

Zabrze, 20.02.2017

Dr hab. inż. Alicja Balin, prof. Pol. Śl.
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Katedra Biomechatroniki
Ul. Roosevelta 40
41-800 Zabrze
e-mail: alicja.balin@polsl.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Justyny JUREK-SULIGI
pt.: „Opracowanie syntezy nowego gwiazdzistego polieteropoliolu do otrzymywania
poliuretanów w oparciu o reakcje modelowe”
Promotor rozprawy: dr hab. inż. Zbigniew GROBELNY

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego – pismo Dziekana Wydziału dr hab. Danuty STRÓŻ z dnia 14 grudnia 2016 r.

Ocena wyboru tematu, zakresu i tezy pracy

Opiniowana praca dotyczy badania procesów otrzymywania bardzo dużej i ważnej grupy polimerów – poliuretanów. Poliuretan nazywany jest uniwersalnym tworzywem o nieograniczonych możliwościach zastosowania. Przykładowo, poliuretany są stosowane do wyrobu lanych, miękkich i twardych pianek, lakierów, klejów, włókien, kauczuków. Poliuretany posiadają duży zakres twardości z równoczesnym zachowaniem dużej elastyczności. Ich właściwości można kształtować w bardzo szerokim zakresie, dzięki czemu tworzywa te znajdują zastosowanie do produkcji elementów maszyn (sprzęgła, odbojniki pras, podkładki antywibracyjne, bieżnie kół), w przemyśle drogowym jako wyposażenie zagęszczarek do gruntu i urządzeń do układania kostki brukowej, jako powłoki na bębnach napędowych do przenośników taśmowych oraz na rolkach do przenośników rolkowych, również w produkcji skrobaków i zgarniaczy do taśm transporterowych. Poliuretany w postaci pianki są stosowane na elementy tapicerki w samochodach, a także w domu – na materace. Poliuretan jest przy tym tworzywem nietoksycznym, przyjaznym środowisku i można go wyprodukować bez użycia drogiej chemikaliów.

Poliuretany otrzymuje się w wyniku poliaddycji diizocyjanianów aromatycznych lub alifatycznych ze związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe. Właściwości fizyczne i chemiczne poliuretanów zależą od ich składu i masy cząsteczkowej. Opracowywanie zatem nowych metod otrzymywania poliuretanów poprzez stosowanie nowych syntez wykorzystywanych w procesie polimeryzacji pozwala na sterowanie strukturą tych materiałów, determinującą ich właściwości, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie, twardość, tłumienie drgań, odporność na wiele agresywnych środowisk, jak np. rozpuszczalniki, kwasy i ropopochodne, odporność na ścieranie, odporność na warunki atmosferyczne, na starzenie.

Doktorantka w swojej rozprawie podjęła ważny problem opracowania nowej syntezy poliuretanu. Przedmiotem pracy jest synteza usieciowanego poliuretanu na bazie otrzymanego wcześniej nowego gwiazdzistego polieteropoliolu. Tematyka recenzowanej pracy mieści się zatem w głównym nurcie poszukiwań nowych tworzyw polimerowych o uniwersalnym zastosowaniu. Zsyntezowano nowe gwiazdziste polimery. Określono budowę otrzymanych opracowaną metodą poliuretanów oraz ich właściwości cieplne. Z tych względów podjęcie tematu uważam za celowe, a zakres pracy odzwierciedla aktualne kierunki badań w inżynierii materiałowej.

