



Poznań, 12.12.2023

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Instytut technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych

ul. Piotrowo 3
61-138 Poznań

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pana mgr **Myong Joon Oh**
pt.: *„Development of novel silicon-based coupling agents as silica
filler dispersants for „green” tire compounds”*

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą formalną przygotowania recenzji jest uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu nr WCH/461/KZ/2023, na zlecenie Dziekana prof. dr hab. inż. Macieja Kubickiego.

2. Tematyka i celowość rozprawy

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Myong Joon Oh dotyczy badań nad możliwościami opracowania nowej generacji krzemowych modyfikatorów, przeznaczonych do produkcji „zielonych” mieszanek gumowych z docelowym zastosowaniem w wytwarzaniu opon pojazdów samochodowych. Doktorant w ramach swojej rozprawy doktorskiej podjął działania, których efektem było opracowanie protokołu syntez silanowych środków sprzęgających (SCA), w tym SCA zawierających azot (N-SCA) oraz pochodnych silanowych do produkcji hybrydowych kompozytów bazujących na kauczukach butadienowo-styrenowych (SSBR), butadienowych (BR) oraz krzemionce (SiO_2). Praca łączy zagadnienia z zakresu syntezy chemicznej, inżynierii materiałowej i technologii przetwarzania polimerów. Badania przeprowadzono w ramach projektu

„HighChem – interdyscyplinarne i międzynarodowe studia doktoranckie z elementami wsparcia współpracy międzysektorowej” nr projektu POWR.03.02.00-00-I020/17. Rozprawa doktorska została zrealizowana we współpracy z Pionem Badań i Rozwoju przedsiębiorstwa Synthos S.A. w Oświęcimiu oraz Synthos Schkopau GmbH w Schokpau (Niemcy). Ponadto praca doktorska była częścią programu stypendialnego *Generacja Synthos*. Podjęte przez Autora zagadnienia badawcze są aktualnym tematem rozważań naukowych i prac przemysłowych związanych z ograniczeniem negatywnego oddziaływania środowiskowego materiałów polimerowych. Zrealizowane działania naukowe wpisują się w zagadnienia „zielonej chemii” i stanowią istotny wkład w jej rozwój.

3. Układ rozprawy

Prace doświadczalne opisane w rozprawie doktorskiej wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu we współpracy z Pionem Badawczo-Rozwojowym Synthos S.A. w Oświęcimiu oraz Synthos Schkopau GmbH w Schokpau (Niemcy). Promotorem pracy był prof. dr hab. Ireneusz Kownacki, natomiast promotorem pomocniczym dr inż. Rafał Januszewski. Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy aktualnych problemów i rozważań naukowych związanych z opracowywaniem nowych modyfikatorów materiałów polimerowych, a jednocześnie stanowi kontynuację prac badawczych prowadzonych od lat w tej jednostce (WCh UAM) przez zespół badawczy reprezentujący promotorów. Wykonane badania miały charakter poznawczy i pozwoliły na opracowanie nowych modyfikatorów kauczuków butadienowo-styrenowych (SSBR) i butadienowych (BR) na bazie związków krzemowych. Należy podkreślić, że dzięki zastosowaniu szerokiej metodyki badawczej i weryfikacji efektywności oddziaływania poszczególnych nowo opracowanych związków w procesach produkcji kompozytów gumowych, prace wykraczają poza zakres badań podstawowych w dyscyplinie nauki chemiczne i mają charakter wysoce interdyscyplinarny. Uzyskane wyniki znacząco poszerzają dotychczasową wiedzę w zakresie zastosowania modyfikatorów krzemowych do produkcji mieszanek gumowych, zastępując częściowo sadzę jako napełniacz w przetwórstwie elastomerów wulkanizujących oraz wprowadzając nowe funkcjonalne związki sieciujące o zaprojektowanej efektywności oddziaływania.

Recenzowana rozprawa doktorska obejmuje 168 stron. Autor w 6 rozdziałach porządkuje w sposób systematyczny dotychczasowe osiągnięcia w zakresie wytwarzania krzemooorganicznych środków sprzęgających, ich syntezy i aplikacji w kompozytach elastomerowych, definiując jednocześnie problem badawczy, opisuje podjęte przez siebie prace eksperymentalne i w podsumowaniu wyciąga odpowiednie wnioski. Obszerną część pracy stanowi załącznik zawierający kopie widm NMR i HRMS-ESI, potwierdzające struktury wytworzonych i opisanych przez Autora związków.

