

Prof. dr hab. inż. Marek Cypryk

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Myong Joon Oh

zatytułowanej

„Development of novel silicon-based coupling agents as silica filler dispersants for „green” tire compounds”

Opony samochodowe zawierające krzemionkę, zwane często oponami ekologicznymi („zielonymi”), wprowadzono do produkcji w latach 90-tych XX w. W tej technologii z powodzeniem zastosowano krzemionkę jako skuteczny wypełniacz wzmacniający w oponach samochodów osobowych. Od tego czasu „zielone” opony ugruntowały swoją pozycję na rynku motoryzacyjnym, a przewiduje się, że w przyszłości ich produkcja będzie jeszcze rosła. „Zielone” opony zapewniają oszczędniejsze zużycie paliwa i większe bezpieczeństwo na drodze niż opony konwencjonalne, zawierające wyłącznie sadzę jako wypełniacz. Niemniej jednak ze względu na dużą różnicę w polarności gumy i krzemionki, uzyskanie jednorodnej mieszaniny tych materiałów jest trudne. W przemyśle problem ten rozwiązuje się poprzez chemiczną modyfikację powierzchni krzemionki silanowymi środkami sprzęgającymi (SCA), które zwiększają oddziaływanie wypełniacza z gumą poprzez tworzenie pomiędzy nimi stabilnych wiązań kowalencyjnych. Jednak obecnie stosowane środki, jak zawierający siarkę bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT) posiadają wady, które ograniczają osiągnięcie odpowiednio wysokiej zawartości krzemionki, co utrudnia dalszą poprawę parametrów pracy „zielonych” opon. Istotne jest więc kontynuowanie badań w celu opracowania metod pozwalających na zwiększenie zawartości krzemionki w mieszankach gumowych.

Głównym celem projektu, który mgr Myong Joon Oh postanowił realizować pod kierunkiem promotora pracy, prof. Ireneusza Kownackiego i promotora pomocniczego dr Rafała Januszewskiego na Wydziale Chemii UAM było opracowanie w sposób ekologiczny i ekonomiczny nowych środków sprzęgających, które pozwoliłyby na poprawę ogólnych parametrów użytkowych opon „zielonych”. W tym celu Doktorant zaprojektował i zsyntetyzował grupę nowych związków krzemoorganicznych. Badane związki te można podzielić na dwie grupy: N-funkcjonalizowane pochodne trójalkoksysilanów i S-funkcjonalizowane pochodne silatranów. Związki sprzęgające zawierające azot (N-SCA) były wyposażone w boczne ramiona allilowe jako grupy reaktywne w stosunku do rodników siarkowych w czasie wulkanizacji. Centra aminowe i amidowe miały zwiększać oddziaływania międzycząsteczkowe i prowadzić do wzmocnienia mechanicznego materiałów kompozytowych. Z kolei pochodne silatranu zawierały ugrupowania będące donorami rodników siarki zdolnych do łączenia się z wiązaniami olefinowymi. Pochodne silatranu stanowią nową klasę dyspergatorów krzemionki wybraną ze względu na ich unikalny mechanizm silanizacji. Ponadto silatranu nie wydzielają żadnych lotnych związków w kondensacji z podłożem, dzięki czemu są znacznie bezpieczniejsze i bardziej ekologiczne niż

tradycyjne alkoksylanowe środki sprzęgające. Wszystkie związki otrzymano w drodze prostych przemian katalitycznych lub stechiometrycznych, stosując wyłącznie powszechnie dostępne i tanie chemikalia. W kolejnym etapie otrzymane związki zastosowano jako dyspergatory krzemionki w przygotowaniu materiałów na bieżniki opon. Kluczowe właściwości otrzymanych mieszanek gumowych porównano z próbkami referencyjnymi opartymi na TESPT lub na innych dostępnych na rynku silanowych środkach sprzęgających. Innym ważnym celem było określenie opłacalności i trwałości tych środków sprzęgających, aby zmaksymalizować ich potencjał komercjalizacji.

