



dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRz
Wydział Chemiczny
Zakład Polimerów i Biopolimerów
e-mail: lbyczynski@prz.edu.pl

Rzeszów, 27.05.2019r.

RECENZJA

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

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr Anny Szymańskiej dotyczy syntezy nowych pochodnych krzemooorganicznych do funkcjonalizacji kauczuków syntetycznych, które mają na celu poprawę właściwości fizykochemicznych gumy przeznaczonej do produkcji bieżników opon. Praca wpisuje się w trend poszukiwania nowych proekologicznych rozwiązań technologicznych, zmierzających w tym przypadku do uzyskania energooszczędnych opon, wykazujących małe opory toczenia oraz wysoką odporność na poślizg na mokrej nawierzchni tzw. „zielonych opon”. Warto zauważyć, że badania przedstawione w pracy były realizowane w ramach projektu nr INNOTECH-K3/IN3/39/22131/NCBIR/14 pt. „*Opracowanie i wdrożenie do produkcji związków krzemooorganicznych do funkcjonalizacji kauczuków syntetycznych*” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu INNOTECH oraz programu stypendialnego Generacja Synthos, co dodatkowo świadczy o istotności problemu badawczego. W związku z tym uważam, że wybór tematu pracy doktorskiej jest dobrze uzasadniony zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych.

Recenzowana rozprawa doktorska obejmuje obszerną liczbę 252 stron. Ma typowy układ dla tego typu prac, składający się z wprowadzenia, przeglądu literatury, celu pracy, części doświadczalnej, omówienia wyników przeprowadzonych badań, podsumowania i sformułowania wniosków. Na podkreślenie zasługuje bardzo duża ilość cytowanej literatury, którą Doktorantka wykorzystała w trakcie pisania części literaturowej (aż 323 pozycje),



co wskazuje na Jej dobre rozeznanie w literaturze w ramach poruszanej tematyki badawczej. Niemniej jednak część z odnośników stanowią odsyłacze internetowe lub materiały bez przypisanych danych wydawniczych, do których trudno się odnieść i zweryfikować. Pracę uzupełnia streszczenie w języku polskim i angielskim, oraz spis dorobku naukowego. Przydatnym w trakcie czytania jest również zestawienie skrótów, powszechnie używanych w tekście.

Część literaturowa została podzielona na dwa główne rozdziały. W pierwszym - który dotyczy produkcji opon - Doktorantka scharakteryzowała skład mieszanki gumowej, uwzględniając rodzaje stosowanych kauczuków, metody syntezy oraz ich wpływ na właściwości opony. Podobnie gruntownie opisała napelniacze, powszechnie używane w przetwórstwie gumy tj. sadzę i krzemionkę. Pomięła natomiast rolę pozostałych składników pomocniczych, wchodzących w skład mieszanki gumowej. Szczególną uwagę Doktorantka poświęca opisowi silikonowych środków sprzęgających, w tym mechanizmowi ich działania sprzęgającego oraz historii rozwoju. Rozdział ten zawiera również charakterystykę wybranych metod badania mieszanek gumowych i wulkanizatów tj. zdolności przetwarzania, właściwości mechanicznych, lepkosprężystych i odporności na działanie czynników środowiskowych. W drugim rozdziale Doktorantka skupiła się na przedstawieniu aktualnego stanu wiedzy na temat sposobów otrzymywania funkcjonalizowanych polimerów, zarówno w wyniku polimeryzacji anionowej z zastosowaniem funkcjonalizowanych monomerów lub inicjatorów, jak i reakcji analogowych na polimerze, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji hydrotiolowania.

W mojej opinii zagadnienia opisane w części literaturowej zostały przedstawione w sposób jasny i spójny w oparciu o poprawnie dobraną literaturę, co pozwala stwierdzić, że Pani mgr Anna Szymańska ma szeroką wiedzę teoretyczną w zakresie założonej tematyki badawczej.

Zasadniczym celem dysertacji był dobór i synteza związków krzemoorganicznych, które użyte do funkcjonalizacji syntetycznego kauczuku, pozwolą na otrzymanie wulkanizatów, charakteryzujących się znacząco zmniejszonymi oporami toczenia i zwiększoną przyczepnością do mokrej nawierzchni. Warty podkreślenia jest fakt, że osiągnięcie





założonego celu wymagało od Doktorantki opanowania zarówno metodyki syntezy i charakterystyki strukturalnej pochodnych krzemoorganicznych, prowadzenia reakcji polimeryzacji, jak i typowych technik przetwórstwa mieszanek gumowych. Ponadto musiała się Ona wykazać znajomością metod badań właściwości reologicznych i mechanicznych uzyskanych wulkanizatów.

