

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

Gliwice, 22.05.2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Kozaka

pt.: *Wpływ kompleksów typu σ oraz μ na mikrostrukturę polibutadienu otrzymywanego w procesie polimeryzacji anionowej*

Badania wykonano w Centrum Badań i Rozwoju firmy Synthos S.A. w Oświęcimiu we współpracy z Instytutem Chemii Uniwersytetu Śląskiego w ramach programu stypendialnego Generacja Synthos. Promotor rozprawy: dr hab. inż. Marek Matlengiewicz, Profesor Uniwersytetu Śląskiego.

Obecnie w chemii polimerów wyróżnia się dwa podstawowe trendy badań, tj. otrzymywanie nowych materiałów polimerowych o ultrawyspecjalizowanych zastosowaniach oraz doskonalenie dobrze znanych polimerów przemysłowych o długiej i różnorodnej historii użytkowania. Należą do nich kauczuki syntetyczne o właściwościach elastomerycznych zdolne do dużych odkształceń sprężystych bez deformacji materiału. W tym celu wykorzystywany jest m.in. poliizopren jako odpowiednik naturalnego kauczuku lub polibutadien oraz ich kopolimery ze styrenem znane jako Kraton lub ABS.

Strategia ulepszania polimerów produkowanych na skalę przemysłową ma na celu kontrolowanie ich właściwości fizykochemicznych poprzez odpowiednie warunki procesu technologicznego z uwzględnieniem doboru metody polimeryzacji oraz dodatków wpływających na przebieg procesu. Mogą to być określone oddziaływania ze składnikami mieszaniny reakcyjnej, co powoduje zmianę w koordynowaniu cząsteczki monomeru względem aktywnego centrum wzrostu łańcucha. Przeprowadzane modyfikacje wcześniej opracowanych syntez ukazują alternatywne kierunki otrzymywania polimerów o dobrze zdefiniowanym składzie, który można zaprojektować na etapie planowania procesu, np. stosując właściwy czynnik modyfikujący (fizyczny lub chemiczny).

Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr inż. Radosława Kozaka bardzo dobrze wpisują się w tematykę prepolimeryzacyjnej modyfikacji kauczuków syntetycznych, gdyż dotyczą syntezy i charakterystyki polibutadienów o kontrolowanej zawartości poszczególnych struktur izomerycznych. W badaniach wykorzystano „żyjącą” polimeryzację

anionową 1,3-butadienu z dodatkiem różnych modyfikatorów polarnych, a charakterystyka właściwości termicznych i elastycznych ma na uwadze przyszłe zastosowania.

Rozprawa obejmuje 216 stron, na które składają się: *Wprowadzenie* (2 strony), *Część literaturowa* (50 stron, w tym 7 wykazu stosowanych skrótów), *Cel i zakres pracy* (2 strony), *Badania własne* (100 stron), *Podsumowanie* (10 stron), *Wnioski* (3 strony), *Część eksperymentalna* (9 stron). Załączony *Aneks* w formie 26 tabel stanowi zestawienie wyników charakteryzujących otrzymane polimery. W końcowej części pracy znajduje się *Dorobek naukowy* Doktoranta i *Literatura cytowana* (13 stron, 184 pozycje).