Ogólnie rzecz biorąc, praca eksperymentalna w ramach niniejszych badań składa się z dwóch głównych części: syntetycznej i aplikacyjnej, czyli wytwarzania mieszanek gumy. Wszystkie ścieżki syntezy zoptymalizowano pod kątem maksymalnej efektywności energetycznej i ekonomicznej. Jednakże żaden ze środków sprzęgających opracowanych w tej pracy nie zapewniał lepszych oporów toczenia niż dostępne na rynku silany kauczukowe. Z drugiej strony wszechstronne techniki analizy gumy pozwoliły na dogłębne zbadanie sieci wypełniacz-wypełniacz i interakcji wypełniacz-kauczuk w każdej przygotowanej mieszance gumy. W rezultacie możliwe było zaproponowanie zależności pomiędzy strukturą badanych środków sprzęgających a właściwościami przygotowanych próbek elastomeru. Na podstawie zebranych danych można wyciągnąć następujące wnioski. Przede wszystkim konstrukcja molekularna pochodnych trialkoksylanu zawierających azot powinna zostać poddana zasadniczym modyfikacjom, aby spełnić standardy technologii „zielonych” opon. Podstawione grupami allilowymi centra trzeciorzędowej aminy, karbaminianu i mocznika nie były tak wydajnymi ugrupowaniami reaktywnymi w kauczuku, jak mostek polisiarczkowy w cząsteczce TESPT. Po drugie, stwierdzono, że pochodne silatranu z grupą S-funkcjonalizowaną są rzeczywiście obiecującymi środkami sprzęgającymi przyszłej generacji do elastomerów gumowych wypełnionych krzemionką, pod warunkiem, że proces mieszania gumy zostanie odpowiednio zoptymalizowany. Ponadto praca ta z pewnością dostarczy cennych informacji osobom poszukującym najnowocześniejszych układów środków sprzęgających, a także podstawowej wiedzy na temat mieszanek gumowych.

Recenzowana praca składa się z 5 głównych rozdziałów, uzupełniony przez Podsumowanie wyników (rozd. 6) i Appendix zawierający zestaw widm NMR i spektrometrii mas (rozd. 7). Rozprawę zamyka przedstawienie dorobku naukowego Doktoranta. Każdy z pięciu głównych rozdziałów zawiera osobny spis literatury, co jest rozwiązaniem nietypowym, wygodnym dla czytelnika, aczkolwiek powodującym, że te same prace cytowane kilkakrotnie w różnych rozdziałach muszą być też wymieniane kilka razy w odpowiednich spisach literatury.

Rozdział 1 stanowi pięciostronicowy wstęp, w którym Autor definiuje cele i założenia pracy.

Rozdział 2 zatytułowany „Basic knowledge on ‘green’ tire compounding” (50 stron) zawiera kompetentny i przejrzysty opis struktury opon do samochodów osobowych, ich charakterystyki i własności eksploatacyjnych a także metod ich pomiaru; omówienie składników (komponentów) bieżnika opony a na końcu przedstawienie koncepcji ekologicznych („zielonych”, „green”) opon. Rozwój produkcji opon samochodowych wypełnionych krzemionką i charakteryzujących się niskim oporem toczenia nie byłby możliwy bez silanowych środków sprzęgających. Do dziś SCA są kluczowymi komponentami w technologii opon, ponieważ są one skuteczne w tworzeniu kowalencyjnego

połączenia między nieorganicznymi wypełniaczami a łańcuchami polimerowymi i są stosunkowo łatwe w użyciu.

Rozdział trzeci liczy 21 stron i dotyczy silanowych środków sprzęgających zawierających azot w grupie funkcyjnej. Autor opisuje tu metody syntezy tych związków i wpływ ich struktury na własności kompozytów krzemionka/SSBR/BR. SSBR oznacza tu kauczuk styrenowo-butadienowy z polimeryzacji w roztworze.

Otrzymane N-SCA zawierają w swojej strukturze m.in. trzeciorzędowe centra aminowe (N1, N2), grupę karbaminianową (N3) czy mocznikową (N4). Dodatkowo N1, N3 i N4 wyposażono w boczne ramiona allilowe w celu zwiększenia efektu hydrofobizacji cząstek krzemionki oraz uzyskania równowagi pomiędzy tworzącymi się sieciami wypełniacz-wypełniacz i wypełniacz-kauczuk. Z drugiej strony N2 składa się z glicydyłowych ramion bocznych, które jeszcze bardziej przyczyniają się do interakcji wypełniacz-wypełniacz. Przygotowano mieszanki krzemionka/SSBR/BR i kolejne wulkanizaty, a następnie dokładnie je zbadano, w tym za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej i próby rozciągania. Kompozyt na bazie N1 (V/N1) charakteryzował się wyjątkowo dużą wytrzymałością na rozciąganie, odpornością na ścieranie oraz przyczepnością w warunkach zimowych, której towarzyszyła miękka histereza. Dlatego N1 może znaleźć potencjalne zastosowanie w przygotowaniu materiałów na bieżniki opon zimowych. Jednakże wyniki pomiarów wyraźnie wskazują, że badane środki sprzęgające znacząco wzmacniały strukturę sieci krzemionkowej kosztem interakcji wypełniacz-kauczuk. W rezultacie predyktor oporu toczenia wszystkich mieszanek gumowych na bazie N1–N4 drastycznie się pogorszył w odniesieniu do TESPT. Dlatego te pochodne nie mają zastosowania w „ekologicznych” mieszankach opon. Najprawdopodobniej ramiona allilowe były zbyt krótkie, aby skutecznie reagować z aktywnymi środkami siarkującymi na etapie wulkanizacji. Możliwym rozwiązaniem tego problemu byłoby zastąpienie allilowych ramion bocznych dłuższymi wielonienasyconymi ugrupowaniami węglowodorowymi, które lepiej imitują łańcuch makrocząstek kauczuku.

