ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE

Wydział
Technologii i Inżynierii
Chemicznej

Szczecin, 20-08-2016

Dr. hab. inż. Halina Kwiecień, prof. ZUT
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dominika Kotowskiego
pt. *„Synteza, struktura oraz właściwości elastomerów termoplastycznych otrzymanych w oparciu o glikol 1,3-propylenowy"*
(promotor: prof. dr hab. inż. Ryszard Ukielski)

Przedstawiona do recenzji praca obejmuje badania związane z syntezą i oceną właściwości nowych kopoliestrów multiblokowych opartych na poli(tereftalanie trimetylenu) będących asortymentowym uzupełnieniem degradowanych kopolimerów alifatyczno-aromatycznych BIOFOL B®, których technologia została opracowana w Laboratorium Technologii Elastomerów i Włókien ZUT przez promotora dysertacji i wdrożona do przemysłu.

Poliestry multiblokowe są charakterystycznymi polimerami o stabilnej mikro lub nanostrukturze, która nadaje im cechy elastomerów termoplastycznych. Za stabilizację mikrostruktury polimeru odpowiedzialne są oddziaływania międzyfazowe i międzycząsteczkowe między poszczególnymi sekwencjami bloków giętkich i sztywnych. Głównym celem recenzowanej pracy było otrzymanie nowego degradowanego poliestru, który w dużej części składałby się z surowców pochodzenia naturalnego.

Intensywny rozwój poliestrów takich jak poli(tereftalan etylenu) (PET) oraz poli(tereftalan butylenu) (PBT) otrzymywanych tradycyjnie w wyniku polikondensacji akoholi dihydroksylowych z kwasami dikarboksylowymi oraz na drodze poliestryfikacji ω-hydroksykwasów, spowodował, że obecnie poliestry stanowią najszerzej stosowaną grupę materiałów polimerowych. Duże znaczenie zyskał też poli(tereftalan trimetylenu) (PTT). Możliwość przędzenia tego polimeru wpłynęła na fakt, że ma on szerokie zastosowanie do produkcji włókien, dywanów, tekstyliów, wykorzystuje się go również do zastosowań sanitarnych i medycznych. PTT jest również wykorzystywany w postaci folii, jako materiał opakowaniowy lub też jako materiał konstrukcyjny. Wraz ze wzrostem produkcji materiałów polimerowych powstał problem związany z utylizacją odpadów. Problem odpadów polime-

rowych spowodował, że celem poszukiwań badaczy w ostatnich 30 latach stała się możliwość połączenia zdolności do degradacji poliestrów alifatyczno-aromatycznych z ich dobrymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi. W ostatni latach coraz większe znaczenie technologiczne zyskują kopoliestry oparte na poli(terftalanie trimetylenu), do struktury chemicznej których wprowadzono wielkocząsteczkowe diole. Zakłada się, że poliestry zawierające takie multiblokowe układy mogą stanowić nowy, degradowalny i elastyczny materiał polimerowy. Ukierunkowanie badań na syntezę takich poliestrów, wytwarzanych częściowo z surowców pochodzenia naturalnego, ustalenie ich budowy chemicznej a także ocenę właściwości fizycznych, termicznych, morfologii i podatności na degradację jest przedmiotem recenzowanej pracy doktorskiej. Tematyka dysertacji jest więc bardzo aktualna i obiecująca korzystne rozwiązania prowadzące do ograniczenia odpadów polimerowych.

Recenzowana praca składa się z trzech części: literaturowej, eksperymentalnej oraz dyskusji wyników. Zawiera też wstęp, zestawienie wniosków oraz spis literatury. Zatem układ pracy właściwy, tradycyjny; jej treść jest w pełni zgodna z tytułem pracy.

W części literaturowej Autor na początku, w oparciu głównie o artykuły źródłowe w treściwy sposób przedstawił wiadomości związane z produkcją, właściwościami i kierunkami rozwoju biodegradowalnych poliestrów ze szczególnym uwzględnieniem kopolimerów alifatyczno-aromatycznych. Zagadnienia te szczegółowo opisał w przeglądowym artykule opublikowanym w 2013 roku, wspólnie z promotorem, w czasopiśmie „Polimery". W drugiej części przeglądu literaturowego zestawił surowce i materiały pochodzenia naturalnego stosowane w produkcji poliestrów. Najczęściej stosowane surowce naturalne to kauczuk, celuloza, skrobia, chityna, polipeptydy: serwatka, gluten, kolagen, białko sojowe, a także polihydroksyalkaniany, makromonomery pozyskiwane ze źródeł odnawialnych, do których należą taniny i oleje roślinne; monomery naturalne (furany, kwas mlekowy). Wskazał też na monomery uzyskiwane metodami biotechnologicznymi: glikol 1,3-propynelowy, glikol etylenowy i kwas bursztynowy. W końcowej części przeglądu zestawił najważniejsze, dostępne na rynku produkty polimerowe z krótką charakterystyką ich właściwości, uwzględniając najważniejsze dziedziny zastosowań w szczególności polimerów degradowalnych.

