

Dr hab. Wojciech Pisarski, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Katowice, 14.06.2013

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marcina Szczepańskiego pod tytułem:
*Synteza poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej
do otrzymywania poliuretanów*

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Zbigniew Grobelny, profesor Uniwersytetu Śląskiego. Rozprawa liczy 104 strony i składa się z 9 rozdziałów: streszczenie, przegląd literatury, cel pracy, teza pracy, część doświadczalna, wyniki badań i dyskusja, wnioski, literatura zawierająca 136 odnośników oraz dorobek naukowy doktoranta. Z punktu widzenia formalnego zawiera 11 tabel, 12 rysunków oraz 72 schematy reakcji polimeryzacji.

Tematyka badawcza związana jest z otrzymywaniem poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej. Ze streszczenia rozprawy doktorskiej wynika jasno, że badane przez Autora oligoetero-polioli należą do ważnej grupy polieterów stosowanych w praktyce przemysłowej jako półprodukty do otrzymywania poliuretanów. Właściwości fizykochemiczne poliuretanów stosowanych w wielu gałęziach gospodarki, jak również życia codziennego, krytycznie zależą od mas cząsteczkowych substratów, to jest oligoetero-polioli. Zwiększenie ich masy cząsteczkowej korzystnie wpływa na szereg parametrów fizykochemicznych i mechanicznych poliuretanów. Zadaniem niniejszej pracy doktorskiej było otrzymanie polimerów tlenku propylenu o zwiększonej masie cząsteczkowej w wyniku zastosowania odpowiednich soli glikolu di- lub tri-propylenowego aktywowanych ligandem 18-korona-6 jako inicjatorów polimeryzacji. Dotychczas nie udało się zsyntezować na drodze polimeryzacji jonowej poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej. Wynika to z przedstawionego w rozdziale 2 przeglądu literaturowego. Doktorant omawia w nim sposoby otrzymywania polieterów liniowych na drodze polimeryzacji jonowej (anionowej oraz kationowej) i koordynacyjnej. Opisuje w sposób jasny i przejrzysty otrzymywanie polieterów silnie rozgałęzionych, gwiazdzistych i usieciowanych do zastosowań w medycynie, a następnie przedstawia przemysłowe metody otrzymywania oligoetero-polioli jako półproduktów do syntezy poliuretanów. Uważam, że rozdział ten został bardzo dobrze opracowany, gdyż wprowadza czytelnika krok po kroku od ogólnych informacji na temat polieterów do ich konkretnych zastosowań przemysłowych. Przykładami skrajnie

przeciwnymi są elastomery poliuretanowe do wytwarzania obuwia (podeszwy) i poliuretany do zastosowań w kardiochirurgii.

Mimo tak dobrze opracowanego rozdziału, doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów o charakterze edytorskim lub opisuje przykłady reakcji polimeryzacji w sposób zbyt ogólny i/lub niefortunny, na przykład:

1. Strona 13: Otwarcie typu występuje przeważnie w przypadku użycia inicjatorów anionowego [6]. Powinno być inicjatorów anionowych. Ponadto, Autor nie podaje, jakiego rodzaju jest to otwarcie α czy β .

2. Strona 20: Okazało się też, że jest on (eter 15-korona-5) najbardziej odporny na destrukcję pod działaniem, co pozwoliło na stosowanie alkalidu jako inicjatora polimeryzacji w temperaturze pokojowej. Autor nie wyszczególnia, o jakie działanie chodzi.

3. Doktorant używa również terminologii w języku angielskim, którą z dużym powodzeniem można zastąpić odpowiednikiem w języku polskim. Na stronie 46 Autor dowodzi, że: Obecność wody powoduje bowiem tworzenie się oligoetero-dioli i w rezultacie pogorszenie się pewnych właściwości pianek poliuretanowych, takich jak np. „compression strength”. Z drugiej jednak strony obecność polietero-dioli zwiększa „elongation” i „tensile strength” otrzymanych pianek.

Rozdział 3 i 4 zawiera cel pracy i jego tezę. Celem pracy jest synteza poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej do otrzymywania elastomerów poliuretanowych o korzystniejszych właściwościach fizyko-mechanicznych. Z tak sformułowanego celu pracy wynika jego teza, że prowadzenie polimeryzacji tlenku propylenu w obecności wodorotlenku potasu lub glikolanów potasu w roztworze polarnego rozpuszczalnika w warunkach normalnych, umożliwia otrzymywanie polieterów o zwiększonej masie cząsteczkowej. Autor skutecznie dowodzi tej tezy w następnych rozdziałach pracy doktorskiej.