Struktura pracy jest dość nietypowa. Z jednej strony Doktorant zdecydował się na przygotowanie rozprawy w postaci monografii, jednak poszczególne rozdziały (3-5), stanowią odrębne tematycznie prace o strukturze artykułów naukowych zawierających w swojej strukturze streszczenie, wprowadzenie teoretyczne, odrębnie opisywaną w każdym rozdziale metodykę, podsumowanie oraz literaturę. W przypadku rozpraw doktorskich niebędących przewodnikiem po wcześniej opublikowanych artykułach naukowych, istotne jest przedstawienie spójnej narracji

i przejrzystego zestawienia osiągnięć. Przygotowanie rozprawy doktorskiej w postaci monografii wiąże się koniecznością zachowania określonej struktury i spójnej formy pracy. Forma recenzowanej rozprawy doktorskiej stanowi raczej zestawienie trzech odrębnych prac, co z punktu widzenia przedstawienia częściowo odrębnych, aczkolwiek powiązanych zagadnień mogło wydawać się działaniem celowym, niemniej pogarsza czytelność dysertacji. Po każdym z rozdziałów zestawiono znaczną liczbę pozycji literaturowych (w sumie 406), co z jednej strony zasługuje na uznanie i podkreśla świadome oraz wnikliwe podejście Doktoranta do analizy wybranych zagadnień, niemniej jednak ich zestawianie po każdym rozdziale, jak już wspomniano, utrudnia czytelność i odbiór całości tekstu. Należy jednak podkreślić, że umotywowanie większości prezentowanych stwierdzeń odpowiednimi odnośnikami potwierdza duże zaangażowanie Autora w zgłębienie interdyscyplinarnego zakresu prowadzonych badań, jak również Jego wnikliwości.

Rozdział 1 stanowi wstęp, definiując podstawowe zagadnienia, problemy i motywację do podjęcia przedstawionych prac badawczych, znajduje się w nim również opis działań umieszczonych w dalszych częściach dysertacji. W Rozdziale 2 Doktorant przedstawił wyczerpujący przegląd literatury, opisując metody wytwarzania, stosowane materiały i metody badań elastomerów wulkanizujących przeznaczonych do wytwarzania opon pojazdów samochodowych. Ponadto przedstawiono podstawowe zagadnienia oraz mechanizmy towarzyszące stosowaniu krzemooorganicznych modyfikatorów gumy, jak również porównano je z innymi komercyjnie stosowanymi dodatkami sprzęgającymi. W dalszych rozdziałach Autor przedstawia wyniki zrealizowanych przez siebie prac doświadczalnych, w tym wytwarzania silanowych środków sprzęgających zawierających w swej strukturze atomy azotu (Rozdział 3), opracowania efektywnej metodologii syntez nowych silatranów o potencjalnym zastosowaniu ich do wytwarzania elastomerów wulkanizujących (Rozdział 4) oraz przykład ich zastosowania jako środków sprzęgających w docelowych osnowach polimerowych wraz z oznaczeniem finalnych właściwości kompozytów (SSBR/BR/SiO₂) (Rozdział 5). Pracę kończy podsumowanie zawierające opis wykonanych prac doświadczalnych oraz wniosków wyciągniętych na podstawie przeprowadzonych analiz (Rozdział 6). W rozprawie Autor wskazał również dalsze kierunki potencjalnych prac oraz perspektyw zastosowania bezemisyjnych i zrównoważonych środków sprzęgających do wytwarzania mieszanek gumowych, których synteza wpisuje się w zasady „zielonej chemii”.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Zarówno część teoretyczna, jak i eksperymentalna rozprawy została wykonana w sposób właściwy i staranny. Autor wnikliwie zdefiniował problemy badawcze oraz w wyczerpujący sposób przedstawił obecny stan wiedzy zarówno w obszarze stosowanych dodatków do wytwarzania elastomerów wulkanizujących przeznaczonych do produkcji opon samochodowych, jak również syntezы środków sprzęgających bazujących na związkach krzemu. Procedura doboru struktury związków silanowych oraz silatranowych związana była z uzyskaniem najkorzystniejszych właściwości finalnych wyrobów gumowych z aplikacyjnego punktu widzenia, w tym: jak największej odporności na zużycie ścierne, minimalnych oporów toczenia oraz wysokiej przyczepności na mokrej nawierzchni. Autor korzystając ze znormalizowanych metod pomiarowych dedykowanych dla