W rozdziale 4 (22 strony) Doktorant opisuje metodę syntezy silatranów w procesie organokatalizy w łagodnych warunkach. Organokatalityczne podejście do tworzenia klatek silatranowych umożliwiło zaprojektowanie bezrozpuszczalnikowego i skutecznego protokołu wytwarzania różnych organosilatranów. Doktorant odkrył, że pochodne amidynowe i guanidynowe skutecznie katalizują transestryfikację trialkoksysilanów z trialkoholaminą do organosilatranów, a ich aktywność katalityczna jest powiązana z wartościami pK_{BH^+} . Badania NMR reakcji równomolowych DBU i TBD z wybranymi substratami pozwoliły na zaproponowanie wiarygodnego schematu procesu transestryfikacji i tworzenia klatek silatranowych. Opisany protokół jest zgodny z zasadami zielonej chemii i okazał się bardzo uniwersalny, zarówno w przypadku stosowanych pochodnych trietanolaminy, jak i prekursorów krzemu. Stosunkowo prosty i tani organokatalizator umożliwił syntezę 19 interesujących przykładów z bardzo dobrymi wydajnościami, co ma wpływ na duży potencjał zastosowań przemysłowych opisanego sposobu syntezy.

Rozdział 5 zatytułowany „Development of Silatrane Coupling Agents for “green” tire compounding. Comprehensive comparison of commercial silane coupling agents with their silatrane counterparts in silica-filled rubber composites” (20 stron) przedstawia, jak można się domyślić, syntezę i zastosowanie S-funkcjonalizowanych pochodnych 3,7,10-trimetylosilatranu jako środków sprzęgających przeznaczonych do wytwarzania elastomerów

SiO₂/SSBR. Ponieważ niezmodyfikowana klatka silatranylowa wykazuje bardzo słabą rozpuszczalność, próby syntezy na jej podstawie środków sprzęgających nie udały się. Doktorant zatem opracował procedurę C-metylacji pochodnych silatranu, wykazujących dobrą rozpuszczalność nawet w rozpuszczalnikach niepolarnych. Ostatecznie udało się uzyskać związki o symbolach Sil69, Sil266 i SilNXT będące odpowiednikami 3,7,10-trimetylosilatranowymi dostępnymi na rynku związków Si 69®, Si 266® i NXT™. Doktorant odkrył, że mieszanki gumowe na bazie silatranu wykazują słabsze oddziaływanie wypełniacza z gumą, a także znacznie krótszy czas przypalania niż próbki referencyjne zawierające dostępne na rynku silany (Si 69®, Si 266® i NXT™). Pomimo nie w pełni zoptymalizowanej procedury mieszania, elastomer zawierający SilNXT charakteryzował się porównywalnymi osiągnięciami opony jak komercyjny analog NXT™. Taki wynik może być wystarczająco atrakcyjny dla przemysłu oponiarskiego, biorąc pod uwagę, że jednocześnie emisja lotnych związków organicznych z procesu silanizacji została praktycznie zmniejszona do zera.

Warto dodać, że silatrany zyskują coraz większą uwagę jako nowa klasa modyfikatorów powierzchni i promotorów przyczepności, przewyższająca konwencjonalne SCA pod względem jakości osadzonej warstwy. Silatrany mają tendencję do tworzenia większej liczby trójfunkcyjnych wiązań siloksanowych z podłożem niż ich odpowiedniki trialkoksy-silanowe. W konsekwencji powierzchnie pokryte silatranem są odporne chemicznie i elektrochemicznie w szerszym zakresie pH (2–11).

