



UNI WRSYTET
O P O L S K I

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów
e-mail: krystyna.czaja@uni.opole.pl

Opole, maj 2019 r.

OPINIA

o rozprawie doktorskiej mgr. Rafała JANUSZEWSKIEGO

Przedłożona mi do recenzji praca mgr. Rafała Januszewskiego zatytułowana „*Synteza i właściwości nowych funkcjonalizowanych polimerów butadienowych*” została zrealizowana pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca i przedłożona Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych. Tematyka badawcza niniejszej rozprawy doktorskiej mieści się we współczesnym nurcie badawczym związanym z poszukiwaniem nowych materiałów polimerowych charakteryzujących się zespołem interesujących właściwości oraz potencjalnym znaczeniem aplikacyjnym. W tym zakresie obserwuje się ostatnio dwa główne kierunki badawcze, a mianowicie opracowanie syntezy polimerów o nieznanym dotąd strukturze i właściwościach oraz funkcjonalizację dostępnych, komercyjnie i stosunkowo tanich polimerów w wyniku modyfikacji nadającej im nowe i pożądane właściwości. Opiniowana praca wyraźnie wpisuje się w ten ostatni kierunek badań.

Przedmiotem zainteresowania Doktoranta były wielostronne procesy funkcjonalizacji polibutadienu w reakcji jego hydrosililowania z udziałem różnorodnych, dostępnych komercyjnie oraz otrzymanych w ramach pracy, nowych reagentów krzemowych oraz ocena zdolności aplikacyjnych wybranych z nich do wytwarzania materiałów powłokowych. Otrzymywane produkty Doktorant poddawał charakterystyce fizykochemicznej dla określenia korelacji między rodzajem i udziałem podstawników funkcyjnych obecnych w związku krzemoorganicznym a ich reaktywnością w reakcji hydrosililowania polibutadienu.

Scharakteryzowany dotąd ogólnie zakres ocenianej pracy wskazuje, iż obok wyraźnego charakteru badań podstawowych zawiera ona także wyraźny aspekt aplikacyjny. Należy bowiem zauważyć, że tematyka badań wynikała z zainteresowania firmy Synthos S.A., której Doktorant był stypendystą w ramach programu *Synthos Generation*, a jego praca była realizowana w ramach wspólnego projektu badawczo-wdrożeniowego pt. „*Opracowanie i wdrożenie do produkcji związków krzemoorganicznych do funkcjonalizacji kauczuków syntetycznych*” finansowanego w programie INNOTECH i ścieżce In-Tech przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Ponadto oceniana praca była częściowo finansowana w ramach

kierowanego przez Doktoranta projektu badawczego pt. „*Synteza multifunkcyjnych polimerów butadienowych*” zakwalifikowanego przez Narodowe Centrum Nauki w konkursie PRELUDIUM 12.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska jest dość obszerna, liczy w sumie 217 i jest napisana w tradycyjnym schemacie. Po krótkim *Wprowadzeniu* do tematyki pracy, następuje *Część literaturowa* (35 stron) a po niej scharakteryzowany jest *Cel pracy*. Kolejny rozdział to gruntowna (45 stron) *Część eksperymentalna* oraz zasadniczy rozdział dysertacji obejmujący *Wyniki badań i ich omówienie* (66 stron). Dalej zamieszczona jest *Charakterystyka polimerów i przykładowe widma* a następnie *Podsumowanie wyników i wnioski*, po czym następuje wykaz cytowanej w pracy literatury obejmujący w sumie 258 pozycji, z czego prawie 40 pozycji to patenty, co jest raczej rzadkie w pracach doktorskich. Całość uzupełniają: wykaz dorobku oraz skrótów i oznaczeń stosowanych w ocenianej pracy oraz streszczenie dysertacji w języku polskim oraz w języku angielskim.

Część literaturowa obejmuje opis stanu wiedzy dotyczącej otrzymywania funkcjonalizowanych polibutadienów. Początkowo Autor wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z otrzymywaniem modyfikowanych polibutadienów z wykorzystaniem różnych procedur ich syntezy, a następnie omawia szereg metod katalitycznej modyfikacji dostępnych polimerów butadienowych. Należy podkreślić, że zamieszczony przegląd literaturowy jest przedstawiony w sposób rzetelny i oparty o analizę 188 pozycji literaturowych, w znacznym stopniu opublikowanych w obecnym wieku. Niestety, Doktorant nie ustrzegł się w tym miejscu błędów edytorskich. W większości cytowanych prac wykazani są ich wszyscy autorzy, ale zdarzają się pozycje z podaniem tylko pierwszego autora z pominięciem wykazu pozostałych (np. poz. 4, 147), czy z podaniem najpierw inicjałów imion (poz. 11, 162), gdy w zdecydowanej większości zapis jest odwrotny. Tytuły czasopism podawane są także w różny sposób z zastosowaniem pełnych ich nazw lub skrótów (np. poz. 5 i 6, 51 i 57, 79 i 80), a skróty z kropkami lub bez nich (np. poz. 23 i 24). Stwierdzone usterki nie mają oczywiście wpływu na moją ocenę części literaturowej dysertacji, która dobrze wprowadza czytelnika do tematyki pracy oraz świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Autora do realizacji zamierzonych badań naukowych, jak również o aktualności podjętej przez niego tematyki badawczej.

