



Poznań, 18. 10. 2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Więcek
pt. „Modyfikacja chemiczna polistyrenu w celu ograniczenia jego palności”

Polistyren jest jednym z najpopularniejszych polimerów. Pod względem wielkości produkcji i sprzedaży przewyższają go jedynie polietylen, polipropylen i poli(chlorek winylu). Jest on jednak równocześnie jednym z najłatwiej zapalnych tworzyw sztucznych (obok poliolefin i polimetakrylanów). Dlatego też konieczność zapewnienia bezpieczeństwa użytkowania wyrobów z polistyrenu wymusza dążenie do obniżenia palności tworzywa. W skali przemysłowej zmniejszenie palności osiąga się najczęściej przez wprowadzenie odpowiednich dodatków – antypirenow. Są to najczęściej związki bromu, chloru, fosforu, antymonu, boru czy azotu, a także uwodnione tlenki. Jednakże pewne wady stosowania dodatków (m. in. trudności z recyklingiem, duża zawartość uniepalniaczy) ukierunkowują dalsze badania na poszukiwanie modyfikatorów chemicznie związanych w polimerem, najczęściej w postaci komonomerów zawierających w/w pierwiastki. Właśnie tematykę zastosowania takich reaktywnych antypirenow podjęła w swojej rozprawie mgr inż. Małgorzata Więcek. Poszukiwaniami nowych uniepalniaczy polistyrenu zainteresowany jest przemysł wytwarzający ten polimer. Praca mgr inż. Więcek powstała we współpracy z firmą Synthos S.A. (Oświęcim), wiodącym europejskim producentem polistyrenu do spieniania (EPS).

Celem pracy było otrzymanie polistyrenu o ograniczonej palności, a dokładniej kopolimerów styrenu z reaktywnymi antypirenami. Pomimo wyraźnie utylitarnego aspektu pracy Autorka podeszła do pracy systematycznie, nie tylko określając parametry najbardziej interesujące z punktu widzenia stabilności termicznej, ale również poddała analizie przebieg reakcji modyfikacji oraz otrzymane produkty. Wynikiem pracy było wytypowanie 5 reaktywnych antypirenow (pochodnych styrenu), które rokują nadzieje na zastosowania ich w praktyce.

Rozprawa liczy 203 strony i została podzielona na następujące części: *Wprowadzenie* (2 strony) poprzedzone spisem nazw i skrótów, *Cel i zakres pracy* (2 strony), *Część literaturową* (63 strony), *Część badawczą* (77 stron), *Część eksperymentalną* (17 stron), *Podsumowanie i wnioski* (8 stron). Dalej znajdują się jeszcze: *Spis rysunków*, *Spis tabel*, *Wykaz osiągnięć naukowych*, a na końcu umieszczono *Bibliografię* (240 pozycji). Niestety praca nie zawiera streszczenia, które daje pogląd

czytelnikowi zaczynającemu czytać rozprawę na to, co zostało w pracy zrobione oraz na najważniejsze uzyskane wyniki.

Część literaturową, oprócz krótkiego rysu historycznego dotyczącego polistyrenu, Autorka głównie poświęciła palności tego polimeru. Przedstawiła mechanizmy jego degradacji termicznej, omówiła metody badania palności polimerów, a następnie przedstawiła metody uniepalniania polistyrenu na drodze fizycznej i chemicznej (w różnych konfiguracjach modyfikacyjnych). Dokonała wyczerpującego przeglądu literatury (z 240 pozycji bibliograficznych ok. 200 odnosi się do części literaturowej) dokładnie omawiając kluczowe pozycje, co tłumaczy obszerność tego rozdziału.

Część badawcza zawiera prezentację i dyskusję wyników. Najpierw omówiono syntezę kopolimerów i potwierdzono ich budowę oraz określono ciężary cząsteczkowe. Jako komonomery zastosowano pochodne styrenu zawierające atomy halogenowców, fosforu i boru. Otrzymano kopolimery styrenu z 12 komonomerami (w tym 10 pochodnych styrenu), przy różnych stosunkach molowych składników. Składy kopolimerów wyznaczano metodą NMR oraz na podstawie stopnia konwersji. Następnie oszacowano rozkład merów w kopolimerach wyznaczając współczynniki reaktywności badanych par komonomerów stosując głównie metodę Jaacksa.