Teza rozprawy: „Prowadzenie polimeryzacji tlenku propylenu w roztworze tetrahydrofuranu, w warunkach normalnych w obecności soli potasowych 2,2,6,6-tetrakis (hydroksymetylo)cykloheksanolu aktywowanych ligandem 18-korona-6 umożliwia otrzymanie nowych gwiazdzistych polieteropentoli, które mogą służyć do syntezy usieciowanych poliuretanów” została wyrażona w sposób jasny i ujmuje problem naukowy, jakim jest opracowanie procesu otrzymywania usieciowanych poliuretanów. Tak postawiona teza i cel rozprawy: „pogłębienie wiedzy na temat polimeryzacji tlenku propylenu prowadzonej w obecności soli potasowych alkoholi mono- i wielowodorotlenowych oraz wykorzystanie uzyskanych informacji do syntezy nowego polieteropentolu o budowie gwiazdzistej na bazie tlenku propylenu do otrzymywania poliuretanów usieciowanych” lokują opiniowaną pracę w dyscyplinie inżynierii materiałowej. Sposobem rozwiązania problemu jest prowadzenie wielu syntez i badań otrzymywanych polimerów, przy wykorzystaniu nowoczesnych metod, jak: chromatografia żelowa, spektroskopia, analiza termogravimetryczna, różnicowa kalorymetria skaningowa.

Ocena układu i opracowania redakcyjnego pracy

Układ pracy jest klasyczny. Na całość pracy składa się 152 strony maszynopisu, z czego 72 strony przeznaczone są na obszerny przegląd literatury wraz ze streszczeniem informującym o zakresie pracy. Autorka wykorzystała aż 212 pozycji literaturowych. Około 30% cytowanych pozycji zalicza się do najnowszych, pochodzących z ostatnich lat (XXI wieku).

W pierwszej części przeglądu literaturowego Autorka skoncentrowała się na opisie reakcji polimeryzacji polieterów liniowych, aby następnie przejść do zagadnień syntezy polieterów rozgałęzionych oraz polieterów usieciowanych. Ostatnią część przeglądu literatury Autorka przeznaczyła na charakterystykę i metody syntezy polioli do otrzymywania usieciowanych poliuretanów. Stan wiedzy przedstawiony w przeglądzie literaturowym pozwolił Doktorantce na sformułowanie tezy i celu pracy oraz zakresu badań własnych zawartych w trzech kolejnych rozdziałach (nr 5, 6 i 7).

W części pracy dotyczącej badań własnych Doktorantka zawarła opis odczynników, warunków syntezy i polimeryzacji oraz metod analizy otrzymanych polimerów. Najważniejszym i najobszerniejszym rozdziałem tej części pracy jest rozdział nr 6: „Wyniki badań i dyskusja”. Rozprawę kończą wnioski i wykaz literatury. W załączeniu (rozdział nr 9) Doktorantka zamieściła własny dorobek naukowy obejmujący publikacje, patent, zgłoszenia patentowe oraz udział w konferencjach.

Praca napisana jest poprawnym językiem i ładnie opracowana pod względem edycyjnym. Jednakże Autorka nie ustrzegła się pewnych usterek, do których można zaliczyć następujące:

- str. 63 – na schemacie 68, przedstawiającym produkcję oligoetero-polioli metodą anionowej polimeryzacji, brak jest opisu elementów od 1 do 12;
- str. 92 – występuje niewłaściwe powołanie się na tabelę 1 zamiast na tabelę 4, dotyczącą nienasycenia polimerów w zależności od rodzaju użytego inicjatora;
- str. 95 – skrótowe powołanie się na nr rozdziału 1.1.3 zamiast 6.1.1.3 może być mylące dla czytelnika;
- str. 97 – w opisie pod tabelą 6 jest powołanie się na tabelę 1 zamiast 5;
- str. 99 – jak rozumieć oznaczenia pod tabelą 7: czy M_{calc} jest tą samą wielkością co M_{obl} ?
- str. 105 – wystąpił błąd językowy w tekście: „Seria C dotyczy syntez w których w których...”;

- w przypadku tabel nr: 4 (str. 91-92), 5 (str. 95-96), 6 (str. 96-97), 7 (str. 98-99), 9 (str. 115-116) podpisy znajdują się na jednej stronie, a tabele na drugiej stronie; podobnie rozdzielone są rysunki na dwóch stronach: rys. 9 (str. 103-104) i rys. 12 (str. 109-110), co utrudnia czytanie pracy;

- str. 109-110 – rys. 12 nie obejmuje zakresu 72,09 ppm i 72,13 ppm, a więc nie są widoczne sygnały, na które powołuje się Autorka; w języku polskim dziesiętne części liczb oddziela się od części całkowitych przecinkiem, a nie kropką, jak zastosowano w tekście opisującym rysunki 11 i 12.