Na tle informacji zawartych w *Części literaturowej* Doktorant uzasadnia dokonany przez siebie wybór reakcji katalitycznego hydrosililowania polibutadienu jako sposobu wbudowania grup krzemooorganicznych do makrocząsteczek tego polimeru. Jako cel badań w tym zakresie formułuje określenie korelacji pomiędzy strukturą związku krzemowego a jego reaktywnością w wymienionej reakcji. Ponadto zamierzeniem Autora jest ocena wybranych możliwości aplikacyjnych otrzymanych sfunkcjonalizowanych polibutadienów.

W następującej potem *Części eksperymentalnej* Autor zestawia stosowane w pracy substancje i podaje sposoby przygotowania odczynników oraz charakteryzuje wykorzystane metody analityczne służące śledzeniu biegu reakcji i potwierdzeniu struktury otrzymanych

produktów. Dalej przytacza szczegółowe opisy wykonanych reakcji hydrosililowania oraz sieciowania polibutadienu (brak tu opisu procedury sieciowania żywicy epoksydowej, która jest zamieszczona dopiero w rozdz. 5.11.2.2), a także opisuje procedury syntezy katalizatorów oraz różnych związków organicznych, a szczególnie krzemoorganicznych, wraz z optymalizacją wybranych reakcji i dowodami analitycznymi struktury otrzymanych produktów. Należy zauważyć, że Autor otrzymał w ramach pracy szereg znanych dotąd związków krzemoorganicznych o zaplanowanej strukturze stosując opracowane wcześniej, ale udoskonalone, procedury syntezy a, co ważne, zsyntezował też 15 nowych pochodnych krzemowych, w tym pięć silanów i 10 siloksanów. Związki te były przez Doktoranta następnie stosowane w zasadniczych badaniach modyfikacji polibutadienu.

Główną część pracy stanowi najobszerniejszy rozdział zatytułowany *Wyniki badań i ich omówienie*. Podstawowe badania procesu funkcjonalizacji polibutadienu Autor poprzedził oceną modelowej reakcji katalizacyjnego hydrosililowania 1-oktenu trietoksylsilanem. W wyniku stwierdził, co było do przewidzenia, oraz wyjaśnił wyższą efektywność tej reakcji w porównaniu z odpowiednim procesem hydrosililowania polibutadienu. Dalszy etap pracy obejmował badania procesu funkcjonalizacji polibutadienu z użyciem szerokiego wachlarza modyfikatorów krzemowych obejmujących całą gamę różnorodnych strukturalnie związków krzemoorganicznych z grupy silanów, sililoamin i siloksanów. Ponadto różniły się one rodzajem i liczbą podstawników przy atomie krzemu zawierających dodatkowo rozmaite grupy funkcyjne (np. fluoroalkilowe, aminowe, cykliczne, aromatyczne), przyłączone do nich bezpośrednio lub z udziałem rozmaitych łączników, co w sumie determinowało ich właściwości steryczne i elektronowe. W badaniach tych Doktorant ocenił wpływ różnych elementów struktury krzemowych modyfikatorów na ich reaktywność i selektywność oraz wydajność badanej reakcji hydrosililowania polibutadienu oraz określił i wyjaśnił stwierdzone zależności.

Kolejnym i interesującym etapem pracy Doktoranta była synteza polibutadienów zawierających dwie różne grupy funkcyjne, w wyniku równoczesnego użycia w reakcji hydrosililowania tego dienu, dwóch odmiennych modyfikatorów krzemowych. Z uznaniem stwierdzam, że dobór modyfikatorów do tych badań nie był przypadkowy wobec, podanego na s. 119, uzasadnienia Autora dotyczącego znaczenia różnych grup funkcyjnych obecnych w makrocząsteczkach polimeru oraz ich roli na etapie dalszych modyfikacji (np. otwarcia pierścienia oksiranowego czy sieciowania aminami). Efektem tego etapu badań, niezależnie od oceny przebiegu i efektów przeprowadzonych reakcji było otrzymanie, po raz pierwszy, 38 polibutadienów różniących się rodzajem i stopniem funkcjonalizacji.

