



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, dnia 20.05.2019 r.

Prof. dr hab. Marian Zaborski

profesor zwyczajny

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Politechnika Łódzka

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr Rafała Januszewskiego pt „ Synteza i właściwości funkcjonalizowanych polimerów butadienowych”

Rozprawa doktorska mgr Rafała Januszewskiego dotyczy funkcjonalizacji polibutadienu modyfikatorami krzemowymi. Celem badań było znalezienie koleracji między strukturą organofunkcyjnych związków krzemoorganicznych a ich reaktywnością w hydrosililowaniu polibutadienu. Zbadano także wpływ sfunkcjonalizowanych polimerów jako reaktywnych dodatków do żywic epoksydowych oraz określono wpływ stopnia funkcjonalizacji na przebieg sieciowania i właściwości otrzymanych elastomerów.

Oceniona praca ma charakter interdyscyplinarny, łączy bowiem syntezę nowych związków krzemoorganicznych zawierających jednostki wodorosililowe $\text{H-Si}\equiv$ oraz dobranie warunków modyfikacji polibutadienem. Zawiera więc elementy z zakresu chemii i technologii chemicznej. Podjęta tematyka jest aktualna oraz trafna, o silnie zarysowanych aspektach aplikacyjnych. Praca została wykonana w zespole prof. dr hab. Bogdana Marcińca.

Doktorant miał zatem możliwość nabycia wiedzy i doświadczeń badawczych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej oraz centrum Zaawansowanych Technologii w grupie o wysokiej, ugruntowanej pozycji krajowej i międzynarodowej. Z lektury pracy doktorskiej wynika, że możliwości te wykorzystał.

Oceniana rozprawa doktorska liczy 218 stron, jej układ jest klasyczny, typowy dla prac z zakresu chemii. Pierwsza część to wprowadzenie, część literaturowa, następne części to cel pracy, część eksperymentalna, wyniki badań i ich omówienie, charakterystyka polimerów i przykładowe widma, podsumowanie wyników i wnioski, literatura, dorobek naukowy, wykaz skrótów, streszczenie. Wykaz skrótów jest niestety nie ułożony alfabetycznie. Propozycja części doświadczalnej i dyskusji wyników do przeglądu literatury jest właściwie zachowana.

Oceniana rozprawa doktorska liczy 218 stron, jej układ jest klasyczny, typowy dla prac z zakresu chemii. Pierwsza część to wprowadzenie, część literaturowa, następne części to cel pracy, część eksperymentalna, wyniki badań i ich omówienie, charakterystyka polimerów i przykładowe widma, podsumowanie wyników i wnioski, literatura, dorobek naukowy, wykaz skrótów, streszczenie. Wykaz skrótów jest niestety nie ułożony alfabetycznie. Propozycja części doświadczalnej i dyskusji wyników do przeglądu literatury jest właściwie zachowana.

Rozprawa jest udokumentowana w postaci 129 rysunków i 31 tabel. Piśmiennictwo cytowane stanowi 258 aktualnych pozycji literaturowych, obejmujących artykuły naukowe i patenty z ostatnich lat. Cytowane są również patenty, co oceniam bardzo pozytywnie. Jest to praca z zakresu chemii o wyjątkowo zaznaczonych aspektach praktycznych. Niestety przy cytowaniu patentów brakuje mi nazwisk ich autorów, tak jak to jest w przypadku cytowanych pracach naukowych.

W części literaturowej mgr Rafał Januszewski bardzo starannie i wyczerpująco przedstawił zagadnienia modyfikacji polibutadienów. Omówił syntezy sfunkcjonalizowania metodą polimeryzacji anionowej, modyfikację wiązań $>C=C<$ na drodze reakcji stechiometrycznych oraz na drodze reakcji katalizowanych kompleksami metali bloku d.

Gdziekolwiek brakuje mi odnośników do literatury (np. str. 15, dane Takenaki, str. 17, dane Ciolino, brak odnośników ze str. 16). Są to mało istotne uwagi. Nie wpływa to na moją ocenę części literaturowej. Jest ona przedstawiona kompetentnie, z właściwie dobraną i aktualną literaturą przedmiotu. Z przeglądu literatury wynika jasno sformułowany cel pracy.