Na wstępie części eksperymentalnej Doktorantka opisuje odczynniki i surowce użyte w trakcie syntez oraz stosowane metody badawcze. Część z badań wykonano w oparciu o normy przedmiotowe, niemniej jednak warto było krótko wspomnieć o rodzaju aparatu i zakresie pomiarowym w przypadku analizy temperatury zeszklenia, czy o warunkach przeprowadzenia badań wytrzymałościowych. W dalszej części Doktorantka otrzymała szereg nowych funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych, w tym polimerycznych, do modyfikacji kauczuków syntetycznych, których preparatyka została skrupulatnie opisana w rozdziale 9. Potwierdzenie budowy uzyskanych związków przeprowadziła głównie za pomocą spektroskopii ^1H , ^{13}C i ^{29}Si NMR, a w niektórych przypadkach uzupełniając o badania MS. Niemniej jednak dla związków opisanych w rozdziałach 9.1.11, 9.2.10 pominęła szczegółową interpretację widm NMR. Część związków np. komonomerów, zawierających układ alkoksylilowy zbadano za pomocą chromatografii GPC. Dlaczego zastosowano właśnie tę technikę do analizy takich małowcząsteczkowych struktur i jakie są wnioski z tego badania w tym konkretnym przypadku? Przed przystąpieniem do analiz warto również sprawdzić, czy spodziewane masy nie są poza zakresem kalibracji aparatu, ponieważ może to wpływać negatywnie na wiarygodność wyników.

W kolejnej części pracy Doktorantka przedstawiła omówienie wyników badań własnych, dotyczących modyfikacji kauczuków i otrzymania wulkanizatów przy zastosowaniu uzyskanych wcześniej funkcjonalizowanych polisiloksanów i silanów, oraz komonomerów zawierających ugrupowania alkoksylilowe i trisililoaminowe. Niestety sposób syntezy modyfikowanych kauczuków opisała bardzo pobieżnie. W przypadku zastosowania polisiloksanów do modyfikacji kauczuków (rozdział 10.1) Doktorantka pisze: „*Wszystkie zastosowane polisiloksany charakteryzowały się jednak bardzo dużą reaktywnością w stosunku do centrów aktywnych polimerów i prowadziły do otrzymywania mieszanin produktów.*”



– w jaki sposób oceniono te właściwości? Czy próbowano potwierdzać wbudowanie modyfikatorów do łańcucha kauczuków przy zastosowaniu metod spektroskopowych? Za pomocą poprawnie dobranych metod analitycznych Doktorantka scharakteryzowała zarówno właściwości mieszanek gumowych jak i wulkanizatów. Niemal wszystkie wyniki badań zamieszczone w tym rozdziale są stabelaryzowane, chociaż moim zdaniem warto było część z nich przedstawić w formie przykładowych wykresów. Mam tu na myśli chociażby wyniki analiz SEC-MALLS, na podstawie których wnioskowano o sprzęganiu łańcuchów polimerowych. Za pomocą analiz DMTA Doktorantka wyznaczyła predyktory usieciowanych kauczuków, co niewątpliwie wynika z celu aplikacyjnego pracy, jednak z naukowego punktu widzenia interesującym jest, czy możliwe było dodatkowo wyznaczenie temperatury zeszklenia otrzymanych wulkanizatów? W przypadku badań właściwości mechanicznych należy pamiętać, że są one średnią wartością z kilku pomiarów i powinny być przedstawione razem z błędem pomiarowym, w celu poprawnej interpretacji. Podsumowując tę część badań Doktorantka poprawnie stwierdza, że najkorzystniejszymi właściwościami z aplikacyjnego punktu widzenia charakteryzują się wulkanizaty, uzyskane dzięki funkcjonalizacji kauczuku butadienowo - styrenowego za pomocą pochodnych styrenu, które zawierają ugrupowania trisililoaminowe.