W części eksperymentalnej, we wstępie Autor sprecyzował cel i w klarowny sposób przedstawił koncepcję badań zmierzających do jego realizacji. Opisał następnie metodykę prowadzonych badań. Praca eksperymentalna polegała na syntezie pięciu serii polimerów, opartych na poli(terftalanie trimetylu) (PTT) i glikolu 1,3-propylenowym, który może być otrzymany z biomasy metodą biotechnologiczną. W celu zapewnienia blokowej budowy łańcucha polimeru zastosował wielkocząsteczkowe diole (makrole) otrzymywane zarówno z

surowców roślinnych (dimer linoleinowy) jak i petrochemicznych takich jak oligo(oksytetrametyleno)diol i oligo(okasetyleno)diol. W celu dodatkowego zaburzenia struktury krystalicznej a tym samym teoretycznego zwiększenia podatności na degradację do wybranych polimerów wprowadził aromatyczne sekwencje izoftalanowe, bądź alifatyczne sekwencje bursztynianowe. W syntezach stosował katalizator tytanowy oraz środki pomocnicze i stabilizatory termooksydacyjne. Wszystkie reakcje prowadził w zestawie reaktorów stalowych zaprojektowanych i zbudowanych w Instytucie Inżynierii Chemicznej Wydziału TiICh, ZUT, na podstawie założeń opracowanych Zakładzie Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych. W dysertacji zamieścił schemat i opis aparatury. W wyniku 25 przeprowadzonych prób, zmieniając rodzaj diolu, udział molowy sekwencji tereftalanowych, izoftalanowych i bursztynianowych oraz stosując zmienną ilość katalizatora tytanowego, w dwuetpowym procesie polegającym na transestryfikacji a następnie polikondensacji, prowadzonym w sposób ciągły Autor otrzymał 5 serii multiblokowych poliestrów.

Otrzymane polimery poddał następnie badaniom podstawowym określając ich właściwości fizykochemiczne takie jak lepkość, sorpcja wody i benzenu, gęstość, temperaturę topnienia, badania wytrzymałościowe. Dla każdego rodzaju polimeru pomiary powtarzał 5-6 krotnie. Określił stężenie grup karboksylowych, liczbę hydroksylową. Do ustalenia struktury chemicznej zastosował spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego. Analizę morfologii i właściwości termicznych kopolimerów dokonał metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Testy podatności na degradację badał w roztworach wodnych roztworach o pH 4,7 i 13 w temperaturze 25 °C, przez okres 8 tygodni. Wykonał testy degradacje w glebie w warunkach odczynu naturalnego gleby (5,5-7,5) o stałej wilgotności wynoszącej 30% przez okres 8 tygodni. Po tym okresie, w badanych próbkach oznaczył ubytek masy, stopień hydrolizy poprzez zmianę lepkości istotnej. Określił zmiany w parametrach termicznych i w budowie wewnętrznej, wyznaczając liczbę hydroksylową i karboksylową. Wyniki uzyskane z badań polimerów otrzymanych w seriach 1, 2 i 3 przedstawił w recenzowanych publikacjach, dołączonych do dysertacji. W dysertacji opisał i zestawił w 24 tabelach i na 43 rysunkach (55 stron) omówienie wyników badań dotyczących syntezy i właściwości nowych polimerów z bloku 4 i 5. Analiza tej jasno i przejrzyście napisanej części pracy pozwala na stwierdzenie, że doktorant w pełni zrealizował zawarty w koncepcji zakres pracy, w pełni osiągając jej cele.