Bardzo dobrze został wybrany polibutadien jako polimer wytypowany do modyfikacji. Jest to polimer odczynnikowy, o ściśle zdefiniowanej strukturze, w większości zawierający grupy struktury 1,2, czyli winylowe (89,1%), pozostałe struktury 1,4 – cis i 1,4 – trans. Masa cząsteczkowa liczbowo średnia wynosiła 4331 g/mol, zaś stopień dyspersji 1,48. Jest on w

zasadzie oligomerem, co ułatwia analizy spektroskopowe, gdyż polimer ma mniejszą lepkość, a jednocześnie zawiera ok. 120 merów, czyli masa cząsteczkowa nie wpływa na kinetykę i przebieg reakcji. Wnioski mogą być bez problemu przeniesione na polibutadieny komercyjne, wysokotonażowe. Ponadto próbki polimerów komercyjnych mogą mieć niestety zróżnicowaną nieco strukturę, co utrudniałoby precyzyjne badania reakcji chemicznych.

Doktorant opracował metody syntezy niesymetrycznie podstawionych disiloksanów. Udowodnił, że zastosowany katalizator, dwurdzeniowy kompleks sodu umożliwia otrzymywanie produktów hydrosilowania olefin i winylosilanów z 1,1,3,3-tetrametylosiloksanu z dużą selektywnością, wyższą niż przy użyciu powszechnie stosowanych katalizatorów. W oparciu o opracowane, udoskonalone procedury syntezy mgr Rafał Januszewski otrzymał szereg znanych oraz 15 nowych silanów i siloksanów. Interesujący jest wniosek Doktoranta, że na podstawie badań hydrosilowania 1-oktenu i polibutadienu trietoksysilanem można stwierdzić, że sililofunkcjonalizacja 1-oktenu zachodzi szybciej niż w polibutadienie. Jest to cenne stwierdzenie, dobrze udokumentowane i uzasadnione. Po uogólnionym stwierdzeniu Flory'ego przyjmowało się, że reaktywność grup funkcyjnych w związkach małowcząsteczkowych jest taka sama jak w polimerach. Być może jeżeli, reakcje zachodzą bez udziału katalizatorów, to stwierdzenie Flory'ego jest słuszne. Natomiast jeżeli mogą być różne interakcje katalizatora z grupami funkcyjnymi polibutadienu, to nienasycona substancja małowcząsteczkowa może zachowywać się inaczej. Być może także pewną rolę mogą odegrać procesy dyfuzji pomimo, że reakcję przeprowadzono w rozpuszczalnikach.

Okazało się, że przebieg reakcji funkcyjnalizacji polibutadienu triorganosilanami, zależą od rodzaju podstawników. Podstawniki powodujące znaczną zawadę steryczną prowadzą do utworzenia produktów dehydrogenującego sililowania. Pochodne dimetylosililowe o wzorze HSiMe_2R kierują reakcje w stronę produktów nasyconych. Oczywiście podstawnik R wpływa na reaktywność związków, maleje ona wraz ze wzrostem ilości grup metylowych, niezależnie od zastosowanego katalizatora.

Natomiast reaktywność dimetyloorganosilanów maleje wraz ze wzrostem rzędowości atomu węgla połączonego z atomem krzemu, maleje również wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego. Podstawnik fenyłowy aktywuje silan bardziej niż grupa cykloheksylowa.

Analogicznie reaktywność związków użytych do hydrosilowania maleje wraz ze wzrostem liczby atomów fluoru w grupie funkcyjnej. Obecność grup o budowie cyklicznej

zmniejsza ich reaktywność w stosunku z analogami o strukturze liniowej. Aktywność badanych związków zawierających grupy aminowe zależy od ich zasadowości. Silany okazały się bardziej reaktywne niż ich odpowiedniki disiloksanowe.

Ewidentnym elementem nowości naukowej jest wykorzystanie przez Autora po raz pierwszy procesu hydrosililowania polibutadienu w jednoetapowej syntezie pochodnych wielofunkcjonalizowanych.

Mgr Rafał Januszewski otrzymał 38 funkcjonalizowanych polibutadienów o różnym stopniu funkcjonalizacji.

