozwoliło Doktorantowi na ustalenie dwóch szeregów dla dwóch różnych zakresów stężeń, przy czym stwierdził on, że szeregi te są zupełnie inne (str.99). W rzeczywistości oba szeregi różnią się głównie położeniem układu SMT/TMEDA. Ciekawe byłoby wyjaśnienie dlaczego ten właśnie układ, jako jedyny, zachowuje się odmiennie w zależności od zastosowanego stężenia.

Jednym z wniosków na str.100 było uznanie, że wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora z grupy μ i $\mu+\sigma$ przebieg tworzenia się diad C-V, T-V i V-C ma charakter paraboliczny. W pracy nie przedstawiono jednak dowodu na taki przebieg zależności. Dodatkowa uwaga, przebieg tworzenia się diad V-T ma charakter funkcji rosnącej dla wszystkich analizowanych układów za wyjątkiem układu SMT/DMEAEE.

W celu potwierdzenia żyjącego charakteru badanych przez siebie procesów polimeryzacji anionowej Doktorant zbadał zależności stopnia propagacji od czasu oraz stopnia polimeryzacji od konwersji, sprawdzając czy spełniają one wymagane kryterium prostoliniowości. W obu przypadkach zakłada się, że obie proste przechodzą przez początek układu współrzędnych. W związku z tym niezrozumiała jest aproksymacja punktów eksperymentalnych funkcją $y=ax +b$. Brakuje również wartości współczynników korelacji określających dopasowanie danej funkcji do danych eksperymentalnych.

Analizując zależności przedstawione na rys. 55 Doktorant stwierdził, że zależność entalpii interakcji od zawartości grup winylowych jest dla układu μ - σ prostoliniowa. Wydaje się jednak, że ważniejsza w tym przypadku jest obserwacja, że wartość tej entalpii jest w granicach błędu niezależna od zawartości grup winylowych.

Omawiając zależności przedstawione na rys.57 doktorant stwierdził, że mają one charakter funkcji liniowych. Zasadniczo można się zgodzić z tym wnioskiem, niemniej jednak linie trendu powinny być zaznaczone na rysunku, podobnie jak powinny być podane odpowiednie współczynniki korelacji.

Rozdział 7 rozprawy, umieszczony nietypowo po podsumowaniu wyników i wnioskach, został poświęcony opisowi przeprowadzonych reakcji polimeryzacji anionowych 1,3 butadienu i syntezie modyfikatorów kwasowo-zasadowych oraz pomiarom kalorymetrycznym. Opis eksperymentów jest bardzo szczegółowy i dodatkowo ilustrowany zdjęciem zestawu do polimeryzacji oraz schematem kalorymetru, układami które zostały zaprojektowane przez Doktoranta i wykonane dla potrzeb pracy. Część doświadczalna kończy się krótkim opisem technik instrumentalnych oraz warunków pomiarów stosowanych w pracy do charakterystyki otrzymanych polimerów. Pracę zamyka aneks zawierający tabele ze szczegółowymi wynikami pomiarów, wykaz dorobku naukowego Doktoranta oraz spis cytowanej literatury.

Podsumowanie oceny

Wybór tematyki pracy należy uznać za trafny zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. Otrzymane przez Doktoranta wyniki badań wykazały, że rodzaj modyfikatora polarnego oraz jego stężenie mają wpływ na mikrostrukturę, a stąd na właściwości polibutadienu. Tak więc dobierając odpowiedni modyfikator można w praktyce otrzymać polibutadien o wcześniej zaprogramowanej zawartości struktur winylowych, mieszczącej się w szerokim zakresie od około 10% do 96%, i o założonym stosunku struktur cis/trans. Stwarza to możliwości płynnego sterowania właściwościami polibutadienu i może mieć duże

znaczenie w podejmowaniu decyzji technologicznych, pozwalających na projektowanie kauczuków o z góry założonych właściwościach.

Cel pracy został osiągnięty poprzez realizację przyjętego programu badań, który stanowi przykład dobrze zaplanowanej pracy badawczej. Na podkreślenie zasługuje dobre opanowanie warsztatu badawczego, umiejętne przygotowanie i wykonanie eksperymentów, zastosowanie różnorodnych oraz właściwie dobranych technik analitycznych, a także staranne opracowanie wyników oraz wielostronna ich interpretacja. Świadczy to zarówno o umiejętnościach eksperymentalnych Doktoranta jak i swobodzie poruszania się w zagadnieniach teoretycznych.

Podsumowując ocenę stwierdzam, że Doktorant wykazał się zdolnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz ogólną wiedzę teoretyczną, a jego praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Uważam, że praca spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Radosława Kozaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sebastian