Część literaturowa rozpoczyna się od wstępnych informacji o kauczukach syntetycznych, uwzględniając skalę zapotrzebowania i produkcji przemysłowej oraz stosowane metody polimeryzacji wraz z ich wpływem na strukturę polimerów, co przekłada się na właściwości fizykochemiczne. W dalszej części omówiona jest mikrostruktura łańcuchów polimerów dienowych, a w szczególności 1,3-butadienu, która obejmuje stereoregularność i regioregularność, oraz izomery *cis-trans*. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi niezależnie od mechanizmu polimeryzacji dienów możliwe jest występowanie wszystkich rodzajów izomerii w różnych proporcjach, co znacznie utrudnia analizę mikrostrukturalną kauczuków. W odniesieniu do struktur polibutadienu, spotykane są izomery *cis*-1,4 (C) i *trans*-1,4 (T) oraz 1,2 (V), których udział jest określany za pomocą technik spektroskopowych. FT-IR pozwala na identyfikację pasm absorpcyjnych przypisanych określonym ugrupowaniom, zaś za pomocą NMR można dodatkowo identyfikować sygnały pochodzące od krótkich sekwencji łańcucha, tj. diady, triady, tetrazy, *etc.* W związku z tym dla polibutadienu wyróżniono 7 diad: C-C, T-T, C-V, T-V, V-C, V-T, V-V. Obydwu metodom są poświęcone dwa podrozdziały wyjaśniające podstawowe zasady techniki pomiarowej, a przykładowe widma polibutadienów mają na celu wskazać różnice w zawartości struktur izomerycznych, na podstawie których można określić procentowy skład stosując równania podane w literaturze. W 3. rozdziale omówiono polimeryzację anionową, podkreślając jej charakter „żyjący” i łańcuchowy przebieg z wymuszonym zakończeniem aktywnych centrów. Rozpatrując aspekt kinetyczny, szczególne znaczenie przypisano tworzącym się agregatom inicjatora, tj. związku metaloorganicznego (np. BuLi), których równowaga może być przesunięta w kierunku rozdzielonych par jonowych poprzez dodatek modyfikatorów polarnych, co zwiększa aktywność układu polimeryzacji. Dodatkowo udowodniono, że czynnik polarny jest odpowiedzialny za utworzenie struktury winylowej (izomer 1,2), podczas gdy w środowisku niepolarnym powstają jedynie izomery *cis* i *trans*. W zależności od rodzaju modyfikatora polarnego, którym może być kwas lub zasada Lewisa, w wyniku oddziaływania z kationem metalu tworzą się odpowiednio kompleksy typu

σ i μ . Zmiany w mikrostrukturze, głównie polibutadienu utworzonego z udziałem wcześniej przebadanych modyfikatorów lub ich mieszanin ($\sigma+\mu$) zestawiono dla układów różniących się rozpuszczalnikiem, inicjatorem, stosunkiem modyfikatora do inicjatora, temperaturą, wykazując ścisły wpływ na mikrostrukturę łańcucha, która m.in. w ten sposób może być sterowana ze względu na oczekiwane właściwości i zastosowania. Część literaturową Doktorant opracował na podstawie 158 publikacji, w tym 17 patentów, przy czym 30% tych pozycji literaturowych została opublikowana w bieżącym stuleciu. Znaczna ilość odnośników do starszej literatury może być uzasadniona długą historią kauczków polibutadienowych i świadczy o dużej wiedzy Doktoranta w zakresie podstawowych zagadnień związanych z syntezą i charakterystyką tego typu polimerów. Jednocześnie te proporcje literaturowe sprawiają wrażenie, że w obecnych czasach zainteresowanie naukowe kauczkami zmalało. Czy rzeczywiście modyfikacje polibutadienu należą obecnie do niszowych wyzwań?