Korzystne wyniki badań aplikacyjnych skłoniły Doktorantkę do rozszerzenia zakresu swojej pracy o alternatywną metodę modyfikacji kauczuków poprzez reakcję hydrotiolowania, co świadczy o umiejętności samodzielnego planowania prac badawczych. Strukturę uzyskanego polimeru szczegółowo potwierdziła za pomocą analizy wyników spektroskopii NMR oraz badań chromatograficznych GPC. Należy jednak mieć świadomość, że w przypadku analiz GPC istotna jest kalibracja przy zastosowaniu prawidłowo dobranych wzorców. W tym przypadku, mamy do czynienia z polimerem, który w wyniku modyfikacji zawiera struktury, tworzące boczne odgałęzienia łańcucha głównego, co może istotnie wpływać na wyniki rozrzutu mas cząsteczkowych, jeśli stosuje się typowe wzorce polistyrenowe. Niestety potencjał aplikacyjny modyfikowanego polibutadienu nie został przez Doktorantkę zbadany. Do modyfikacji kauczuku użyto 2,6 mola tiolu/mol polibutadienu - jak należy rozumieć mol polibutadienu i z czego wynika konkretna wartość 2,6? W tabeli 45 zestawiono wyniki prób





kontrolnych reakcji polibutadienu z wybranymi inicjatorami analizowane metodą GPC, w celu potwierdzenia braku sieciowania polibutadienu. Nie wspomniano natomiast, czy próbki poddane sieciowaniu były całkowicie rozpuszczalne, co już mogłoby świadczyć o braku wiązań poprzecznych. Co było czynnikiem aktywującym rozkład nadtlenu 2,5-bis(tert-butyloperoxy)-2,5-dimetyloheksanu (luperox®101)?

Na podkreślenie zasługuje wykonana przez Doktorantkę i opisana w osobnym rozdziale optymalizacja procesu syntezy pochodnych krzemooorganicznych, które w toku niniejszej pracy, zostały wytypowane do modyfikacji kauczuków, co ma duże znaczenie praktyczne.

Z obowiązku recenzenta muszę dodać, że Doktorantka niestety nie ustrzegła się błędów edycyjnych i interpunkcyjnych w trakcie pisania pracy doktorskiej. Poza oczywistymi tzw. literówkami, mam tu na myśli między innymi stosowanie kropek jako separatorów oddzielających części dziesiętne liczb, czy podpisy rysunków i nagłówki tabel, które występują na osobnych stronach niż odpowiadające im dane (*rysunki nr 2, 38* oraz *tabele nr 6, 10, 16, 23, 34, 38, 44*). Ponadto dane przedstawione w niektórych tabelach były dzielone pomiędzy stronami, co utrudniało ich analizę. Inną kwestią jest sens zamieszczenia wzorów silanów w osobnych trzech tabelach nr 6 – 8 mających jednakowe nagłówki. Na wszystkich widmach NMR (*rysunki 49 – 58*) brak jest opisów osi. W rozdziale 1.2, który zawiera szereg danych dotyczących składu mieszanki gumowej bieżnika opony brakuje odnośnika do literatury. Doktorantka często używa pojęcia „*im wyższa/niższa wartość tym lepiej/gorzej*”, które jest nieprecyzyjne. Przykładem mogą być dane zawarte w *tabeli 3*, gdzie występuje taka właściwość jak opór toczenia i przypisany mu parametr 100 lub 95, w zależności od zawartości jednostek winylowych w polibutadienie. W konsekwencji nie jest do końca wiadomym czy wyższy parametr 100 sugeruje, że opór toczenia jest duży (gorzej) czy mały (lepiej). W podobnym kontekście można rozpatrywać zastosowany zwrot „*(...) poprawa oporów toczenia (...)*”. Jeśli chodzi o nomenklaturę, to według najnowszych wytycznych IUPAC zamiast wyrażenia „*polidispersyjność*” stosuje się „*dyspersyjność*”; „*ditlenek węgla*” to „*tlenek węgla (IV)*”, natomiast „*matryca polimerowa*” to „*osnowa polimerowa*”.

Chcę jednak podkreślić, że wszystkie przedstawione uwagi oraz sugestie mają jedynie charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości merytorycznej uzyskanych wyników,



jak również nie wpływają w żaden sposób na ogólną pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Pani mgr Anna Szymańska wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością planowania badań i analizy wyników. Wyznaczony przez Nią cel został całkowicie zrealizowany, a uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej. Doktorantka ma swoim dorobku współautorstwo jednej publikacji w czasopiśmie IF. Ponadto rezultaty swoich badań zaprezentowała podczas 11 krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych. Efektem uzyskanych wyników jest również przyznany patent, który jest przedmiotem wdrożenia, co uważam za niewątpliwy atut pracy.

Biorąc pod uwagę wartość naukową oraz charakter aplikacyjny rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona wymagania zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Anny Szymańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lukasz Byczyński