Ocena wartości naukowej pracy

Doktorantka zrealizowała założony cel naukowy rozprawy. W obszernej części teoretycznej wyczerpująco opisała metody otrzymywania polieterów liniowych, a następnie metody syntezy polieterów rozgałęzionych oraz polieterów usieciowanych. Najważniejszą częścią przeglądu literaturowego jest charakterystyka oligoetero-polioli i opis metod ich syntezy do otrzymywania poliuretanów usieciowanych, będących głównym przedmiotem pracy.

W ostatniej części przeglądu literaturowego (rozdział 2.5.5) Autorka charakteryzując sztywne pianki poliuretanowe (SPPUR), wymienia najważniejsze ich właściwości podawane w literaturze, jak np.: gęstość, współczynnik przewodzenia ciepła, wytrzymałość na ściskanie, chłonność wilgoci, nie podając jednak żadnych ich wartości liczbowych, czy chociażby zakresu wartości dla różnych technik otrzymywania tych materiałów. W rozdziale 2.5.3 Autorka podaje tylko wartości gęstości elastycznych pianek poliuretanowych (EPPUR).

Dobrze byłoby, gdyby tak obszerny przegląd literaturowy zakończył się podsumowaniem, w którym znalazłoby się uzasadnienie, dlaczego przedstawione materiały, tzn. usieciowane poliuretany, uczyniono głównym przedmiotem rozprawy i przede wszystkim, co zadecydowało, że Doktorantka postanowiła syntezę usieciowanych poliuretanów przeprowadzić na drodze otrzymywania nowych gwiazdzistych polieteropentoli na bazie tlenu propylenu.

Najbardziej wartościową częścią pracy jest część doświadczalna. Na początku Autorka przedstawiła wykorzystane odczynniki oraz warunki przeprowadzonych syntez inicjatorów i procesów polimeryzacji. Wykaz przeprowadzonych syntez polimerów Autorka przedstawiła w sposób zwarty w tabeli 3, podając rodzaj inicjatora oraz rodzaje i ilości reagentów. Łącznie Doktorantka przeprowadziła 49 syntez. W celu zaplanowania procesu syntezy gwiazdzistego

polieteropentolu przeznaczonego do otrzymywania poliuretanów usieciowanych Doktorantka przeprowadziła wstępnie modelowe reakcje polimeryzacji. Otrzymane w wyniku syntezy polimery poddała analizie przy wykorzystaniu następujących metod: chromatografia żelowa (SEC), spektrometria masowa z jonizacją laserem wspomaganą matrycą i analizatorem czasu przelotu (MALDI-TOF), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopia w podczerwieni (IR). Uzyskane w wyniku analiz charakterystyki otrzymanych polimerów przedstawione są w pracy w postaci wybranych widm rejestrowanych podczas badań wymienionymi metodami, a wyznaczone parametry zestawione są w tabelach.

Dyskusja analiz przeprowadzonych reakcji pozwoliła Doktorantce na zaprojektowanie syntezy nowego usieciowanego poliuretanu na bazie polieterodiolu (odmiana PUR_1) i polieteropentolu (odmiana PUR_2). Otrzymane sztywne poliuretany o budowie porowatej poddano badaniom przy wykorzystaniu metod: spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i termogravimetrii (TGA). Wyniki badań w postaci wykresów i tabel zamieszczono w rozdziale 6.3. Na ich podstawie Autorka wnioskuje, że otrzymane sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną, co z punktu widzenia aplikacji tych materiałów ma istotne znaczenie. Szkoda tylko, że zabrakło w pracy propozycji konkretnego zastosowania poliuretanów otrzymanych opracowaną metodą.

