

Zabrze, 19.09.2013

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

RECENZJA

pracy doktorskiej pt. "Synteza poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej do otrzymywania poliuretanów"

wykonanej przez mgr Marcina Szczepańskiego

Promotor pracy: dr hab. inż. Zbigniew Grobelny, prof. UŚ

1. 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 101 stron plus płytka CD, z czego 42 strony to opracowanie literaturowe. Przegląd literatury przedstawiono w oparciu o 136 prac, z których około 25% to prace publikowane po 2000 roku, co świadczy, że Doktorant na bieżąco śledzi literaturę przedmiotu. Wyjątkowo dużo, bo 34 pozycje to książki. Materiał jest zilustrowany schematami reakcji, struktur związków chemicznych, jak również schematami instalacji przemysłowych wykorzystywanych w produkcji polioli, a w części doświadczalnej widmami spektroskopii ^{13}C NMR oraz MALDI TOF dokumentującymi przedstawiane wyniki. Do pracy dołączony jest wykaz dorobku naukowego doktoranta.

2. Aktualność i cel pracy

Autor postawił sobie za zadanie otrzymanie poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej, którego potencjalne zastosowanie w syntezie elastomerów poliuretanowych powinno poprawić ich właściwości fizyko-mechaniczne, w tym zwiększyć ich elastyczność. Poliuretany są jednymi z ważniejszych polimerów produkowanych na skalę przemysłową. Ich znaczenie związane jest z różnorodnością zastosowań w wielu dziedzinach przemysłu, która wynika z możliwości stosunkowo prostej modyfikacji ich struktury, a stąd właściwości. Oligoetero-poliiole będące przedmiotem pracy należą do grupy polioli, jednych z podstawowych substratów do otrzymywania poliuretanów. Poliiole pochodne oksiranów produkowane są na skalę przemysłową w temperaturze powyżej 100°C i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatora KOH. W tych warunkach możliwe jest uzyskanie produktu o masie cząsteczkowej w zakresie od 5000 do 6500 i funkcyjności mniejszej od teoretycznej, co rzutuje z kolei na właściwości otrzymywanego z nich poliuretanu. Opracowanie nowej metody syntezy, prowadzonej w łagodniejszych warunkach, jest ze

względem na aspekt mniejszego zużycia energii i stąd ochrony środowiska niezwykle ważnym i aktualnym zagadnieniem. Jednocześnie możliwość otrzymania polioli o wyższej masie cząsteczkowej i zbliżonej do teoretycznej funkcyjności będzie miało istotne znaczenie praktyczne dla otrzymywania poliuretanów o lepszych właściwościach fizyko-mechanicznych. Z tych względów uznać należy, że temat badań jaki wybrał Doktorant dotyczy zagadnień ważnych i aktualnych. Podjęcie tych badań jest w pełni uzasadnione.

3. Zakres pracy

W pierwszej części zaprezentowano przegląd literatury dotyczącej otrzymywania oraz zastosowań polieterów liniowych, rozgałęzionych i usieciowanych, a także przedstawiono krótką charakterystykę przemysłowych metod otrzymywania oligoetero-polioli jako półproduktów do syntezy poliuretanów. Najwięcej uwagi Autor poświęcił anionowej polimeryzacji tlenku propylenu będącej przedmiotem pracy.

W części eksperymentalnej Autor przedstawił badania różnych układów inicjujących zastosowanych do inicjowania procesu polimeryzacji tlenku propylenu. Zgodnie z celem pracy wszystkie procesy polimeryzacji prowadzone były w warunkach łagodnych, w temperaturze 20°C oraz pod normalnym ciśnieniem. W pierwszym etapie celem było określenie przebiegu reakcji polimeryzacji inicjowanej czterema różnymi układami bazującymi na wodorotlenku potasu. Badania prowadzono dla różnych stężeń początkowych inicjatora i monomeru analizując otrzymywane polimery pod kątem ich struktury oraz masy cząsteczkowej, a stąd wnioskując o mechanizmie reakcji inicjowania i wzrostu. W następnych etapach pracy przebadano kolejno innego typu inicjatory, tzn. aktywowane ligandem i nieaktywowane sole mono- i dipotasowe glikolu dipropylenowego, a także serię soli dipotasowych różnych glikoli. Badano wpływ obecności ligandu oraz dodatku wolnego glikolu dipropylenowego na mechanizm otwarcia pierścienia oksiranowego, masy cząsteczkowe oraz dyspersję otrzymanych polimerów. W etapie końcowym ustalono warunki dotyczące układu inicjującego oraz stężenia monomeru, w których powstaje politlenek propylenu o zwiększonej masie cząsteczkowej.