W scharakteryzowanych wyżej badaniach Doktorant stosował różne warunki reakcji (głównie stosunek molowy reagentów) oraz rozmaite kompleksy metali oceniając ich aktywność katalizacyjną na podstawie analizy konwersji pasma SiH w funkcji czasu, w oparciu o prowadzoną *in situ* analizę FT-IR. Uzyskiwane wyniki były zwykle dyskutowane i wyjaśniane

na bazie obserwowanych zmian w widmach FT-IR oraz analizy NMR otrzymanych produktów a także dyskutowane na tle danych literaturowych.

W końcowym etapie pracy Doktorant przedstawił przykłady możliwych kierunków aplikacji funkcjonalizowanych polibutadienów wraz z oceną właściwości powierzchniowych oraz mechanicznych (twardość i elastyczność) w powiązaniu ze stabilnością termiczną szeregu otrzymanych materiałów powłokowych. I tak, polibutadieny zawierające zdolne do hydrolizy grupy trietosylilowe, ocenił jako potencjalne surowce do wytwarzania powłok w procesie kondensacji z grupami hydroksylowymi podłoża. Z kolei, polibutadieny z boczną grupą glicydylową, Doktorant przetestował jako dodatki modyfikujące w procesie sieciowania aminą wybranej żywicy epoksydowej. Natomiast dwufunkcyjne związki krzemooorganiczne o różnej budowie przestrzennej (oktasilseskwioksan, cyklotetrasiloksanu i polisiloksany), w procesie sieciowania niemodyfikowanego polibutadienu. W badaniach tych wykazał zalety użycia testowanych dodatków krzemowych w poprawie wybranych właściwości wytworzonych materiałów powłokowych.

Przyznam, że śledzenie, zrozumienie i ocenę tego ciekawego rozdziału dysertacji (5.11), choć przez Doktoranta uznanego jedynie za uzupełnienie, utrudniały liczne symbole próbek użyte na rysunkach i w tabelach wymagające ciągłego wertowania pracy przez czytającego dla rozszyfrowania rodzaju charakteryzowanego reagenta.

W podsumowaniu (rozd. 7) Autor przytacza zbiór wniosków końcowych, z których jasno wynika, że postawiony cel pracy został osiągnięty.

Cała praca jest napisana czytelnie oraz jest bardzo starannie opracowana pod względem edytorskim z nielicznymi tylko potknięciami. Autor wykazał się przy tym zdolnością oceny wielostronnych wyników. Potwierdzam, że postawione w ocenianej dysertacji cele zostały osiągnięte a opisane w niej metody i warunki syntezy szerokiej gamy związków krzemooorganicznych, funkcjonalizacji z ich udziałem dostępnego, komercyjnego polibutadienu oraz oceny zdolności aplikacyjnej wybranych produktów modyfikacji były logicznie zaplanowane i konsekwentnie zrealizowane. Ponadto, otrzymane materiały charakteryzowane były wieloma metodami fizykochemicznymi, a w przypadku wytworzonych powłok, także użytkowymi.

W związku z ocenianą dysertacją nasuwają mi się następujące pytania do Doktoranta:

- Co oznacza skrót Mp (bez wymiaru) w tabeli 13 s. 93.
- Proszę o wyjaśnienie preferencji wyboru w reakcji silylowania ugrupowań winylowych (jak pokazano na rys. 41 s. 56 oraz w przytoczonych wzorach sfunkcjonalizowanych polibutadienów - rozdz. 6), zaś w reakcji epoksydowania jednostek winylenowych występujących w strukturze polibutadienu (s.140).
- Chciałabym też poznać opinię Doktoranta odnośnie do typu innych, potencjalnych kierunków aplikacyjnych zmodyfikowanych w pracy polibutadienów a wynikających z liczby oraz rodzaju grup funkcyjnych wbudowanych do ich makrocząsteczek.

Żadna, nawet bardzo dobra, praca naukowa nie jest wolna od drobnych błędów. Zatem, niezależnie od mojej wysokiej oceny wartości poznawczej opiniowanej dysertacji, z obowiązku recenzenta, przytaczam niżej zauważone przeze mnie usterki.

- Sformułowanie w pierwszym zdaniu części literaturowej, iż etylen, propylen oraz butadien są produktami krakingu ropy naftowej jest zbyt dużym uproszczeniem. Może podczas obrony Doktorant bardziej szczegółowo odnieść się do tego stwierdzenia.

- Śledzenie treści dysertacji nieco utrudnia spora liczba używanych skrótów, które choć są zwykle wyjaśnione przy pierwszym ich przywołaniu, jednak, dla ułatwienia czytającemu, winny się znaleźć w *Wykazie skrótów i oznaczeń*. Wielu z nich, choć nie są powszechnie znane, brak jednak w tym spisie (np. ML, HTPB, TMSB, TMDSO itp.), który z kolei zawiera niepotrzebnie wzory różnych znanych grup organicznych czy alkoholi.