W omówieniu wyników *Pracy badawczej* Pana Kozaka można wyróżnić trzy podstawowe zagadnienia. Pierwsze z nich zajmuje połowę tej części rozprawy wykazując wpływ poszczególnych grup modyfikatorów polarnych na tworzenie się struktur izomerycznych. Do badań wybrano 10 zasad Lewisa, w tym aminy alifatyczne i cykliczne, amino-etry, etery (kompleksy σ), 1 kwas Lewisa (kompleksy μ), 5 mieszanin kwas+zasada (kompleksy $\sigma+\mu$) oraz 5 kwasowo-zasadowych związków (kompleksy $\sigma-\mu$). Dla każdej grupy modyfikatorów obliczono zawartość struktur izomerycznych w otrzymanych polimerach (^1H NMR: winylowe i FT-IR: winylowe, cis, trans) i zestawiono jako funkcję stosunku molowego modyfikator/inicjator. Te zależności w punkcie osiągnięcia *plateau* pozwoliły na wyznaczenie maksymalnego stężenia MOD, przy którym uzyskuje się największą ilość poszczególnych struktur izomerycznych, po czym modelowe zależności stężenia MOD na zawartość grup winylowych opisano za pomocą funkcji matematycznych. Na podstawie analizy ^1H NMR wyznaczono także rozkład diad (C-V, T-V, V-C, V-T, C-C, T-T, V-V) w łańcuchu polimerowym dla różnych stężeń poszczególnych MOD. Rozdział 4.4 przedstawia zestawienie wyników dla wszystkich rodzajów modyfikatorów w formie wykresu zawartość grup winylowych vs stosunek molowy MOD/BuLi, co początkowo daje wrażenie niepotrzebnego powtórzenia. Jednak okazuje się on użyteczny ze względu na wizualizację szeregu wpływu poszczególnych grup modyfikatorów na tworzenie się struktur winylowych ($\sigma+\mu > \sigma-\mu > \sigma > \mu$) oraz wskazanie największych zawartości struktur winylowych przy dwóch stężeniach MOD (min i max), dla których obserwuje się charakterystyczne *plateau*. Ponadto, zestawiono zależności zawartość struktur cis/trans vs zawartość grup winylowych, gdzie w szczególności zwrócono uwagę na zakresy 20-30% i 50-60% grup winylowych, w których proporcje cis/trans

osiągały wartości największe lub najmniejsze. W niektórych przypadkach, przy większym stężeniu MOD w obszarze *plateau* struktur winylowych zaobserwowano spadek cis/trans. Analogicznie przedstawiono wpływ modyfikatorów polarnych na zawartość poszczególnych diad w funkcji zawartości grup winylowych (rysunki 40-44) wykazując tendencję malejącą dla C-C i T-T oraz rosnącą dla V-V, C-V, T-V, V-C, V-T, przy czym 4 ostatnie zależności miały przebieg paraboliczny. Dodatkowo wykonano obliczenia prawdopodobieństwa tworzenia się poszczególnych diad przy wykorzystaniu metody drzewa stochastycznego, jednak wyniki w przeważającym stopniu mniej lub bardziej odbiegały od tych otrzymanych doświadczalnie.

Kolejna seria badań obejmowała kinetykę polimeryzacji przy początkowym stosunku MOD/BuLi=1, którą przedstawiono w formie półlogarytmicznej zależności przereagowania monomerów od czasu, a ich liniowy przebieg potwierdzał żyjący i kontrolowany charakter reakcji oraz umożliwił wyznaczenie stałej szybkości polimeryzacji (k_p). Otrzymane wartości k_p przedstawiono w funkcji zawartości grup winylowych i stosunku cis/trans wykazując korelację liniową dla większości użytych modyfikatorów.

Mając na uwadze fakt, że polimeryzacja jest procesem egzotermicznym, a wytwarzane ciepło reakcji może mieć istotny wpływ na proporcje poszczególnych struktur izomerycznych, wykonano pomiary entalpii oddziaływania modyfikatora z inicjatorem i przyłączania 1,3-butadienu (ΔH). Wartości ΔH zestawione dla różnych stężeń początkowych MOD w temperaturze pokojowej wykazały *plateau* przy określonym stosunku MOD/BuLi, a podwyższenie temperatury do 70°C nie powodowało znaczących zmian w obserwowanych oddziaływaniach, z wyjątkiem układów TMEDA (wzrost) i SMT (obniżenie). Porównując zawartość grup winylowych dla entalpii oddziaływania MOD-BuLi przy stosunku równomolowym (1/1) uzyskano bardzo dobre korelacje dla obydwu grup modyfikatorów mieszanych (kompleksy $\sigma+\mu$ i $\sigma-\mu$). Podobnie spostrzeżenia dokonano w przypadku porównania dla entalpii polimeryzacji butadienu, przy czym dodatkowo uzyskano korelacje dla grupy modyfikatorów zasadowych (kompleksy σ). Liniową zależność otrzymano także zestawiając obydwa rodzaje entalpii ($\Delta H_{BD}=f(\Delta H_{MOD-BuLi})$), od której odstawał układ z modyfikatorem kwasowym.