W części doświadczalnej (rozdział 5) Autor wymienia odczynniki używane do syntez i metody ich oczyszczania, opisuje syntezę inicjatorów i procesy polimeryzacji oraz przedstawia metody analizy otrzymanych polimerów. W rozdziale 6 zamieszcza obszerny zbiór wyników badań wraz z jego dyskusją. W sposób prawidłowy wyznacza masy cząsteczkowe i dyspersyjność otrzymanych polimerów przy pomocy techniki chromatografii żelowej. W oparciu o widma ^{13}C NMR i MALDI-TOF interpretuje przebieg polimeryzacji tlenku propylenu w obecności wybranych inicjatorów anionowych oraz charakteryzuje otrzymane produkty. Autor stwierdza między innymi, że w polimeryzacji prowadzonej w obecności wodorotlenku potasu przy wysokim stężeniu monomeru następuje wyraźne zwiększenie masy cząsteczkowej poli(tlenku propylenu) do wartości maksymalnej równej 9000, czyli ponad dwukrotnie wyższej od osiąganey w przemyśle. Jest to bardzo ważny wynik, istotny z punktu widzenia aplikacyjnego.

Ostatnia część tego rozdziału jest poświęcona syntezie poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej przy użyciu soli dipotasowych różnych glikoli. Warte podkreślenia w tym miejscu jest to, że zastosowanie dipotasowej soli glikolu

dipropylenowego lub tripropylenowego aktywowanej ligandem 18-korona-6 umożliwia otrzymanie frakcji poli(tlenku propylenu) o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej bliskiej 30000, której towarzyszy również frakcja o trzykrotnie niższej masie cząsteczkowej. Synteza poli(tlenku propylenu) o tak wysokich masach cząsteczkowych nie została dotychczas opisana w literaturze. Jest to niewątpliwie największe osiągnięcie Autora prezentowane w rozprawie doktorskiej.

W ocenie recenzenta wyjaśnienia (lub jego próba) wymaga przyczyna niższych mas cząsteczkowych poli(tlenku propylenu), który zsyntezowano w obecności soli dipotasowych innych glikoli aktywowanych ligandem 18-korona-6, co sam Autor słusznie stwierdza w przedostatnim punkcie przedstawionych wniosków (rozdział 7).

Ponadto, dodatkowego komentarza i wyjaśnienia do tej części rozprawy wymagają poniższe punkty:

1. Brak w pracy informacji dotyczącej charakteru środowiska w jakim prowadzone są polimeryzacje tlenku propylenu inicjowane wodorotlenkiem potasu, tzn. czy badane polimeryzacje przebiegały w układach heterogenicznych czy w roztworach.

2. Wiadomo było z literatury, że obecność niektórych ligandów kompleksujących kationy potasu znacząco zwiększa rozpuszczalność soli potasowych w polarnych rozpuszczalnikach organicznych. Autor nie podaje, czy dodatek eteru 18-korona-6 lub kryptandu C222 wpływał na rozpuszczalność wodorotlenku potasu w tetrahydrofuranie, w którym zachodziły polimeryzacje.

3. W pracy brak uzasadnienia, dlaczego do syntezy poli(tlenku propylenu) powyżej zwiększonej masy cząsteczkowej wybrano w charakterze inicjatorów glikolany potasu otrzymane w obecności eteru koronowego, chociaż wcześniej stwierdzono, że przy niskim stężeniu monomeru tworzą się dwie frakcje polimeru.

Przedstawione powyżej krytyczne uwagi nie umniejszają końcowej bardzo wysokiej oceny rozprawy. Reasumując uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr Marcina Szczepańskiego zawiera szereg oryginalnych i ważnych wyników. Wykorzystując te wyniki Autor poprawnie sformułował szereg wniosków i uogólnień, istotnych ze względów poznawczych i ważnych dla zastosowań w chemii i technologii polimerów. Niektóre z tych wyników zostały zgłoszone do ochrony patentowej oraz opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także były prezentowane na corocznych Zjazdach Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Doceniając wysoką wartość merytoryczną rozprawy uważam, że zasługuje ona na wyróżnienie.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr Marcina Szczepańskiego spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki, a także rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01. 2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i wnioskuję o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Piszorski