 3

badania mieszanin gumowych dobrał metodykę pozwalającą na wytypowanie materiałów o największym potencjale. W ramach zrealizowanych działań badawczych uwzględniono wieloaspektowe podejście do wytwarzania dodatków, jak i kompozycji oraz finalnie kompozytów gumowych. Autor uwzględnił nie tylko możliwości częściowego zastępowania napełniaczy węglowych poprzez związki krzemowe, ale również możliwości zastosowania silatranów jako środków sprzęgających pozwalających na potencjalne ograniczenie emisji lotnych związków organicznych (VOC). Opis przygotowania materiałów uwzględniający syntezę oraz wprowadzanie poszczególnych składników kompozycji do wytworzonych układów jest logiczny, a techniki badawcze zastosowane do ich oceny zostały dobrane poprawnie względem udowodnienia celów zdefiniowanych w pracy. Wyniki badań uzyskane przez Doktoranta mają bardzo ważne znaczenie zarówno poznawcze, jak i użytkowe, a zaproponowane w rozprawie rozwiązania materiałowe nie są powszechnie opisywane w literaturze i stanowią znaczący wkład w rozwój zarówno nauk chemicznych, inżynierii materiałowej, jak i technologii przetwórstwa polimerów. Rozprawa doktorska oraz informacje w niej zawarte są odpowiedzią na ciągle rosnące zapotrzebowanie na rozwijanie i wprowadzanie na rynek nowych zrównoważonych rozwiązań w zakresie wytwarzania „zielonych” elastomerów przeznaczonych do produkcji opon pojazdów samochodowych. Podsumowując, przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań są oryginalne i stanowią niewątpliwie nowość naukową.

5. Dyskusja i uwagi krytyczne

Rozprawa jest przygotowana starannie pod względem językowym, nie jest jednak wolna od pojedynczych błędów literowych, czy nieprawidłowo przygotowanych obiektów graficznych. Powyższa uwaga ma jedynie charakter porządkowy i w najmniejszym stopniu nie umniejsza dobrej oceny recenzowanej pracy. Jakość większości obiektów graficznych, schematów oraz ich dobór nie budzą zastrzeżeń i pozwalają na łatwe odniesienie się do komentarzy Autora opisanych w tekście.

Pomimo ustalonego przez Autora układu rozprawy, opisanego we wcześniejszej części recenzji, zrealizowaną pracę można podzielić dodatkowo na dwie części związane z rozpatrywaniem odrębnych zagadnień merytorycznych. Pierwsza część dotyczy syntezy i analizy nowo otrzymanych związków na bazie krzemu, druga natomiast skupia się na ich zastosowaniu jako modyfikatorów elastomerów wulkanizujących. Pierwsza grupa zagadnień została opisana w sposób wyczerpujący i niebudzący zastrzeżeń. Procesy syntezy, dobór odczynników i warunki procesowe zostały opracowane oraz opisane bardzo rzetelnie, a krytyczna analiza świadczy o dużym doświadczeniu i wiedzy Autora. Efekty wykonanych prac eksperymentalnych w postaci nowatorskich związków o zaprojektowanej strukturze, zostały zweryfikowane za pomocą odpowiednio dobranych narzędzi analitycznych. Analizy spektroskopii ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR oraz spektrometrii HRMS potwierdzają otrzymanie opisywanych struktur związków krzemoorganicznych, co należy w niekwestionowany sposób uznać za sukces Doktoranta.

Pewne zastrzeżenia budzą natomiast badania opisane w drugiej z wyszczególnionych w niniejszej Recenzji merytorycznej części pracy, dotyczącej wytwarzania i analizy materiałów



elastomerowych zawierających w swym składzie różne związki silanowe oraz silatranowe, w tym opisane jako N-SCA oraz SilNXT. O ile Autor prawidłowo zaproponował szereg badań mających na celu zweryfikowanie technologicznych oraz użytkowych właściwości zrównoważonych wulkanizatów przeznaczonych do wytwarzania opon pojazdów samochodowych, o tyle z punktu widzenia wieloaspektowego opisu oddziaływań poszczególnych składników w proponowanych układach, dobór metodologii i wyciągnięte wnioski mogą budzić pewne zastrzeżenia. Brak skorelowania poszczególnych wyników badań ze sobą oraz niezwyfikowanie części z opisywanych wielokrotnie w trakcie interpretacji i opisu wyników charakterystyk (gęstość usieciowania, emisje VOC), pozostawiają szereg pytań i wykazują pewne braki uniemożliwiające pełne wnioskowanie w zakresie właściwości finalnych materiałów elastomerowych.