Najważniejszy podrozdział *Części badawczej* stanowi oczywiście *Badanie właściwości termicznych*. Określono stabilność termiczną oraz kinetykę rozkładu termicznego określając energię aktywacji rozpadu (metodą TGA), a także wyznaczono temperatury zeszczenia kopolimerów (metodą DSC). Następnie zbadano gazowe produkty rozkładu termicznego (metodą GC-MS), a na końcu przeprowadzono analizę palności (mikrokalorymetr pirolizy i spalania).

Omówione wcześniej wyniki starano się uogólnić w części *Podsumowanie i wnioski*. W moim odczuciu zbyt szczegółowo przytoczono je powtórnie, co zaciemnia nieco obraz podsumowania. Natomiast ładne podsumowanie całości przedstawiono nieco dalej, na str. 180, typując najbardziej obiecujące pod względem ograniczenia palności polimery styrenowe: trzy modyfikowane pochodnymi styrenu zawierającymi fluor, jedną zawierającą bor i jedną zawierającą fosfor.

Rozdział *Wykaz osiągnięć naukowych* Autorki wymienia 7 publikacji związanych z tematyką doktoratu, które w większości ukazały się w dobrych czasopiśmie międzynarodowych, m. in. w czasopiśmie *Polimery* (IF 0.617) – są to dwie prace przeglądowe, *Polym. Eng. Sci.* (IF 1.441), *Polym. Int.* (IF 2.247), *Polym. Adv. Technol.* (IF 1.964), *J. Appl. Polym. Sci.* (IF 1.64); z tematyką pracy związane jest również zgłoszenie patentowe. Oprócz tego, Doktorantka pochwalić się może 6 publikacjami z innych dziedzin badań nad polimerami, co świadczy o jej szerokich zainteresowaniach naukowych. Dorobek mgr inż. Więcek obejmuje ponadto 7 ustnych prezentacji konferencyjnych oraz 13 prezentacji posterowych (w tym 2 międzynarodowe). Uważam, że jest to dorobek bardzo dobry jak na młodego naukowca i potwierdza ważność podjętej tematyki oraz zainteresowanie nią innych badaczy. Warto podkreślić, że Autorka była stypendystką projektu DoktoRIS współfinansowanego przez UE oraz odbyła 6-miesięczną praktykę na Uniwersytecie Lotaryńskim w ramach programu Erasmus Plus.

Przechodząc do oceny otrzymanych wyników, uważam, że są istotne z punktu widzenia praktycznego. Obniżenie palności popularnych polimerów stanowi ciągle wyzwanie dla producentów, stąd uzyskanie wyników badań rokujących zastosowania praktyczne jest niezwykle ważne. Otrzymane przez Doktorantkę rezultaty uważam za istotny wkład w badania nad uniepalnianiem polimerów styrenowych, a badania nad budową otrzymanych kopolimerów - za ważne uzupełnienie wiedzy o reaktywności pochodnych styrenu zawierających fragmenty nieorganiczne. Podczas badań Autorka wykazała się szeroką wiedzą teoretyczną, umiejętnościami eksperymentatorskimi oraz znajomością wielu technik badawczych.