4. Ocena pracy

W części teoretycznej Autor opisuje stan wiedzy dotyczącej polimeryzacji oksiranów, na którym oparł swoje badania opisane w dalszych częściach pracy. Przytacza większość faktów potrzebnych do zrozumienia toku wnioskowania i myśli Autora. Przedstawia anionową, kationową i koordynacyjną polimeryzację oksiranów pomimo, że w swojej pracy wykorzystuje tylko mechanizmy polimeryzacji anionowej. W sposób wyczerpujący opisuje

mechanizmy polimeryzacji tlenku propylenu oraz innych oksiranów prowadzonych w obecności różnych inicjatorów anionowych, zarówno znanych od dawna, jak wodorotlenki i alkoholany metali alkalicznych, jak również tak specyficznych jak alkalidy, czyli sole zbudowane z kationów i anionów metali alkalicznych. Równie wyczerpująco opisuje polimeryzację innego oksiranu, glicydolu, która prowadzi do powstania struktur rozgałęzionych lub gwiaździstych. Pozostała część przeglądu literaturowego zawarta w rozdziałach 4 i 5 odbiega jakościowo od części poprzedniej. Wątpliwości budzi celowość umieszczenie krótkiego, jednostronicowego rozdziału dotyczącego syntezy polieterów usieciowanych do zastosowań w medycynie, w którym w sposób bardzo pobieżny potraktowano omawiane zagadnienia i który zawiera przy tym szereg błędów redakcyjnych. W rozdziale 5 przedstawiono przemysłowe metody otrzymywania polieteroli jako półproduktów do otrzymywania poliuretanów. Prezentowane dane pochodzą głównie z poradników i książek a nie materiałów źródłowych, wydaje się być to jednak akceptowalne ponieważ dotyczy zagadnień znajdujących się poza głównym celem pracy. Opis ten zawiera jednak szereg usterek zarówno natury edycyjnej, błędów w nazewnictwie jak i błędów formalnych, z których główne to błędy w schematach 38 i 39. Używanie określeń anglojęzycznych w przypadku gdy istnieją odpowiednie określenia w języku polskim (str. 46, schemat na stronie 50) jest również nieuzasadnione, a stosowanie żargonu zawierającego zwroty polsko- i anglojęzyczne, w obu przypadkach z błędami tak jak w ostatnim zdaniu na str. 47, niedopuszczalne.

Rozdział dotyczący części doświadczalnej jest bardzo zwarty, ale zawiera wszystkie niezbędne informacje dotyczące przeprowadzonych badań i analiz.

Ostatni rozdział poświęcony jest przedstawieniu i dyskusji wyników otrzymanych przez Doktoranta. Należy podkreślić, że opisane badania były bardzo dobrze zaplanowane. Ilość zmiennych parametrów w każdej kolejnej serii eksperymentów tak dobrana, aby pozwoliło to na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków, będących podstawą do określenia dalszego kierunku badań. W tym kontekście dyskusyjny może być jedynie fakt przeprowadzenia badań procesów polimeryzacji tlenku propylenu, których celem było uzyskanie wysokich mas cząsteczkowych, również w obecności wolnego glikolu, chociaż z wcześniejszych eksperymentów wynikało, że jego dodatek powoduje obniżenie mas cząsteczkowych. Wykorzystywane przez Doktoranta narzędzia, techniki spektroskopii ^{13}C NMR i spektroskopii masowej, zostały również bardzo dobrze wybrane jako metody charakterystyki otrzymywanych produktów reakcji. Autor wykazał się umiejętnością interpretacji obu rodzajów widm. W wyniku szczegółowej analizy widm zaproponował struktury powstałych oligomerów, a stąd wnioskował o mechanizmie inicjowania i

polimeryzacji. Wykazał, że wszystkie badane układy efektywnie inicjują polimeryzację tlenku propylenu w łagodnych warunkach. Zaproponował dwa rodzaje mechanizmów inicjowania, poprzez deprotonację monomeru lub poprzez otwarcie pierścienia monomeru, zachodzące w zależności od rodzaju użytego inicjatora lub obecności ligandu. W efekcie, stosując wybrane przez siebie układy inicjujące, otrzymał polimery, których masy cząsteczkowe przekraczały wartości przedstawiane w literaturze, a przy tym wykazywały niską dyspersyjność.