Biorąc pod uwagę fakt, że celem pracy było opracowanie nowych grup modyfikatorów krzemooorganicznych definiowanych jako środki sprzęgające, zaskakujący jest brak przeprowadzenia analizy strukturalnej potwierdzającej możliwość uzyskania korzystnej dyspersji modyfikatorów i napełniaczy w osnowie polimerowej. Mapowanie rozmieszczenia w osnowie polimerowej poszczególnych związków krzemooorganicznych za pomocą sprzężonej skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z spektroskopią dyspersji energii (EDS) umożliwiłoby określenie nie tylko stopnia dyspersji napełniacza w osnowie, ale także uzasadniłoby wnioski oparte na wynikach badań pośrednich przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej.

Autor słusznie poświęca wiele uwagi dość istotnemu zjawisku emisji lotnych związków organicznych (VOC) podczas przetwarzania i stosowania nowych „zielonych” mieszanek kauczukowych oraz samych nowo wytworzonych związków. We wnioskach z poszczególnych rozdziałów oraz w podsumowaniu pracy zdefiniowane materiały określane są jako nisko-, a nawet zeroemisyjne. Dość istotnym zastrzeżeniem jest brak przedstawienia badań ilościowych lub jakościowych dotyczących badań emisji VOC. W pracy nie opisano metodologii ani wyników badań dla rozpatrywanych materiałów, w tym na przykład prowadzonych stosując desorpcję analitów zatrzymanych na złożach sorpcyjnych próbników pasywnych lub aktywnych typu dyfuzyjnego (np. radiello® lub Tenax™) z późniejszym wykorzystaniem techniki bezpośredniej termicznej desorpcji i sprzężonych technik chromatograficznych, w tym GC/FID lub GC/MS. Nie przeprowadzono również uproszczonych badań potwierdzających wnioski o uzyskaniu niskoemisyjnych materiałów, takich jak choćby analiza porównawcza gazów emitowanych podczas analizy termicznej (TGA) w połączeniu z analizą spektroskopową w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Wskazane byłoby wykonanie lub uzupełnienie badań o analizę emisji VOC z gotowych produktów poddanych działaniu oddziaływaniu zmiennej temperatury lub pobranie próbek gazów podczas procesu technologicznego. Wnioskowanie na podstawie danych literaturowych oraz analogii i odniesień do podobnych materiałów jest w tym przypadku niewystarczające.

Przedstawione w kilku rozdziałach badania mechaniczne, termomechaniczne, reologiczne, a także właściwości użytkowe oparte na badaniach technologicznych przeprowadzanych zgodnie z normami opracowanymi dla wyznaczania cech elastomerów wulkanizujących, nie są prezentowane z uwzględnieniem analizy statystycznej, ani nawet nie zostały uzupełnione o wartości odchyłek standardowych. Biorąc pod uwagę zastosowanie krzemooorganicznych środków sprzęgających,

których skuteczność związana jest ze stopniem zdyspergowania (niepotwierdzonego za pomocą analizy strukturalnej), brak odchyłań standardowych w prezentowanych badaniach czy brak analizy statystycznej nie pozwala w wielu przypadkach na wyciąganie wniosków na temat istotności zaobserwowanych zmian właściwości.

Autor słusznie zaproponował oznaczenie właściwości jaką jest zawartości gumy związanej, do oceny struktury kompozycji wulkanizującej. Biorąc jednak pod uwagę złożoność stosowanych układów i konieczność jak najszerzego uwzględnienia jakości procesu sieciowania, celowym byłoby uwzględnienie oznaczenia na podstawie posiadanych danych pomiarowych gęstości usieciowania opartej na równaniu Flory'ego-Rehnera z poprawką Krausa. Pozwoliłoby to na bardziej szczegółowy opis oddziaływań pomiędzy nowymi składnikami kompozytów gumowych, co jest celem pracy. Należy w tym miejscu podkreślić, że w opisie wyników takich jak analiza krzywych wulkametrycznych momentu obrotowego, wyniki odnoszą się do różnych gęstości usieciowania poszczególnych serii materiałowych, które nie zostały w pracy oznaczone ilościowo.