Z kolei wzrost zawartości grup winylowych powoduje proporcjonalny wzrost temperatury zeszklenia, którą wyznaczono za pomocą DSC dla próbek pobieranych podczas badania kinetyki polimeryzacji. Pomiary modułów elastyczności i stratności (G' i G'') oraz kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$) w funkcji częstotliwości wykonane za pomocą reometru dla serii polimerów o zbliżonej zawartości grup winylowych (10% i 70%), ale różniące się ciężarem cząsteczkowym (95-170 kg/mol) oraz serii polimerów o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym

(120-140 kg/mol) i różnej zawartości grup winylowych (12-70%) wykazywały większe wartości dla próbek o większych ciężarach i mniejszej zawartości grup winylowych. Skład polimerów wyznaczany za pomocą metod spektroskopowych, ^{13}C NMR vs FT-IR, wykazywał różne względne korelacje zawartości struktur winylowych, cis i trans w odniesieniu do zawartości grup winylowych (^1H NMR).

Synteza polibutadienu przy użyciu różnych warunków polimeryzacji, w tym rodzaj i stężenia wyjściowe modyfikatora polarnego wymagała od Doktoranta znacznych umiejętności preparatywnych, tym bardziej, że polimeryzacja anionowa wymaga zachowania szczególnych zasad, aby zachować „żyjący” charakter. Z kolei charakterystyka polibutadienu bazowała głównie na metodach spektroskopowych, poza tym wykonano różnicową kalorymetrię skaningową i badania reologiczne, a znajomość poszczególnych technik pozwoliła na interpretację widm i opracowanie wyników. Na podstawie zgromadzonego materiału doświadczalnego Doktorant przedstawił zróżnicowany wpływ poszczególnych modyfikatorów na zawartość jednostek izomerycznych oraz różne korelacje pomiędzy składem a właściwościami termicznymi i elastomerycznymi otrzymanych polibutadienów, co powinno mieć znaczenie dla zastosowań przemysłowych.

Wyniki badań przedstawionych w pracy są opublikowane w formie 2 patentów europejskich i 7 artykułów, z czego 6 w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym, jak i krajowym (*Przemysł Chemiczny* 2 x 2015, *Int J Polym Anal Charact* 2x1015, 2x2016, 2017), oraz 2 publikacje w cyklicznym wydawnictwie materiałów konferencyjnych *Advances in Plastics Technology 2015* i *Advances in Coatings Technology 2016*. Artykuły potwierdzają istotę podjętej tematyki i możliwości rozwojowe kauczuków butadienowych poprzez użycie odpowiedniego modyfikatora polarnego w procesie polimeryzacji. Część promująca badania obejmuje także 5 ustnych prezentacji konferencyjnych, przy czym lista ta jest poszerzona o 6 wcześniejszych materiałów konferencyjnych, w których Pan Radosław jest współautorem.

Wyniki otrzymane przez Doktoranta świadczą o możliwości sterowania składem polimeru zawierającego różne jednostki izomeryczne butadienu i tym samym właściwościami fizykochemicznymi, a sposób ich przedstawienia nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Mam jednak kilka uwag, które wymagają wyjaśnienia:

- 1) Dlaczego takie istotne jest wprowadzenie wiązań winylowych do struktury łańcucha polibutadienowego?
- 2) stwierdzenia „zmienne warunki reakcji” (str. 60) oraz „zmienne stężenie modyfikatora polarnego” (str. 63) należałoby doprecyzować ze względu na dwuznaczne brzmienie.