Funkcjonalizowane polibutadieny zostały zastosowane jako materiały powłokowe. Uzyskano materiały o właściwościach prawie superhydrofobowych (kąty zwilżania wodą są rzędu 100°). Niektóre powłoki butadienowo-silanolowe mają moduł Younga rzędu kilku GPa.

Autor uważa słusznie, że tak duży moduł może być skutkiem usieciowania i to znacznego. Można było oznaczyć stopień usieciowania, na przykład metodą pęcznienia równowagowego w aktywnym rozpuszczalniku. Gęstość usieciowania jest wprost proporcjonalna do modułu elastyczności.

Polibutadieny zostały zastosowane jako reaktywne modyfikatory żywic epoksydowych. Polibutadieny zawierające grupy oksiranowe otrzymuje się przez utlenienie wiązań nienasyconych w łańcuchu głównym zazwyczaj nadkwasami, nadbenzoesowym lub nadoctowym. W ocenianej pracy podjęto też skutecznie modyfikację polibutadienu epoksyfunkcyjnym silanem oraz siloksanem zawierających boczne grupy glicydylowe. Funkcjonalizowane polibutadieny nie wpływają na proces utwardzania ani właściwości termiczne. Zmniejsza się temperatura zeszklenia kompozytów, gdyż polibutadien działa plastyfikująco. Nie znalazłem informacji w pracy na temat metody wyznaczenia T_g . Polibutadien zmniejsza sztywność i twardość kompozytów epoksydowych, co jest korzystnym wynikiem z punktu widzenia aplikacyjnego.

Polibutadieny były usieciowane addycyjnie związkami ksenowymi. Zastosowane zostały polisiloksany zawierające na końcach łańcucha grupy $\text{HSi}\equiv$.

Nie używałbym określenia „crosslinkery” w języku polskim opisowo należałoby powiedzieć „substancje sieciujące” lub „czynniki sieciujące”. To ostatnie określenie pojawia się w omówieniu wyników pracy.

Związki cykliczne zwiększają bardziej twardość, moduł sprężystości oraz stabilność termiczną bardziej niż użyte do sieciowania polidimetylosiloksany.

Generalnie praca napisana poprawnym językiem i poprawnie pod względem stylistycznym. Przejrzyście przedstawione są poszczególne jej elementy, co niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią rozprawy. Zauważyłem może tylko jedną literówkę, zaś w sumie nieistotne uwagi zamieściłem w różnych elementach oceny.

Złożoność problemów w ramach realizowanej rozprawy wymagała od Pana mgr Rafała Januszewskiego zdobycia dużej wiedzy teoretycznej oraz odpowiedniego bardzo dużego zaangażowania przy przeprowadzeniu zróżnicowanych syntez. Analizy spektroskopowe FTIR i NMR (widma ^1H , ^{13}C NMR oraz HSQC NMR) w mojej ocenie są prawidłowo zinterpretowane. Analizy te potwierdziły złożoną strukturę otrzymanych produktów syntez.

Przedstawiona do oceny rozprawa zawiera niekwestionowane elementy nowości naukowej i aplikacyjnej. Doktorant jest współautorem 4 publikacji z listy filadelfijskiej, stanowiących treść rozprawy. Wyniki prezentowane też były na 9 konferencjach. Całkowity dorobek obejmuje zaś 13 publikacji z listy IRC. Sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich analiza, świadczą o dużej dojrzałości naukowo-badawczej mgr Rafała Januszewskiego i są dowodem wysokiego poziomu przygotowania do samodzielnego prowadzenia badań naukowych, czy rozwiązywania problemów praktycznych.

Ze względu na dużą wartość naukową i aplikacyjną pracy zebrany materiał eksperymentalny i ich prawidłowy opis i interpretację uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Rafała Januszewskiego spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowy oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r.) i wnioskuję o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie zwracam się z prośbą o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana Rafała Januszewskiego, jeżeli spełnione są regulaminowe warunki wyróżnień na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Praca zawiera liczne elementy nowości naukowej oraz rozwiązania o znaczeniu praktycznym. Świadczy o tym chociażby dorobek naukowy. Na szczególną uwagę zasługuje współautorstwo w 13 artykułach naukowych. W ramach pracy opracowano wiele syntez nowych materiałów, a wyniki pomiarów są zinterpretowane właściwie.

M. Zebowski