

Zabrze, 17.03.2017

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

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt. "Opracowanie syntezy nowego gwiaździstego polieteropoliolu do otrzymywania poliuretanów w oparciu o reakcje modelowe"  
wykonanej przez Panią mgr Justynę Jurek-Suliga  
Promotor pracy: dr hab. inż. Zbigniew Grobelny, prof. UŚ

#### Uwagi ogólne

Recenzja wykonana została dla potrzeb Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego.

Recenzowana praca napisana jest w układzie klasycznym. Praca liczy 147 stron i zawiera 25 rysunków oraz 14 tabel; niestety do pracy nie dołączono ich wykazu, co w pewnym stopniu utrudnia lekturę. Została podzielona na dziewięć rozdziałów z czego rozdział pierwszy zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, rozdział drugi obejmuje przegląd literatury, dwa krótkie rozdziały 3 i 4 przedstawiają tezę oraz cel pracy, a w kolejnych rozdziałach przedstawiony jest opis przeprowadzonych badań, uzyskane wyniki i ich dyskusja oraz wnioski. Praca kończy się spisem literatury oraz wykazem dorobku naukowego Doktorantki. Część literaturowa zajmuje 63 strony i opracowana została w oparciu o 187 pozycji literaturowych obejmujących zarówno oryginalne publikacje i patenty, jak i prace przeglądowe oraz książki. Około 20% cytowanych publikacji to prace publikowane po 2000 roku. Materiał jest dobrze zilustrowany schematami reakcji i struktur związków chemicznych, a strona edycyjna pracy jest w zasadzie zadawalająca. Zarzuty jakie można postawić to brak, obok wspomnianego wcześniej wykazu rysunków i tabel, spisu stosowanych w pracy skrótów i symboli, gdyż umieszczony na stronie 80 spis obejmuje tylko skróty użyte w tabeli 3. Kolejne zastrzeżenie dotyczy strony edycyjnej tabel. Tabele od 4 do 7 opatrzone są tytułami, które znajdują się na końcu strony poprzedzającej tabelę, a z kolei tabela 8 przedzielona jest na dwie części umieszczone na dwóch kolejnych stronach, co utrudnia czytanie pracy. W pracy pojawiają się również błędy stylistyczne oraz rzeczowe, a czasami określenia z mowy potocznej typu „rewelacyjne” czy „konkretnie”. Niektóre z błędów rzeczowych będą wymienione w dalszej części recenzji.

## **Aktualność i cel pracy**

Autorka postawiła sobie za zadanie opracowanie syntezy nowego polieteropentolu o budowie gwiazdzistej, który mógłby znaleźć zastosowanie do otrzymywania usieciowanych poliuretanów. Poliuretany są jednymi z ważniejszych polimerów produkowanych na skalę przemysłową, a ich udział w światowym rynku materiałów polimerowych w ostatnim dziesięcioleciu ciągle wzrasta. Znaczenie poliuretanów związane jest z różnorodnością zastosowań w wielu dziedzinach przemysłu, która wynika zarówno z możliwości stosunkowo prostej modyfikacji ich struktury, a stąd właściwości, jak i wytwarzania w postaci różnorodnych produktów. Jednym z podstawowych substratów do otrzymywania poliuretanów są poliiole. Rodzaj zastosowanego polioliu wynika bezpośrednio z wymagań stawianych końcowemu produktowi w zakresie jego właściwości oraz metody aplikacji. Spośród polioli najważniejszą rolę odgrywają obecnie polieterole będące przedmiotem niniejszej pracy. Spowodowane jest to ich największym udziałem w produkcji pianek poliuretanowych. Budowa chemiczna łańcucha polieterowego, jego masa molowa i funkcyjność decydują o właściwościach otrzymanych z nich materiałów poliuretanowych. Opracowanie nowej metody syntezy umożliwiającej programowanie i kontrolę tych parametrów jest niezwykle ważnym zagadnieniem. Istotnym czynnikiem jest również aspekt ekologiczny. Możliwość prowadzenia tej syntezy w łagodniejszych warunkach i związane z tym mniejsze zużycie energii uwzględniają potrzeby dotyczące ochrony środowiska. Biorąc pod uwagę powyższe względy uważam, że wybór problemu badawczego podjętego w pracy jest w pełni uzasadniony. Uważam również, że tematyka ta jest ważna zarówno z punktu widzenia przyszłych aplikacji jak i badań podstawowych w zakresie poszerzenia wiedzy na temat mechanizmów polimeryzacji anionowej oksiranów.

