



**Politechnika Łódzka**

Institut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, dnia 06.06.2019

Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski

Profesor zwyczajny

Institut Technologii Polimerów i Barwników

Politechnika Łódzka

### **Recenzja**

**rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Szymańskiej pt „ Synteza nowych związków krzemooorganicznych do funkcjonalizacji kauczuków styrenowo-butadienowych”**

Rozprawa doktorska mgr Anny Szymańskiej dotyczy syntezy szeregu związków krzemooorganicznych, wykorzystywanych następnie do modyfikacji kauczuku butadienowo-styrenowego oraz polibutadienu o przewadze struktury 1,2.

Oceniana praca ma charakter interdyscyplinarny, łączy bowiem syntezę nowych krzemooorganicznych oraz zbadanie właściwości zmodyfikowanych elastomerów, przeznaczonych ewentualnie do otrzymywania wulkanizatów dla przemysłu oponiarskiego. 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. Hieronima Maciejewskiego. Zdecydowana część pracy zrealizowana była w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym oraz w Pracowni Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych. Część pomiarów wykonano w firmie Synthos.

Oceniana praca doktorska liczy 252 strony, jej układ jest klasyczny, typowy dla prac z zakresu chemii. Pierwsza część to wprowadzenie, część literaturowa, cel pracy, część doświadczalna, podsumowanie i wnioski, streszczenie, cytowana literatura oraz spis dorobku naukowego. Propozycja części doświadczanej i dyskusji wyników do przeglądu literatury jest właściwie zachowana. Rozprawa jest udokumentowana w postaci 58 rysunków i 48 tabel. Piśmiennictwo cytowane jest wyjątkowo obszerne, obejmuje 323 aktualnych pozycji literaturowych, obejmujących artykuły naukowe i patenty z ostatnich lat.

Cytowanie patentów jest bardzo pozytywne. Cytowanie aktualnych artykułów i patentów świadczy o znaczeniu i aktualności tematyki rozprawy doktorskiej, pod względem naukowym oraz praktycznym.

W części literaturowej mgr Anna Szymańska scharakteryzowała zwięźle główne składniki mieszanek gumowych, elastomery butadienowo-styrenowe, butadienowe, napełniacze aktywne, sadze i krzemionki oraz silanowe substancje proadhezyjne. Opisane zostały metody badań właściwości mieszanek gumowych oraz wulkanizatów. Wyczerpująco została przedstawiona funkcjonalizacja polimerów. Na szczególną, pozytywną uwagę zasługuje rozdział poświęcony modyfikacji polimerów metodą hydrotiolowania tzn. metodą „klik”. Wydaje się, że do tej pory była ona niezbyt doceniana.

Bardzo pozytywnie oceniam dokonany przegląd literatury. Z przeglądu literatury wynika jasno sformułowany cel pracy.

Mam jednak drobne uwagi, które nie wpływają na moją ocenę tej części pracy.

Str. 32, uwaga do tabeli 3

„im wyższa wartość, tym lepiej”- chyba nie, większe opory toczenia i zużycia bieżnika są niekorzystne.

Str. 39

- środki sprzęgające „zastosowanie w mieszankach nie było odtąd znane [88]”, ale na stronie 45 jest informacja, że siarkofunkcyjny silan został wprowadzony przez Degusę w 1972 roku. Następne zdanie nie jest precyzyjne „w „zielonych oponach” sadza została całkowicie zastąpiona krzemionką”, a na str. 54 jest informacja, że w „zielonej oponie” obok sadzy jako napełniacza zastosowano krzemionkę”. Jest to prawdziwe stwierdzenie. Dotychczas nie udało się wyeliminować sadzy z mieszanek oponiarskich, nawet firmie Michelin.

Str. 49

Sieciowanie elastomerów nazywamy tradycyjnie wulkanizacją, a nie „utwardzaniem”. Utwardzanie jest przyjęte do określania sieciowania żywic.

Str. 58 wiersz 6 od dołu,

nie „rozdzielczość” a „rozdzierność”

Autorka opisała i zsyntezowała znaczną liczbę związków krzemooorganicznych. Przedstawiła charakterystyki spektroskopowe zsyntezowanych związków. Interpretacja widm NMR i FT-IR oraz danych MS w mojej ocenie jest prawidłowa.

W podsumowaniu pracy wymienione zostało 9 grup otrzymanych związków krzemoorganicznych. Są to między innymi silany zawierające układ trisililoaminowy, polisilany zawierające dwa rodzaje grup funkcyjnych etoksylilowe i winylowe, trisililoaminowe i episiarczkowe lub winylowe.

Zsyntezowane zostały związki zawierające ugrupowania trisililoaminowe oraz grupy epoksydowe, episiarczkowe lub tiolowe. Były też wodorosilany zawierające ugrupowania alkoksylilowe, a także pochodne styrenu, butadienu z grupami trisililoaminowymi.

Wprowadzenie do związków krzemoorganicznych grup zawierających dwie różne grupy funkcyjne jest bardzo dobrym pomysłem. Grupy aminowe mają szansę oddziaływać silnie z krzemionką, a inne grupy z elastomerami, uczestnicząc w procesach polimeryzacji bądź sieciowania.

Na szczególną uwagę zasługują prace dotyczące optymalizacji syntezy niektórych wybranych pochodnych krzemoorganicznych, w celu zastosowania tych metod w skali technicznej.