W przypadku opisanej w podrozdziale 2.5.7. metody pomiaru ścieralności mieszanki gumowej, opisanej jest jako „DIN Abrasion”, bardziej celowym byłoby zastosowanie pełnej nazwy metody badawczej, to jest oznaczenia ścieralności przy użyciu aparatu Schoppera-Schlobacha, jak również w trakcie opisywania wyników bardziej poprawnym nazewnictwo określeniem charakterystyki materiałowej byłoby użycie nazwy „*abrasion resistance*”. Uwaga ta ma jednak charakter porządkowy i nie podważa poprawności przeprowadzonych analiz.

Mając na uwadze powyżej przedstawione uwagi należy podkreślić, że nie obniżają one wartości merytorycznej rozprawy, jej bardzo dobrej oceny i nie wpływają na właściwe osiągnięcie zdefiniowanych celów poznawczych i użytecznych. Wskazują jednak na potrzebę zwrócenia przez Doktoranta większej uwagi przy planowaniu eksperymentów wykraczających poza główny nurt prowadzonych badań oraz opracowywaniu wyników i wniosków dotyczących przeniesienia uzyskanych wyników prac z zakresu syntezy nowo otrzymanych związków do zastosowań aplikacyjnych. Z merytorycznego punktu widzenia nie zgłoszono żadnych uwag negatywnych, które mogłyby zaprzeczać istocie założeń pracy i kwestionować prawidłowość wytwarzania materiałów stanowiących nowe grupy modyfikatorów kompozytów gumowych. Podkreślono jedynie konieczność rozszerzenia zakresu analiz w celu ilościowego zdefiniowania wybranych właściwości materiałowych przywoływanych w treści pracy. Doktorant w bardzo szerokim zakresie zaplanował, wdrożył i opisał wyniki prac eksperymentalnych, a hipotezy postawione w pracy zostały zweryfikowane ponad wszelką wątpliwość. Świadczy to o bardzo dobrych umiejętnościach badawczych i dojrzałości naukowej Doktoranta.

6. Podsumowanie

Cel pracy w zakresie przedstawionym w recenzowanej rozprawie został w pełni zrealizowany przez Doktoranta. Jego realizacja wiązała się z koniecznością wykazania się wiedzą z różnych obszarów nauki, zarówno w zakresie syntezy chemicznej, przetwarzania elastomerów wulkanizujących, jak i analizy termicznej, termomechanicznej oraz badań mechanicznych. Osiągnięcie ambitnych celów wymagało zaplanowania wieloetapowej procedury badawczej i doboru

odpowiednich technik pomiarowych. Należy podkreślić, że omówienie wyników odnoszące się do znaczącej liczby modyfikatorów i układów końcowych, zostało przedstawione w sposób przystępny i zrozumiały, a wyciągnięte wnioski poparte są danymi doświadczalnymi. Uwzględniając zarówno właściwe zaplanowanie procedury badawczej, ich realizację, jak i właściwą interpretację uzyskanych wyników, Doktorantowi udało się przygotować niniejszą rozprawę doktorską na bardzo dobrym poziomie merytorycznym. Na podstawie wszystkich elementów recenzowanej rozprawy stwierdzam, że Doktorant wykazuje dużą dojrzałością naukową, posiada szeroką wiedzę z zakresu nauk chemicznych i inżynierii materiałowej oraz jest przygotowany do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Podsumowując **stwierdzam jednoznacznie**, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Myong Joon Oh pt. *„Development of novel silicon-based coupling agents as silica filler dispersants for "green" tire compounds”* **w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** wynikające z Ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. Ustaw: 65 poz. 595 ze zm.), Ustawie z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) oraz Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). W związku z powyższym, wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr Myong Joon Oh do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej jej obrony.

Ponadto mając na uwadze wysoki poziom naukowy przeprowadzonych prac badawczych i znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej i inżynierii materiałowej wynikający z nowatorskiego podejścia, przekładającego się na uzyskanie nowych związków o potwierdzonej strukturze i efektywności oddziaływania, wnoszę o wyróżnienie pracy.

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP

