

Łódź, 28 czerwca 2019 roku

Prof. dr hab. Andrzej Gałęski
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Wierzbickiej "Kopolimer blokowy styren-izopren-styren modyfikowany pochodną borową jako kompatybilizator mieszanin poliolefin z polistyrenem niskoudarowym" wykonanej w Zakładzie Technologii i Przetwórstwa Polimerów Instytutu Chemii Przemysłowej im. Ignacego Mościckiego w Warszawie. Promotor dr hab. Izabella Legocka, prof. IChP.

Podstawa opracowania oceny: pismo Prodziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 18.04.2019.

Wytwarzanie mieszanin polimerów spopularyzowało się przed 40 laty z powodów ekonomicznych: wyprodukowanie nowego tworzywa o pożądanych właściwościach na drodze syntezy chemicznej wymaga znacznych inwestycji, tymczasem można przybliżyć się do celu poprzez odpowiednie zmieszanie odpowiednich polimerów. Mimo ogromnych postępów w syntezie polimerów, opracowania nowych rodzajów katalizatorów i znacznego postępu w wielkotonażowej syntezie nowych polimerów (obecnie na rynku znajduje się około 3000 rodzajów, gatunków i odmian poliolefin) mieszanie polimerów pozostaje ciągle atrakcyjną alternatywą. Szczególnie jest to powszechnie praktykowana droga recyklingu niesegregowanych odpadów technologicznych i użytkowych. W większości przypadków uzyskanie pożądanych właściwości fizycznych i użytkowych wymaga zastosowania kompatybilizatora, tj. substancji, która lokalizuje się na granicy międzyskładnikowej podczas mieszania. Kompatybilizator zwykle powoduje uzyskanie drobniejszej dyspersji składnika rozproszonego oraz poprawia wytrzymałość kontaktu między polimerami, a zatem poprawia właściwości mechaniczne i użytkowe mieszaniny. Z tego powodu funkcjonalizacja substancji modyfikujących jest zagadnieniem bardzo ważnym, szczególnie w przypadku zastosowań do polimerów niemieszalnych. Są to zagadnienia istotne dla rozwoju tego obszaru technologii przetwórstwa polimerów. Podjęte przez mgr Ewę Wierzbicką badania zawierają się w tym obszarze zjawisk. Tematyka rozprawy dotyczy opracowania nowego rodzaju kompatybilizatora, którego grupą reaktywną jest pochodna borowa zdolna do chemicznego przyłączenia się do poliolefin, natomiast podstawą jest kopolimer blokowy styren-izopren-styren. W ten sposób taki funkcjonalizowany kopolimer blokowy może służyć jako kompatybilizator mieszanin polistyren/poliolefiny. Jest to istotny cel, którego osiągnięcie przysłużyć się może ulepszeniu właściwości mieszanin polietylen/polistyren i

polipropylen/polistyren. Praca została wykonana w Zakładzie Technologii i Przetwórstwa Polimerów, Instytutu Chemii Przemysłowej im. Ignacego Mościckiego w Warszawie.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Ewy Wierzbickiej "*Kopolimer blokowy styren-izopren-styren modyfikowany pochodną borową jako kompatybilizator mieszanin poliolefin z polistyrenem niskoudarowym*" została napisana w standardowy sposób: zawiera streszczenie, wstęp, cel i uzasadnienie podjęcia pracy. Rozdziały, w których Autorka sformułowała cel pracy oraz przedstawiła stan wiedzy w dziedzinie kopolimerów blokowych styrenu, związków boro-organicznycy, mieszanin polimerów, kompatybilizacji i kompatybilizatorów oraz mieszanin polietylenu i polipropylenu zawierają wiele istotnych faktów dla sprawnego przeprowadzenia zamierzonych badań. Być może, że podjęte przez Doktorantkę: synteza kompatybilizatora, badania mieszanin i właściwości mechanicznych dwu poliolefin zmieszanych z polistyrenem, przybliżą rozwiązanie problemów. Podjęcie tego tematu uważam zatem za celowe i wartościowe, wyżej opisane aspekty problemu zostały dostatecznie uwypuklone w części literaturowej pracy.