Podsumowując, mój odbiór pracy jest bardzo pozytywny. Nie mam zastrzeżeń merytorycznych co do większości przedstawionych w rozprawie wyników badań i ich interpretacji. Jednakże mam kilka uwag, pytań i zastrzeżeń, które przedstawiłam poniżej:

- Nie wyznaczono składu kopolimeru zawierającego grupy $B(OH)_2$ ze względu na brak rozpuszczalności. Czy można go było oszacować na podstawie analizy elementarnej w oparciu o zawartość boru?
- Sformułowanie na stronie 132 dotyczące zmiany T_g : „Spadek ten nie był liniowy w przypadku $P(St-co-2,3-dBrProp)$ ze względu na różne masy molowe kopolimerów”. Chyba nie chodziło o liniowość (por. równanie Foxa), a o to, że funkcja powinna być malejąca, a wykazywała maksimum?
- Str. 134: Czy stosowano model Ozawy i Kissingera (jak podaje tekst oraz równanie), czy dwa modele: model Ozawy i model Kissingera (jak wynika z dalszej dyskusji)? Brak odnośników do stosowanych równań. Prosiłabym o wyjaśnienie.
- Uwaga dotyczy sformułowania na str. 174 dotyczącego kopolimeryzacji idealnej oraz dalszych rozważań: „Jest to zdecydowanie najkorzystniejszy przypadek, gdyż z chwilą zużycia jednego z monomerów polimeryzacja ustaje”. Nie bardzo jest jasny sens tego zdania. W przypadku kopolimeryzacji idealnej $r_a \cdot r_b = 1$; w praktyce jest to sytuacja typu $r_a > 1$ i $r_b < 1$, a skład kopolimeru zmienia się od wzbogaconego w bardziej reaktywny, do wzbogaconego w mniej reaktywny (za wyjątkiem przypadku bardzo dużej różnicy współczynników reaktywności prowadzącej do homopolimeryzacji następczej). W omawianym przypadku obydwie współczynniki reaktywności były zbliżone do 1; jest to szczególny przypadek kopolimeryzacji idealnej, a powstały kopolimer jest kopolimerem „beźładnym” (random, *Principles of Polymerization, Odian*), a nie idealnym, jak podaje Autorka.

Układy, dla których Autorka otrzymała wyniki $r_a > 1$ i $r_b < 1$ (str. 175), ze względu na ich wartość (w granicach ok. 0,5 – 2) można określić mianem wykazujących „umiarkowane zachowanie idealne”. Oznacza to, że istnieje szerszy zakres składów kompozycji, które umożliwiają otrzymanie kopolimerów zawierających znaczne ilości obydwóch komonomerów. Gdy współczynnik reaktywności styrenu jest > 1 , to ten monomer będzie się preferencyjnie wbudowywał do kopolimeru, nawet przy jego dużej zawartości w kompozycji wyjściowej, a nie ulegał homopolimeryzacji pod koniec reakcji.

Z kolei przypadek, gdy r_a i r_b są mniejsze od 1, jest ogólnie przypadkiem kopolimeryzacji naprzemiennej, a nie azeotropowej (str.175). Rzeczywiście w takim przypadku pojawia się *skład azeotropowy*, dla którego kopolimeryzacja zachodzi bez zmiany składu mieszaniny

(gdy wykres zależności składu kopolimeru od składu mieszaniny komonomerów przecina się z wykresem dla kopolimeryzacji bezładnej). Natomiast mianem kopolimeryzacji azeotropowej czasami określano w starszych podręcznikach kopolimeryzacją bezładną.

- Należy zachować ostrożność przy interpretacji wpływu ciężaru cząsteczkowego (MW) na temperaturę zeszklenia: T_g staje się niezależne od MW powyżej MW ok. 20 000.
- Ze względu na współpracę z przemysłem pojawia się pytanie: czy istniały jakieś założenia wstępne – jakie wyniki byłyby zadowalające? Jaka ilość (% wagowy, molowy) wytypowanych komonomerów jest niezbędna dla uzyskania zadowalającego stopnia uniepalnienia polimeru styrenowego (nie stwierdzono tego jasno w pracy)? Jak może to wpłynąć na jego cenę i właściwości?