## **Ocena pracy**

W pierwszej części pracy, po krótkim wstępie zawierającym przykłady wykorzystywania materiałów poliuretanowych w różnych branżach przemysłu, Autorka przedstawia dane literaturowe dotyczące metod otrzymywania polieterów liniowych, rozgałęzionych i usieciowanych. Omawia różne typy polimeryzacji cyklicznych tlenków prowadzących do powstania polieterów, tj. polimeryzację anionową, kationową i koordynacyjną, najwięcej uwagi poświęcając polimeryzacji anionowej oksiranów, która jest przedmiotem jej pracy. Szczegółowo opisuje mechanizmy anionowej polimeryzacji tlenku propylenu oraz innych oksiranów ustalone dla poszczególnych układów inicjujących ilustrując je odpowiednimi schematami reakcji oraz struktur powstających produktów. W dalszej części Autorka przedstawia metody syntezy polieterów nieliniowych w odniesieniu do

trzech głównych grup tych polimerów w zależności od ich budowy przestrzennej, tj. polieterów silnie rozgałęzionych, gwiazdzistych i usieciowanych. Śledzenie prowadzonej przez nią analizy kolejnych danych literaturowych znacznie ułatwia obecność przejrzystych schematów przedstawiających architekturę omawianych makrocząsteczek. W tym przypadku można by jedynie uznać, że omówienie metody sieciowania radiacyjnego jest zbyt obszerne skoro zarówno technika radiacyjna jak i polieteru usieciowane znajdują się poza zakresem pracy. Ostatni, piąty rozdział przeglądu literatury dotyczy charakterystyki oraz metod syntezy oligoetero-polioli stosowanych jako komponenty w przemysłowej produkcji poliuretanów. Autorka dzieli tę część na podrozdziały, które obejmują poszczególne grupy polieteroli o różnej funkcyjności przeznaczone do otrzymywania odpowiednich materiałów poliuretanowych. Wprowadzeniem do każdego z tych podrozdziałów jest krótkie omówienie danej grupy materiałów poliuretanowych pod kątem ich struktury oraz reagentów stosowanych do ich produkcji. Takie przedstawienie przez Doktorantkę tematyki zasługuje na podkreślenie ponieważ świadczy o umiejętności wyboru zagadnień istotnych z punktu widzenia pracy doktorskiej i syntetycznego przekazania dostępnej w danym zakresie wiedzy.

Moim zdaniem, korzystne byłoby jednak, aby ta część pracy kończyła się krótkim podsumowaniem przeglądu literatury, z którego wynikałaby potrzeba i kierunek przeprowadzonych w ramach pracy badań. Doktorantka nie uniknęła również usterek zarówno edycyjnych jak i merytorycznych związanych z terminologią lub definiowaniem zjawisk, szczególnie w zakresie dotyczącym materiałów poliuretanowych. Poniżej podaję kilka przykładów.

Na stronie 12 błędnie sformułowano, że poliuretany otrzymywane są na drodze stopniowej poliaddycji ponieważ termin poliaddycja oznacza właśnie polimeryzację stopniową w odróżnieniu od polimeryzacji łańcuchowej, np. badanej przez Doktorantkę polimeryzacji anionowej. Na stronie 22 użyto terminu „otwarcie wiązania” zamiast rozerwanie wiązania. Niezrozumiałe jest również określenie na stronie 44 „międzycząsteczkowe drugorzędowe wiązania walencyjne”, czy chodzi o oddziaływania międzycząsteczkowe czy o wiązania chemiczne. W definicji oligoetero-polioli zabrakło najważniejszej informacji, że są to związki zawierające wiązania eterowe w łańcuchu polimeru (str 50). Przykładem niestaranności jest również stwierdzenie ogólne, że oligoetero-poliole są nierozpuszczalne w wodzie, podczas gdy należący do tej grupy związków glikol polietylenowy jest w wodzie dobrze rozpuszczalny. Szereg nieścisłości w opisie struktury elastomerów poliuretanowych sugeruje ponadto, że Doktorantka nie do końca rozumie zjawisko mikroseparacji fazowej, któremu ulegają poliuretany segmentowe i rolę domen sztywnych w kształtowaniu właściwości tych poliuratanów. W ramach odpowiedzi na