Badania opisane w rozprawie rozpoczynają się od syntezy kompatybilizatora, tj. funkcjonalizowania kopolimeru blokowego styren-izopren-styren pochodną borową. W założeniu część styrenowa powinna być kompatybilna z polistyrenem. Natomiast w zamierzeniu Autorki wprowadzenie związków borowych spowoduje chemiczne ich odłączenie podczas mieszania a powstały makrorodnik przyłączy się do poliolefin, w których powstaną makrorodniki wskutek częściowej destrukcji poliolefiny podczas mieszania. Jest to założenie realne, gdyż w przeszłości wielokrotnie obserwowano zażółcenie poliolefiny (polietylenu, polipropylenu) i tworzenie rodników podczas intensywnego mieszania ścinającego, szczególnie w obecności tlenu atmosferycznego. Synteza kompatybilizatora została przeprowadzona w stanie stopionym, kopolimer styren-izopren-styren został spęczniony olejem mineralnym. Doktorantka założyła, że pochodna borowa przyłączy się do trzeciorzędowego atomu węgla w strukturze izoprenu po rozerwaniu wiązania podwójnego. Przeprowadzone badania protonowego ^1H NMR oraz borowego ^{11}B NMR potwierdziły uzyskanie zakładanych wiązań pochodnych boru z trzeciorzędowym atomem węgla w bloku izoprenowym. Co więcej, intensywność pików NMR rosła ze wzrostem udziału użytej pochodnej borowej. Te fakty wskazywały na spełnienie oczekiwań doktorantki i uzyskanie kilku kompatybilizatorów różniących się zawartością przyszczepionych pochodnych borowych.

Kolejnym etapem badań było wytworzenie mieszanin PE-LD/PS i PP/PS z dodatkiem kompatybilizatorów. Wyprodukowano 5 kompatybilizatorów SIS modyfikowanych różną zawartością grup borowych + 1 SIS bez pochodnej borowej, co daje 36 kompozycji każdego

układu o różnej zawartości kompatybilizatora. Doktorantka ograniczyła więc liczbę badanych układów do 2-3 stężeń kompatybilizatora zachowując również zmienny dodatek pochodnej borowej. Mieszanki otrzymywane były za pomocą mieszalnika Brabender porcjowego. Mieszanie przerywano po uzyskaniu stałości poboru mocy, co odpowiadało czasowi mieszania około 10 min. Te dane są istotne, gdyż wg zaproponowanej koncepcji działania kompatybilizatorów z pochodną borową istotna jest liczba powstałych makrorodników w PE-LD lub PP podczas mieszania, a to zależy wprost od intensywności mieszania (szybkości ścinania) i czasu trwania mieszania. Byłaby interesująca próba ustalenia, czy 10 min mieszania wystarczy do wytworzenia dostatecznej liczby makrorodników. Nie jest również znana szybkość obrotów mieszalnika a zatem i szybkość ścinania, co powinno przekładać się na szybkość powstawania makrorodników.

Właściwości mechaniczne mieszanin zostały zbadane w rozciąganiu oraz w zginaniu. Wartości wytrzymałości i wydłużenia do zerwania nie budzą wątpliwości, natomiast moduł sprężystości wyznaczony z nachylenia krzywej naprężenie-wydłużenie zawsze jest za niski i obarczony błędem. Jakkolwiek można zastosować taką metodę wyznaczania modułu w celach porównawczych, to wymaga to odpowiedniego komentarza. Poprawny sposób pomiaru modułu w rozciąganiu polega na zastosowaniu ekstensometru, co zapewnia rzetelny pomiar wydłużenia. W ten sposób moduły wyznaczone w rozciąganiu będą się zgadzać z modułami wyznaczonymi w trzy-punktowym zginaniu. To nie jest ten przypadek w tej rozprawie.