Za najważniejsze osiągnięcia Autora uważam:

1. Określenie parametrów (temperatura, czas, ciśnienie, ilość katalizatora) dla syntezy nowego typu multiblokowych elastomerów termoplastycznych, opartych na tereftalanie dimetylu

(seria 1 i 3) lub terftalanie dimetylu i izoftalanie dimetylu (seria 2) i glikolu 1,3-propylenowym jako surowcach użytych w procesie transestryfikacji prowadzonej w obecności katalizatora tytanowego i zastosowaniu w etapie polikondensacji dimeru linoleinowego (seria 1 i 2) lub oligo(oksymetyleno)diolu (seria 3). Otrzymane zostały polimery cechujące się dobrymi właściwościami termicznymi, mechanicznymi oraz podatnością na degradację

2. Stwierdzenie dwufazowej struktury fizycznej (matrycowo-domenowej i krystaliczno amorficznej) i chemicznej kopolimerów z serii 1-2 oraz istotny wpływ sekwencji linoleinowych i izoftalanowych na podatność tych polimerów na degradacje zarówno w glebie jak i hydrolityczną, przy zachowaniu pożądanych właściwości mechanicznych.

3. Określenie szczegółowych warunków technologicznych otrzymywania nowego typu poliestrów opartych na tereftalanie dimetylu, bursztyniarnie dimetylu i glikolu 1,3-propylenowym z udziałem dimeru linoleinowego (seria 4) lub oligo(oksymetyleno)diolu (seria 5), uzupełniających asortymenty kopolimerów Bifol B. Potwierdzeniem trafności doboru parametrów są uzyskane masy cząsteczkowe kopolimerów (M_n > 25 000 g/mol) oraz struktura chemiczna zgodna z założoną (wielofazowa mikro- i nanostruktura domenowo matrycowa, utworzona przez amorficzne bloki dimeru linoleinowego lub oligo(oksytetrametyleno)diolu).

4. Stwierdzenie, że kopolimery z serii 4 i 5, w których zastosowano związki pochodzenia naturalnego mają znacznie większy wpływ na degradowaność hydrolityczną w porównaniu do degradowalności w glebie.

5. Otrzymanie polimerów, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle włókienniczym i opakowaniowym. Polimery P 7 i P9 mogą być użyte do produkcji włókien o podwyższonym komforcie noszenia oraz polimery P16 i P22 do produkcji degradowalnych, termokurczliwych folii do opakowań.

Uwagi:

1. Mimo, że praca napisana jest poprawnym językiem a edycja bardzo staranna, to zdarzają się nieliczne błędy; między innymi na str. 66, informacja dotycząca grup hydroksylowych „ zgodnie z zaprezentowanym na rys 8.16 schematem hydrolizy estrów". Schemat taki jest na rys. 7.17, natomiast rysunek 8.16 prezentuje stopień hydrolizy estrów
2. W zapisie cytowanej literatury w dysertacjach zwykle stosuje się znormalizowane skróty nazw czasopism (podobnie jak w czasopismach) a nie pełne nazwy
3. Na str. 45 dysertacji Autor zauważa, że „wraz ze wzrostem zawartości linoleinowego w łańcuchu kopolimeru wartość uzyskanej lepkości istotnej maleje uzyskując mini-

mum przy zawartości bloku DL wynoszącym 60%". Przedstawiony wykres wskazuje ze wyższe od 60% zawartości DL powodują wzrost lepkości. Jak można to wytłumaczyć.

4. Na rys. 7.9 przedstawione jest widmo ^{1}H NMR kopolimeru o udziale bloku giętkiego DL wynoszącym 60% wag., w tekście pod rysunkiem podany jest opis widma. Wydaje mi się, ze przedstawienie na rysunku lub pod nim wzoru strukturalnego choćby jednego bloku obejmującego opisane w tekście ugrupowania, (tak jak ma to miejsce w odniesieniu do innych kopolimerów opisanych w zamieszczonych publikacjach autora) ułatwiłoby analizę tego widma.
5. W opisie widma FTIR kopolimerów serii 5 przed i po procesie degradacji (str. 92) Autor zauważa: „istotne zmiany w budowie. W zakresie liczb falowych 3200 -3600 cm^{-1} pojawia się szerokie pasmo, które należy przypisać grupom hydroksylowym." Raczej niewielki zarys pasma, pytanie dlaczego taka słaba intensywność?. W opisie dotyczącym tego widma Autor wskazuje ponadto na zmianę intensywności pasma o liczbie falowej 1580, natomiast na rysunku zaznacza pasmo odpowiadające liczbie falowej 1000 cm^{-1}.
6. W zamieszczonej w dysertacji ostatniej publikacji na str. 330 błędny podpis pod rysunkiem. Powinno być: „Rys. 2. Widmo NMR (a nie FTIR) polimeru.

Oczywiście, powyższe uwagi maja charakter wyłącznie dyskusyjny i nie pomniejszają wartości poznawczej, naukowej i przede wszystkim technologicznej, tej bardzo dobrze opracowanej dysertacji.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego o dopuszczenie Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Halina Kucharska