recenzję proszę Doktorantkę o wyjaśnienie na czym polega zjawisko mikroseparacji fazowej oraz przedstawienie czynników, które mają na nią wpływ. Szereg niefortunnych określeń zawiera także rozdział dotyczący technologii wytwarzania oligoeteropolioli, takich jak „strawienie” nieprzereagowanego monomeru poprzez „podtrzymanie” mieszaniny reakcyjnej w temperaturze polimeryzacji, czy też termin „ubezwodnienie” stosowany w schemacie 71 lub „obmywanie” w schemacie 72.

W rozdziale zatytułowanym część doświadczalna Autorka opisuje syntezy inicjatorów zastosowanych do inicjowania procesu polimeryzacji tlenku propylenu oraz warunki, w których prowadzone były kolejne reakcje polimeryzacji w zależności od rodzaju użytego inicjatora. Opis przeprowadzonych eksperymentów jest bardzo szczegółowy i dodatkowo uzupełniony odpowiednimi danymi w tabeli 3. Jest to zgodne z przyjętą zasadą, że przedstawiona dokumentacja powinna umożliwić łatwe powtórzenie każdego z eksperymentów. W tym miejscu brakuje jedynie opisu metody dioksanowej, na którą powołuje się Doktorantka monitorując zmiany stężenia monomeru w czasie reakcji. W porównaniu z powyższą częścią, opis syntezy poliuretanów jest zaskakująco lakoniczny i nie zawiera żadnych informacji na temat ilości użytych reagentów. Część doświadczalna kończy się opisem metod stosowanych do analizy otrzymanych produktów.

Kolejny rozdział poświęcony jest przedstawieniu i dyskusji wyników otrzymanych przez Doktorantkę. Istotną jego część stanowią badania reakcji modelowych polimeryzacji tlenku propylenu prowadzonych przy różnych stężeniach początkowych inicjatora i monomeru z wykorzystaniem różnych systemów inicjujących. Badania te realizowane były w sposób systematyczny i celowy, a każdy z etapów był tak zaplanowany, aby uzyskane wyniki były podstawą do optymalizacji warunków i zakresu badań następnego etapu. Badane były kolejno reakcje polimeryzacji tlenku propylenu inicjowane solami potasowymi różnych alkoholi monowodorotlenowych, alkoholi di- i triwodorotlenowych (glikol dipropylenowy i gliceryna), i w ostatnim etapie solami cyklicznego alkoholu zawierającego 5 grup hydroksylowych w celu otrzymania gwiazdzistego polieteropentolu, zgodnie z postawionym celem pracy. Wykorzystując techniki spektroskopii  $^{13}\text{C}$ NMR, spektroskopii masowej i chromatografii żelowej, Autorka przeprowadziła charakterystykę otrzymywanych produktów reakcji co pozwoliło jej wnioskować o mechanizmie inicjowania i polimeryzacji. Wykazała się w tym względzie umiejętnością analizy poszczególnych zbiorów danych, a zaproponowane przez nią mechanizmy poszczególnych reakcji, wyjaśniające otrzymane dane, są przekonujące. Wyniki tej analizy, oprócz zdobycia wiedzy na temat warunków reakcji, w których otrzymywane produkty nie zawierają niepożądanych, nienasyconych grup końcowych i są unimodalne, pozwoliły Autorce na sformułowanie kilku nowych wniosków