Doktorantka oceniała oddziaływanie kompatybilizatorów z pochodną boru nie tylko w oparciu o badania mechaniczne, istotną rolę odegrały tu wyniki badań kalorymetrycznych. Przeprowadzono topnienie, krystalizację i powtórne topnienie. Wyniki sugerują zwiększony stopień krystaliczności i obniżenie temperatury pików krystalizacji w przypadku układu PE-LD/PS oraz rozpoczęcie krystalizacji PP w wyższej temperaturze podczas schładzania. Oba te efekty mogą być równie dobrze tłumaczone migracją zarodków krystalizacji lub ich aktywacją bądź dezaktywacją, gdyż najprawdopodobniej prędkość wzrostu kryształów pozostaje względnie stała. W przyszłości Doktorantka powinna zwracać baczniejszą uwagę na poprawność ustalania linii bazowej aparatu DSC, gdyż ewidentnie sygnał przed początkiem krystalizacji przy chłodzeniu powinien być równy sygnałowi po stopieniu, gdyż materiał niezależnie od traktowania ma identyczną dyfuzyjność termiczną. Na załączonych termogramach tak jednak nie jest. W przypadku polietylenu PE-LD całkowanie sygnału od topnienia należy zakończyć w około 40 °C lub jeszcze niżej, gdyż zawsze zawiera on bardzo małe kryształy o niskiej temperaturze topnienia.

Zarówno badania mikroskopowe SEM jak i badania DMTA wykazują separację

składników: wszystkie procesy relaksacyjne pojawiają się prawie niezakłócone w podobnych temperaturach jak dla czystych składników.

Badania reologiczne bezsprzecznie wykazują znaczny wpływ kompatybilizacji na właściwości reologiczne mieszanin i to w przypadku układów PE-LD/PS jak i PP/PS. Na marginesie: nigdzie nie znalazłem wzmianki o temperaturze w jakich badano układy PP i PE-LD oraz podpis pod rysunkiem 85 dotyczy chyba układu z PP a nie z PE.

Bardzo przekonująca jest mikrofotografia z rys. 88a przedstawiające rozmieszczenie kompatybilizatora. Lokuje się on preferencyjnie między warstwami PP i PS. Szkoda, że nie można porównać obrazów TEM z obrazami SEM dla tych samych koncentracji składników, ale jeśli porówna się strukturę PE-LD/PS dla koncentracji 50/50 mikrofotografia z rys. 88a jest bardzo przekonująca.

Praca nie jest wolna od pomyłek edytorskich i językowych: np. w egzemplarzu, który otrzymałem do recenzji tekst rozpoczyna się od 20 początkowych stron rozprawy po czym dopiero wtedy docieramy do pełnej wersji rozprawy: od strony 1 do 188. W tekście jest wiele potknięć w rodzaju np. wykonanie dodatkowej analizę struktury (str.162).

Rozprawa jest dość dobrze przygotowana i zilustrowana. Autorka wykazała dobrą znajomość stanu wiedzy, choć przydałaby się analiza otrzymanych wyników na gruncie istniejącej teorii i praktyki mieszania dyspersyjnego (patrz MIXING OF IMMISCIBLE Liquids, Han E. H. Meijer and Jos M. H. Janssen, Ch.4 w 1. Mamas-Zloczover/Z. Tadmor (Editors) Mixing and Compounding of Polymers. Hansen Ver. 1994).

Doktorantka wykazała biegłość w nowoczesnych technikach badawczych i umiejętność odpowiedniej interpretacji wyników. Rozprawa jest jasno napisana i Autorka podkreśliła w niej znaczenie przeprowadzonych badań.

Zbadane zagadnienia są istotne ze względu na ewentualne zastosowania przemysłowe. Nieco brakuje wskazania innych, potencjalnych zastosowań rozwiniętej przez autorkę metodyki, ale jest to uwaga drugorzędna, nie umniejszająca wartości rozprawy.

Stwierdzam, że ta praca spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie do publicznej obrony pracy, po złożeniu przez Doktorantkę wymaganych ustawą egzaminów.

Prof. Dr hab. Andrzej Gałęski