Jeżeli chodzi o edycję pracy, to pojawiło się w niej sporo nieściśłych sformułowań czy niedostatecznych opisów. Poniżej podaję niektóre z nich:

- Przede wszystkim numeracja rysunków i tabel powinna być ciągła, a nie indywidualna dla poszczególnych rozdziałów, bo w ten sposób mamy po dwa rysunki i tabele o takim samym numerze; jak je rozróżnić? Dotyczy to też numeracji równań.
- Rysunki 1, 2 i 4, cz. lit. – brak powołania się na źródło literaturowe.
- Tabela 4 (str. 25): czym się różnią pozycje 1 i 2 pod względem mechanizmu rozkładu?
- Str. 36: co jest na osi x na rysunku 4?
- Str. 61 i 62: najpierw napisano, że „atomy azotu i fosforu wykazują działanie synergetyczne”, a zaraz potem „...świadczy to o braku efektu synergetycznego pomiędzy azotem i fosforem”. Co jest właściwe?
- Str. 68: w tabeli 24 nie podano zawartości komonomerów lub addytywów w polimerach styrenowych.
- Str. 69: „komonomery addytywne” – chyba „antypireny reaktywne”

Nie stosuje się już raczej nazwy „kwas fosforawy”, tylko kwas fosforowy (III) (prawidłowo ortofosforowy III). Odpowiednio nie mówi się również „fosforyn” (str. 74).

- Str. 73: czy komonomer LXXIII jest trwałym birodnikiem? Czy raczej pokazano rodnik powstający z rozpadu tego związku?
- Str. 74: związek LXXV wymieniony w tabeli 28, to ten sam, co związek LII w tabeli 23.
- Str. 82: jeżeli wcześniej podawano stężenie inicjatora w % mol, to tej jednostki należy konsekwentnie używać dalej; stosowanie jedynie jednostki % kojarzy się z procentem masowym.
- Str. 86, rys.4: w czym wyrażony jest stopień konwersji? W ułamku wagowym czy molowym?
- Str. 95: błąd we wzorze (2); powinno być A_{FSt}^H .
- Str. 100 i dalsze: tabele 3, 4 i 5 oraz rysunek 18: należało podać, że oznaczenia kopolimerów odpowiadają składom podanym w tabeli 2.

- Str. 112: brak odniesień literaturowych co do fragmentu opisu metody Jaacksa; jest to istotne, ponieważ jest błąd we wzorze (6) – prawa strona wzoru nie powinna zawierać w mianowniku r_2 . Jak można całkować to równanie względem czasu, skoro nie zawiera ono tego parametru? Całkowanie można wykonać względem $[M_2]$.
- Str. 119: r_1 i r_2 nie są mniejsze od 0, lecz od 1.
- Brak konsekwencji w zapisie: stosowany jest zapis zarówno „kopolimer” jak i „(ko)polimer”.
- Str. 137 i 138, tabele 17 i 18: w kolumnie dotyczącej wyników uzyskanych z modelu Kissingera powinno być chyba w nagłówku E(K) i A(K)?
- Str. 154: krzywe HRR polimerów zawierających StBcyclo pokazano na rys. 56, a nie 55.
- Wiele błędów interpunkcyjnych, edycyjnych, gramatycznych, stylistycznych, np. „modelów” (zamiast „modeli”), „małocząsteczkowe makrorodniki” (makrorodniki o krótkich łańcuchach, rodniki oligomerowe), „pierścień cykliczny” (pierścień z natury jest cykliczny), zdanie „wprowadzenie mono- oraz pentapodstawionych monomerów St nie wpłynęło na wartość Tg polistyrenu” (kopolimer zawierający mery mono- oraz pentapodstawionego St posiadał temperaturę zeszklenia zbliżoną do Tg polistyrenu), itp.

Z kolei szata graficzna pracy jest bardzo staranna, przygotowana z dużą dbałością. Wyniki wraz z interpretacją zostały przedstawione w sposób jasny i logiczny, a pracę czyta się bardzo dobrze. Wartość uzyskanych wyników została potwierdzona już wcześniej, gdyż, jak wspominałam, część z nich została opublikowana w dobrych czasopismach międzynarodowych.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca wnosi istotny wkład w badania nad metodami uniepalniania polistyrenu i spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dnia 18 marca 2011 r. Zwracam się więc do Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z wnioskiem o dopuszczenie rozprawy mgr inż. Małgorzaty Więcek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ewa Andrzejewska