Podsumowując, należy stwierdzić, że praca wnosi istotny wkład w zrozumienie procesów anionowej polimeryzacji oksiranów, a jej wyniki mogą mieć znaczenie praktyczne w syntezie poliuretanów. Ze względu na złożoność przedstawionej metody syntezy, jej potencjalne wykorzystanie może jednak dotyczyć poliuretanów o specjalnym przeznaczeniu, produkowanych na małą skalę.

Zadaniem recenzenta jest również wskazanie słabych stron pracy. W tym przypadku jest to przede wszystkim redakcja pracy. Autor w sposób nagminny nie używa polskich znaków: ą, ę, ż, popełnia też wiele błędów literowych, co czasami prowadzi do humorystycznych sytuacji, gdy czyta się o straconym a nie strąconym węglanie, trolu zamiast triolu czy nieproponowanym zamiast nieprotonowanym tlenku. Często powtarzającym się błędem jest też pisownia poli(tlenku etylenu) czy poli(tlenku propylenu) z dużej litery w środku zdania. Wykaz ważniejszych błędów zamieszczony jest poniżej.

Spis treści zawiera trzy błędy, w p.1.2 i 1.3 powinno być dipropylenowy oraz tripropylenowego

W streszczeniu, określenie oligoetero-diole dotyczy grupy polimerów a nie tylko produktu polimeryzacji tlenku propylenu. Zamiast tetrowe powinno być tetrole.

Str. 11: do syntezy poliuretanów stosowane są zazwyczaj trzy a nie dwa rodzaje substratów (używane są również związki niskocząsteczkowe, tzw. przedłużacze łańcucha,); wykorzystywane są liniowe i rozgałęzione, a nie gwiazdziste poliole; obok polieteroli stosuje się również inne poliole, nie tylko wspomniane poliestrole lecz także polidienole, zakończone grupami hydroksylowymi polisiloksany, itd .

Str. 13 stosuje się określenie: pierścień monopodstawiony a nie monopodstawnikowy (również str.14); pod schematem 1 brakuje określenia typu otwarcia pierścienia

Str. 18, powinno być 3-butyllooksiranu

Str.19, powinno być fenylovo-glicydylowy; stosuje się określenie: rozrywając liniowe wiązanie eterowe a nie otwierając

Str.20, nie podano na destrukcję pod wpływem jakiego czynnika odporny jest omawiany eter koronowy

Str. 23, na schemacie 18 przedstawiona jest postać liniowa zamiast cykliczna oligomeru

- Str.24, powinno być: heksachloroantymonian
- Str. 27, nieograniczona mieszalność z wodą dotyczy polimerów tlenku etylenu a nie propylenu
- Str. 31, powinno być: kompleks eterowy kwasu heksafluoroantymonowego
- Str. 38, schemat 38 przedstawia syntezę poliuretanu rozgałęzionego a nie liniowego, monomer jest więc oligoetero-triolem a nie diolem jak opisano, błędnie zaznaczony jest mer zarówno w łańcuchu polieteru jak i w łańcuchu poliuretanu
- Str. 39, podpisy pod schematami 39 i 40 są zamienione; struktury łańcuchów poliuretanowych w schemacie 39 są niekompletne, zamiast domena powinno być segment; zamiast określenia wirtualnie mówi się fizycznie usieciowany
- Str.40, do syntezy oligoetero-polioli mogą być stosowane również inne tlenki cykliczne nie tylko oksirany, najbardziej typowym jest THF
- Str. 42, powinno być monooli
- Str. 43, powinno być: dimetylosulfotlenek (podobnie na str. 50), N-metylopirolidon; niejasne jest określenie w nawiasie „gliny”
- Str. 45, powinno być polieter a nie poliester (podobnie na str. 48 i 49)
- Str. 70, na rys. 7 oznaczenia 7 i 8 błędnie dotyczą tego samego atomu węgla
- Str. 76, zamiast schemat 31 i 32 powinno być 63 i 64; zamiast rys.2 i 7 powinno być rys.3 i 8; zamiast rys. 2 powinno być rys. 3.
- Str.89, tabela 11, dla polimeru 8c powinno być dla frakcji 1:70% a dla frakcji 2:30%
- Str.97, dla pozycji lit.63 brak jest danych

Przedstawione liczne niedoskonałości redakcyjne nie utrudniają jednak lektury pracy i nie są przeszkodą w zrozumieniu wywodów Autora. W żadnym razie nie podważają one wartości pracy ani doniosłości osiągniętych wyników.

Moim zdaniem, przedstawiona do recenzji praca mgr. Marcina Szczepańskiego spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym i wnioskuję o dopuszczenie mgr. Marcina Szczepańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Alwini