- Autor posiada znacząco biegłość w opisie metod syntezy i charakterystyki omawianych związków. Zdarzają się jednak usterki odnoszące się do terminologii z zakresu chemii polimerów. W celu uniknięcia w przyszłości takich potknięć niektóre z nich podaję poniżej:

- Należy używać pojęcia masa cząsteczkowa nie ograniczając stwierdzenie do słowa masa, gdy dodatkowo podawany jest wymiar g/mol odnoszący się do masy cząsteczkowej (np. s. 34). Podobnie winno być rozrzut mas cząsteczkowych, a nie rozrzut mas polimerów, podany choćby przy charakterystyce metody GPC, która umożliwia oznaczenie dyspersyjności, czyli rozrzutu masy cząsteczek polimeru, a nie masy polimeru (s. 54).

- Używane przez Doktoranta pojęcie współczynnik polidispersji (s. 14, 17), podobnie jak polidispersyjność, polidispersja są obecnie zastąpione pojęciem dyspersyjność, stopień dyspersyjności, wskaźnik dyspersyjności, czy w końcu współczynnik dyspersyjności, jako określenie statystycznego rozrzutu masy cząsteczek polimeru.

- Niefortunne jest też sformułowanie na s. 19, że *polimer wykorzystano w syntezie kompozytów na bazie krzemionki*, bowiem bazę, a bardziej poprawnie osnowę, stanowi polimer a krzemionka jest w niej napełniaczem. Z kolei, w innych miejscach pracy Autor poprawnie użył określenia składników wymienianego kompozytu.

Podsumowując uważam, że praca mgr. Rafała Januszewskiego została zaplanowana, zrealizowana i zredagowana w sposób profesjonalny a przytoczone wyżej usterki mają jedynie charakter porządkowy bez wpływu na jej wysoką wartość naukową. Doktorant w swojej dysertacji dokonał starannej analizy aktualnego stanu wiedzy w zakresie badanej tematyki. Wśród licznych związków krzemu różniących się szeregiem elementów strukturalnych były zarówno już znane, lecz otrzymane przez Doktoranta zmodyfikowanymi lub zoptymalizowanymi metodami a, co ważne, także związki krzemu otrzymane przez niego po raz pierwszy. Opisane wyniki badań wnoszą ponadto wkład w poznanie możliwości, przebiegu i rezultatów modyfikacji polibutadienu poprzez wprowadzenie do jego makrocząsteczek rozmaitych strukturalnie grup funkcyjnych w reakcji katalitycznego hydrosililowania. Wykorzystanie w tych badaniach całej gamy różnorodnych związków krzemoorganicznych pozwoliło również na ocenę wpływu rodzaju i liczby grup funkcyjnych

wprowadzonych do struktury polibutadienu na jego właściwości oraz ocenę możliwości zastosowania w procesach wytwarzania materiałów powłokowych.

O wadze i znaczeniu osiągniętych wyników może świadczyć fakt, że są one już przedmiotem czterech artykułów naukowych, opublikowanych w czasopiśmie rejestrowanych w bazie *Journal Citation Reports*, których średnia wartość współczynnika *Impact Factor* wynosi blisko 3,7. W trzech z tych publikacji Doktorant jest pierwszym autorem, a w czwartej plasuje się na drugiej pozycji. Ponadto wyniki tej pracy były przez jej Autora prezentowane podczas krajowych i zagranicznych konferencji w formie czterech posterów i pięciu prezentacji wygłoszonych zarówno w języku polskim jak i angielskim. Dodatkowo Doktorant wykazał w dorobku naukowym dziewięć publikacji spoza zakresu pracy doktorskiej, także w uznawanych czasopiśmie zagranicznych. Ponadto ze względu na stwierdzone już, oraz potencjalne, możliwości aplikacyjne, nie dziwi deklaracja Doktoranta, zawarta w końcowej części podsumowania dysertacji, o przygotowywanych zgłoszeniach patentowych we współpracy z firmą Synthos S.A.

Kończąc stwierdzam, że opiniowana praca doktorska mgr. Rafała Januszewskiego pt: „*Synteza i właściwości nowych funkcjonalizowanych polimerów butadienowych*” dowodzi wysokich kompetencji Autora w zakresie syntezy oraz charakterystyki, zarówno związków krzemooorganicznych, jak i polimerów butadienowych o założonej strukturze, pod kątem potencjalnych ich zastosowań. Bez wątpliwości stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z warunkami określonymi w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Zwracam się zatem z wnioskiem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie, mając na uwadze zakres i wysoki poziom merytoryczny pracy oraz jej dużą wartość poznawczą a także wielostronne możliwości aplikacyjne, opisanych w niej, szeregu nowych funkcjonalizowanych polibutadienów w procesach wytwarzania innowacyjnych materiałów, wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Rafała Januszewskiego.