Część doświadczalna pracy świadczy o tym, że Doktorantka wykazała dojrzałość w interpretacji wyników badań i formułowaniu wniosków z nich wynikających. Umiejętność opracowania nowego tworzywa, którym jest usieciowany poliuretan, uważam za największe osiągnięcie Doktorantki. Zaslugującym na szczególne podkreślenie osiągnięciem Doktorantki jest ponadto opanowanie bardzo szerokiego warsztatu badawczego, począwszy od umiejętności prowadzenia różnych syntez po metody analizy otrzymanych tworzyw polimerowych, przy wykorzystaniu nowoczesnej aparatury.

Czytając rozprawę, odczuwa się jednak pewien niedosyt informacji o właściwościach otrzymanych poliuretanów.

W rozdziale 6.3 (str. 127) Autorka pisze, że poliuretan PUR_2 charakteryzował się większą twardością niż PUR_1, który był elastyczniejszy. Nasuwa się pytanie, jak oceniono twardość tych materiałów. W pracy brak jest na ten temat informacji.

Na str. 134 Autorka pisze: „Wzrost temperatury zeszklenia w PUR_1 spowodowany jest ograniczeniem ruchliwości segmentów giętkich, co wskazuje na wyższe usieciowanie tego poliuretanu w porównaniu do PUR_2. W PUR_2 łańcuchy badanej próbki mają większą

swobodę, dlatego poliuretan jest bardziej elastyczny”. Stwierdzenie to jest odmienne od stwierdzenia na str. 127, że PUR_1 był elastyczniejszy.

Na str. 134 Autorka również pisze: „Otrzymane sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu z odpornością elastomerów poliuretanowych [210] i z odpornością klasycznych sztywnych pianek poliuretanowych [106] oraz z innymi opisanymi w literaturze sztywnymi piankami otrzymywanymi przy użyciu oligoeterotrioli [211] lub polieterodioli [212]”. Nasuwa się pytanie, co jest miarą odporności termicznej – czy temperatura początku procesu degradacji termicznej, czy temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy, czy może temperatura zeszklenia, która według Autorki ma związek ze stabilnością termiczną. Stwierdzając, że otrzymane sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu z odpornością innych poliuretanów, Autorka powołuje się na literaturę, nie cytując żadnych danych liczbowych. Może jednak w celu wykazania korzystniejszych cech otrzymanego własnego poliuretanu oraz jednoznacznej interpretacji odporności termicznej i stabilności termicznej należałoby zestawzić wybrane parametry wymienionych materiałów, np. w tabeli.

Wnioski końcowe

Podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest aktualna i ważna z punktu widzenia naukowego i aplikacyjnego. Biorąc pod uwagę sposób przedstawienia problemu badawczego, sposób jego rozwiązania, jakość wyników zaprezentowanych w pracy, stwierdzam, że mgr Justyna Jurek-Suliga samodzielnie realizując pracę doktorską wykazała się umiejętnościami planowania i prowadzenia badań eksperymentalnych, ich realizacji, wiedzą z zakresu procesów polimeryzacji i metod analizy właściwości polimerów, opracowania wyników oraz wnioskowania. Realizując badania według przyjętego programu udowodniła postawioną tezę i osiągnęła założony cel, którym było opracowanie syntezy nowego gwiazdzistego polieteropentolu na bazie tlenku propylenu do otrzymywania usieciowanych poliuretanów.

Mimo wyrażonych wcześniej uwag pracę oceniam pozytywnie, gdyż stanowi ona wartościowe naukowe osiągnięcie Doktorantki. Biorąc pod uwagę udokumentowanie osiągnięć Doktorantki Jej dorobkiem naukowym w postaci publikacji w znaczących czasopismach, współautorstwem 1 patentu i 6 zgłoszeń patentowych, prezentowaniem

wyników pracy na licznych konferencjach naukowych, uważam, że rozprawa posiada wysoką wartość merytoryczną i zasługuje na wyróżnienie.

Stwierdzam, że opiniowana praca doktorska pt.: „Opracowanie syntezy nowego gwiazdzistego polieteropoliolu do otrzymywania poliuretanów w oparciu o reakcje modelowe” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone przez ustawę z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26.09.2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie jej Autorki - mgr Justyny Jurek-Suligi do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Balu' with a flourish at the end.