Uwagi szczegółowe.

Praca mgr Myong Joon Oh jest obszerna, obejmuje ponad 130 stron tekstu (nie licząc załączników) oraz bogatą bibliografię. Część wstępna zawierająca przegląd literatury opracowana jest kompetentnie i klarownie, także prezentacja i interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń.

Trzeba jeszcze raz podkreślić, że synteza składników i badanie własności mieszanek gumy jest problemem niezwykle złożonym i multidyscyplinarnym, gdzie wymagana jest szeroka wiedza z dziedziny syntezy chemicznej, chemii polimerów i fizykochemii. Nie jestem specjalistą w dziedzinie technologii gumy, ale wydaje mi się, że metodyka pomiarowa zastosowana w pracy do charakteryzacji otrzymanych mieszanek gumowych jest poprawna. Podejmując się tego tematu Autor wykonał imponującą pracę i wykazał się biegłością w szerokim zakresie technik syntetycznych i pomiarowych.

Oceniając formę przedstawionej rozprawy mogę jednoznacznie stwierdzić, że praca doktorska mgr Myong Joon Oh jest napisana przejrzysto, jasnym, przystępnym językiem. Szata graficzna pracy opracowana jest bardzo starannie. Korekta również została wykonana wnikliwie. W całym tekście dostrzegłem tylko nieliczne błędy i niedociągnięcia, które z obowiązku recenzenta muszę tu wymienić.

1) Przydałby się wydzielony spis i objaśnienie użytych skrótów; dobra praktyka nakazuje podawać objaśnienia skrótów w tekście w miejscu ich pierwszego użycia, tymczasem niektóre skróty zostały użyte w tekście bez ich rozwinięcia, np. SSBR/BR na str. 13, który został objaśniony dopiero w tabeli 2.1 na str. 30, czy skrót VOC na str. 51 (objaśniony na następnej stronie)

2) Na str. 32 naukowiec rosyjski Lebediev, który opisał polibutadien, został błędnie nazwany „Soviet scientist”; w 1910 r. Związek Radziecki jeszcze nie istniał

3) Na str. 36 u dołu znajdujemy powtórzone zdanie „All reinforcing fillers are essentially nano-sized”

4) Tabela 2.3 na str. 37 jest dla mnie nieczytelna; nie widzę żadnych reguł logicznych które wiązałyby ze sobą wiersze albo kolumny: jakie są relacje między pozycjami w rzędach i w kolumnach? Np. carbon black występuje zarówno w rzędzie definiowanym jako „1D” jak i „3D”; jaki związek z jednowymiarowymi wypełniaczami ma wytrącana krzemionka?

5) Na str. 12, 13 i 47 jest wspomniany TESPT ale bez odniesienia do wzoru chemicznego, który jest podany dopiero na str. 49 (Fig. 2.22)

6) Str. 51, w Fig. 2.24 jest „hydrophobation” powinno być „hydrophobization”

7) Str. 68, dolny akapit: Autor wymienia serię otrzymanych N-SCA ale nie podaje odniesienia do wzorów strukturalnych, które są pokazane w Fig. 1.1 i 3.1; takie odniesienie poprawiłoby czytelność pracy

8) Str. 75, Fig. 3.1: z podpisu pod rysunkiem wynika, że użytym katalizatorem był kompleks Karstedta, podczas gdy z tekstu wynika, że był to tlenek platyny(IV); jak było naprawdę?

Powyższe uwagi są mało istotne i mają marginalny wpływ na ocenę merytoryczną pracy, którą oceniam wysoko. Dorobek naukowy Doktoranta składa się z 5 publikacji w czasopismach międzynarodowym o wysokim IF, 1 zgłoszenie patentowe oraz 14 wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych, jest więc dobry, chociaż jak zauważyłem, publikacje nie w pełni dotyczą tematu rozprawy.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr Myong Joon Oh wykonał bardzo obszerne badania w celu rozszerzenia wiedzy o nowych silanowych dodatkach sprzęgających do opon. Koncepcja pracy jest dojrzała i przemyślana. Doktorant wykazał dużą biegłość w posługiwaniu się zaawansowanymi technikami pomiarowymi. Dyskusja wyników i wnioski nie budzą zastrzeżeń. Na uznanie zasługuje także wielka staranność widoczna w edycyjnym przygotowaniu rozprawy. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Łódź, 10.01.2024