Przeprowadzone zostało hydrotiolowanie polibutadienu z zastosowaniem tiolu zawierającego ugrupowanie trisililoaminowe. Do funkcjonalizacji zastosowany została oligomer polibutadienu o dużej zawartości grup 1,2-winylowych, bardziej reaktywnych niż ugrupowania 1,4. W zasadzie po modyfikacji nie zmieniał się indeks dyspersyjności polimeru, to świadczy o tym, że nie zachodzą niepożądane reakcje.

Autorka stwierdziła, że wzrasta udział jednostek 1,4 w stosunku do 1,2. Nie jest to istotne, ale może należałoby skomentować ten wynik. Popieram zdanie Doktorantki, że jest to interesująca, alternatywna metoda wprowadzania grup trisililoaminowych do polibutadienu.

Zasadniczym celem praktycznym pracy była funkcjonalizacja kopolimeru butadienowo-styrenowego i poprawa właściwości przerobowych i mechanicznych mieszanek gumowych i wulkanizatów, o składzie zbliżonym nieco do mieszanek bieźnikowych.

Doktorantka ten cel osiągnęła. Okazało się bowiem, że zastosowanie do modyfikacji pochodnych zawierających ugrupowania siloksyłowe, styryłowe, trisililoaminowe spowodowało poprawę właściwości wulkanizatów, szczególnie zmniejszenie oporów toczenia i zwiększenie przyczepności do mokrej nawierzchni.

Korzystne było zastosowanie w polimeryzacji chlorosilanu i również skutkowało to poprawą właściwości użytkowych. Najbardziej obiecujące praktycznie wyniki uzyskano, stosując do funkcjonalizacji elastomeru pochodnych styrenu zawierających ugrupowania trisililoaminowe. Korzystne też było zastosowanie mieszaniny dwóch pochodnych styrenu.

Mam kilka uwag, a może bardziej pytań dotyczących składu mieszanki, parametrów przyczepności. Nie są tym razem te uwagi do Doktorantki.

Skład mieszanki przedstawiony w tabeli 17 nie jest typowym składem mieszanki bieżnikowej. Zawiera 80 cz. wag. krzemionki, tylko 10 cz. wag. sadzy a ponadto 37,5 cz. wag. zmiękczacza naftenowego. Zmiękczacze ten, czy substancja dyspergująca preferowana jest raczej do mieszanek sadzowych. Z krzemionką raczej niechętnie on oddziałuje.

Antyutleniacz (6 PPD) z grupy amin aromatycznych, czy jest jeszcze dopuszczony do stosowania? Podejrzewa się bowiem, że aminy aromatyczne utleniają się do nitrozoamin, które są kancerogenne. Dziwi mnie duża zawartość krzemionki w wulkanizatach. Powoduje to, że otrzymuje się sztywne wulkanizaty o twardości Shore'a rzędu 70°. Rzeczywiście opory toczenia sztywnych wulkanizatów są mniejsze.

Czy przyczepność określana wielkością kąta strat nie powinna być uzupełniona np. pomiarami współczynnika tarcia? Brak jest informacji jak wyznaczano przyczepność do suchej powierzchni ( $J''$  w 30°C).

W przemyśle oponiarskim rzeczywiście przyjmuje się, że  $t_{g\delta}$  w różnych temperaturach jest miarą przyczepności, oporów toczenia, poślizgu. Przyczepność raczej kojarzy się z adhezją, a  $t_{g\delta}$  jest wartością wpływającą na adhezję, ale miarą przyczepności nie jest. Z powodzeniem można powiedzieć, że raczej wskazuje na właściwości amortyzacyjne.

Generalnie praca jest poprawnie pod względem stylistycznym. Przejrzyście przedstawione są poszczególne jej elementy, o niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznania się z treścią rozprawy. Wyniki są zinterpretowane w mojej ocenie poprawnie. Wyciągnięte z nich wnioski są uzasadnione.

Złożoność problemów syntezy związków krzemoorganicznych, modyfikacji elastomerów, interpretacji właściwości mieszanek gumowych i wulkanizatów wymagała od Pani mgr Anny Szymańskiej zdobycie dużej wiedzy teoretycznej i wielkiej pracy i zaangażowania przy przeprowadzeniu syntez i modyfikacji. Oceniam pracę bardzo pozytywnie. Nie mam wątpliwości, że przedstawiona do oceny rozprawa zawiera niekwestionowane elementy naukowe i aplikacyjne. Doktorantka ma co prawda skromny dorobek publikacyjny, jest to jedna publikacja z listy IRC. Brała natomiast liczny udział w konferencjach krajowych i zagranicznych (11 wystąpień). Występowała też 13 razy na spotkaniach naukowych organizowanych przez przedsiębiorstwo Synthos.

Pani mgr Anna Szymańska jest współautorem patentu europejskiego. Mała aktywność publikacyjna wynika z podjęcia prac zmierzających do wykorzystania fragmentów pracy w

postaci wdrożenia i uruchomienia produkcji w firmie Synthos. Takie oświadczenie złożył Pan Dyrektor Pionu Badań i Rozwoju dr inż. Jarosław Rogoża.

Nie mam wątpliwości, że sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich analiza, świadczą o dużej dojrzałości naukowo-badawczej Pani Anny Szymańskiej 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 Anny Szymańskiej spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym 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.**