- 3) Jakie są początkowe stężenia molowe monomeru i inicjatora?
- 4) Rozdział 4 ma bardziej charakter podsumowania, a powinien być wprowadzeniem do badań własnych. Wymienione nazwy modyfikatorów są ponownie przedstawiane w następnych rozdziałach, natomiast brakuje podstawowych informacji odnośnie warunków polimeryzacji (rozpuszczalnik, temperatura). Z kolei rozdział 4.8 zawiera powtórzenia wcześniej podawanych informacji i wydaje się być umieszczony w nieodpowiednim miejscu.
- 5) Autor wspomina w tekście o konwersji monomeru stosując skrót C_R (na str.76), zaś w tabelach załączonych w Aneksie podaje wydajność reakcji W [%]. W jaki sposób określono obydwa parametry?
- 6) Ryzykowne jest stwierdzenie, że „polibutadien jest kopolimerem, gdyż zbudowany jest z różnych strukturalnie (izomerycznych) jednostek powtarzalnych” (str.18), tym bardziej, że w części omówienia wyników jest mowa o homopolimeryzacji butadienu (str.49). Zgodnie z definicją podaną przez IUPAC kopolimer jest otrzymywany w wyniku kopolimeryzacji dwóch lub więcej monomerów.
- 7) Rys. 54 przedstawia zależność entalpii interakcji MOD-BuLi przypadających na obszary *plateau* ($\Delta H_{MOD-BuLi} = plateau$) w funkcji zawartości grup winylowych, a nie *plateau* grup winylowych jak to jest ujęte w podpisie.
- 8) Czy zaobserwowano znaczące różnice pomiędzy pomiarami konwencjonalną metodą SEC z udziałem detektora RI a pomiarami wobec detektora MALLS? Jakie jest uzasadnienie użycia tego ostatniego detektora w przypadku polimerów liniowych?
- 9) Wnioski są skondensowaną wersją podsumowania, a niektóre punkty brzmią prawie identycznie (np. p.7 i p. 16, odpowiednio). W związku z tym można mieć wątpliwości czy obydwa rozdziały są potrzebne.
- 10) Niestety, Autorowi nie udało się uniknąć drobnych błędów podczas pisania pracy, m.in. skróty myślowe: „rozmieszczenie monomerów wzdłuż łańcucha” (str.17); „A,B,C to intensywność sygnałów” (str.27); brak wyjaśnienia: co oznacza liczba po ukośniku np. $A_v/86$ (str.23), brak warunków polimeryzacji w opisie tabel; nieprecyzyjne określenia: najwyższa wartość (str.67) czy wysoka konwersja; stężenie łańcuchów polimerowych (str.134); błędne odniesienie do rysunku 24B (str.88); błędne określenie: konwersja reakcji (str.67); uproszczony zapis: stężeń początkowych (np. str.84), stałej szybkości np. $TEOA = 560\text{ s}^{-1}$ (str.54); nieścisłości w informacjach: DPT zamiast DTP (str.92); „spadek zawartości diad C-V o ~3%”, a powinno być V-C (str. 101); niefortunne: wytłumaczenie ograniczenia ilości eksperymentów (str.84); oznaczenie trudnymi do rozróżnienia symbolami układów TMEDA i THF-DEA na rys.53 (str.145).

Podsumowując, cel pracy doktorskiej został osiągnięty, Doktorant otrzymał polibutadien z udziałem różnych modyfikatorów polarnych o różnym stężeniu początkowym za pomocą polimeryzacji anionowej. Wykazano wpływ warunków reakcji na zawartość poszczególnych struktur izomerycznych, w tym winylowych, a w końcowym efekcie na właściwości termiczne i lepkość polimeru. Przedstawione korelacje podkreślają możliwość kontrolowania składu i właściwości produktu, co ma szczególnie znaczenie w przypadku materiałów polimerowych otrzymywanych na skalę przemysłową. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej ze względu na zastosowanie nowych modyfikatorów, co zostało udokumentowane w artykułach opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym oraz krajowych o charakterze branżowym. 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 inż. Radosława Kozaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.