dotyczących anionowej polimeryzacji tlenku propylenu wobec alkoholanów. Elementy nowości, nieopisane dotychczas w literaturze, dotyczą między innymi wpływu rodzaju zastosowanej soli potasowej alkoholi monowodorotlenowych na ilość oraz rodzaj nienasyconych grup w produkcji polimeryzacji tlenku propylenu, jak również wpływu rodzaju inicjatora na mechanizm inicjowania, gdzie w przypadku izopropanolanu potasu obserwowano otwarcie pierścienia monomeru nie tylko w pozycji  $\beta$  lecz również  $\alpha$ . Po raz pierwszy użyto również soli potasowych cyklicznego pentolu jako inicjatorów polimeryzacji tlenku propylenu co umożliwiło otrzymanie polieteropentolu o budowie gwiazdzistej o znacznej długości ramion i niskiej dyspersyjności. Podsumowując tą część pracy należy stwierdzić, że otrzymane wyniki badań są wartościowe, a ich dyskusja wyczerpująca. Moja uwaga dotyczy jedynie terminu „polimer” używanego w pracy w odniesieniu do produktów polimeryzacji tlenku propylenu niezależnie o uzyskanej masy molowej, tj. zarówno w odniesieniu do związków o masie 900 jak i 13000. Granica pomiędzy terminem polimer i oligomer nie jest ściśle określona, jednak przyjmuje się, że polimerem nazywamy związek wielkocząsteczkowy o liczbie powtarzalnych jednostek (merów) około 100 (w tym przypadku jest to masa około 6000), gdyż dopiero przy takiej ilości merów właściwości makrocząsteczki nie ulegają zmianie po dodaniu lub odjęciu kolejnego meru. Tak więc właściwszym terminem w odniesieniu do związków o niższej masie molowej byłby „oligomer”.

W ostatniej części tego rozdziału Autorka podaje przykłady zastosowania otrzymanych przez nią oligoeteroli, gwiazdzistego polieteropentolu i liniowego polieterodiolu, do syntezy usieciowanych poliuretanów. Reakcję prowadziła w masie wykorzystując polimeryczny MDI jako reagent zawierający grupy izocyjanianowe. Strukturę otrzymanych poliuretanów Autorka potwierdziła za pomocą spektroskopii ATR FTIR a właściwości termiczne określiła stosując metody termogravimetrii (TGA) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Analiza widm w podczerwieni w zakresie przypisania poszczególnych, głównych pasm odpowiednim grupom funkcyjnym w poliuretanie została przeprowadzona poprawnie. Zastrzeżenia może budzić zbyt szczegółowa analiza pasma grupy NH z ugrupowania uretanowego, która nazywana jest błędnie grupą aminową zamiast amidową, słabo widocznego dla PUR 1 (rys.21). Niezrozumiała jest natomiast próba dopatrywania się struktury wielofazowej w widmach IR otrzymanych usieciowanych poliuretanów. Schemat budowy chemicznej oczekiwanego produktu reakcji, którego Doktorantka nie zamieściła, byłby dla niej bardzo pomocny w prawidłowej interpretacji uzyskanych danych. Charakterystyka właściwości termicznych PUR przedstawiona została natomiast w sposób chaotyczny. Uderzają liczne powtórzenia dotyczące analizy i dyskusji danych otrzymanych metodą TGA (str.132), chociaż wyciągane wnioski wydają się być w

większości poprawne. Dyskusyjne może być jedynie uznanie pozostałości stałej w wysokości 9 i 13% jako znaczne, gdyż za takie przyjmuje się wartości w granicach 50- 60% uzyskiwane np. dla poliimidów, nie mniej jednak wnioskowanie, że wyższa pozostałość stała jest korzystna ze względu na ograniczenie palności polimeru jest prawidłowe. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, wyjaśnienia wymaga natomiast stosowania określenia dotyczącego zawartości segmentów sztywnych przy interpretacji danych. Charakterystyka właściwości termicznych na podstawie wyników uzyskanych metodą DSC jest bardzo zwięzła. Doktorantka poprawnie wyjaśnia zależności pomiędzy wartościami temperatury zeszklenia a parametrami struktury, przy czym wnioski wynikające z porównania PUR 1 i 2 są trochę zaskakujące i wymagają dalszych badań. Całkowicie nieuzasadnione jest natomiast stwierdzenie Doktorantki podsumowujące tę dyskusję, że odporność otrzymanych pianek poliuretanowych jest większa niż innych opisanych w literaturze materiałów poliuretanowych, ponieważ w pracy nie została przeprowadzona odpowiednia analiza porównawcza.

Podsumowując, wymienione błędy lub nieścisłości nie utrudniają lektury przedstawionej do recenzji pracy i w żadnym razie nie podważają jej znaczenia ani wartości osiągniętych wyników.

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 Pani mgr. Justyny Jurek-Suliga do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Swaliński