

Kielce, 12.09.2022

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pana mgr Mateusza Gargola pt.

„Nowe kompozyty na bazie monomerów winylowych i akrylowych zawierające polisulfony wybranych bisfenoli”

Polimery i wytwarzane z nich materiały są powszechnie wykorzystywane w różnych dziedzinach życia. Pomimo pojawienia się licznych restrykcji ekologicznych oraz powstających znacznych ilości, często trudnych do zagospodarowania odpadów produkcyjnych i użytkowych, produkcja oraz światowe zużycie materiałów polimerowych systematycznie wzrasta.

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie materiałami polimerowymi o specjalnych właściwościach, tj. odpornych na działanie bardzo niskiej lub wysokiej temperatury, trudno zapalnych, wykazujących znaczną wytrzymałość mechaniczną. Materiały tego typu można otrzymać poprzez wprowadzenie do matrycy polimerowej odpowiednich wypełniaczy, w tym wypełniaczy o rozmiarach nanometrycznych, bądź na drodze modyfikacji chemicznej lub fizycznej łańcucha polimerowego, a także tworzenia blend polimerowych. Wytworzenie homogenicznych mieszanin polimerowych o zaprojektowanych właściwościach użytkowych, w procesie technologicznym o niskiej uciążliwości środowiskowej, wciąż stanowi duże wyzwanie badawcze, co świadczy o konieczności dalszych badań o charakterze podstawowym oraz aplikacyjnym.

Recenzowana rozprawa doktorska, wykonana pod opieką naukową Pani dr hab. Beaty Podkościelnej, prof. uczelni, wpisuje się zatem w aktualny nurt badań nad materiałami polimerowymi o podwyższonych właściwościach termo-mechanicznych. Podstawowy cel pracy, tj. synteza oraz charakterystyka materiałów polimerowych opartych na żywicach akrylowych, będących pochodnymi żywic epoksydowych, a także rozpuszczalniku aktywnym z wykorzystaniem polisulfonów w roli domieszek polimerowych, został prawidłowo sformułowany.

W pracy, liczącej 206 stron, wyróżniono wstęp, cel pracy, część teoretyczną, doświadczalną, wyniki badań oraz ich omówienie, podsumowanie oraz bibliografię, na którą składa się 237 pozycji literaturowych.

Część literaturowa rozprawy, która została przygotowana bardzo starannie i na podstawie licznych, w tym najnowszych doniesień literaturowych obejmuje 7 rozdziałów. W dwóch pierwszych rozdziałach autor pracy opisuje odpowiednio inicjatory polimeryzacji rodnikowej jak również techniki polimeryzacji rodnikowej. Rozdział trzeci zawiera opis procesu fotopolimeryzacji, charakterystykę foto- dysocjujących inicjatorów, mechanizm reakcji fotopolimeryzacji, a także opis czynników wpływających na reakcje fotopolimeryzacji. Rozdział czwarty i piąty pracy poświęcony jest odpowiednio bisfenolom i polisulfonom. Rozdział szósty to charakterystyka materiałów polimerowych, natomiast w rozdziale siódmym opisano parametry charakteryzujące właściwości dynamiczno-mechaniczne materiałów polimerowych.

W części eksperymentalnej pracy, doktorant w reakcji fenolu z ketonem cyklicznym, odpowiednio o pięcio-, sześć- oraz siedmioczłonowym pierścieniu otrzymał trzy bisfenole: bisfenol P, Z oraz bisfenol H. Otrzymane związki, na drodze reakcji polikondensacji z 4,4'-dichlorosulfonem, posłużyły następnie do otrzymania polisulfonów aromatycznych oznaczonych jako PSU-BPP, PSU-PBZ oraz PSU-PBH. W celach porównawczych doktorant otrzymał również polisulfon aromatyczny przy wykorzystaniu komercyjnie dostępnego bisfenolu A (PSU-BPA).

W części doświadczalnej przedstawiono również preparatykę materiałów polimerowych, jak również metody badań charakteryzujące otrzymane materiały polimerowe.

W kolejnym, najbardziej obszernym rozdziale, mgr Mateusz Gargol przedstawił otrzymane w toku realizacji pracy wyniki badań wraz z ich omówieniem.

Budowa chemiczna otrzymanych polisulfonów została potwierdzona przy użyciu metod spektroskopowych tj. ^1H NMR oraz FTIR. Należy wyraźnie podkreślić, iż doktorant w sposób prawidłowy zinterpretował uzyskane wyniki badań spektroskopowych, uzyskując tym samym dowód potwierdzający przewidywania co do budowy strukturalnej otrzymanych polisulfonów.

Na podstawie wykonanej analizy termogravimetrycznej, wykorzystanych w badaniach polisulfonów, doktorant prawidłowo zauważa, iż największą stabilnością termiczną, wyrażoną parametrami dwu- T_2 , oraz pięcio- T_5 , procentowego ubytku masy próbki, a także temperaturą maksymalnej szybkości ubytku masy próbki T_{MAX} , charakteryzuje się polisulfon PSU-BPA. Należy jednak zwrócić uwagę, iż polisulfon PSU-BPP charakteryzuje się najmniejszym pięćdziesięcio- procentowym ubytkiem masy próbki T_{50} , a także co jest niezwykle istotne z punktu widzenia wykorzystania praktycznego tegoż związku, zdecydowanie najmniejszą szybkością rozkładu termicznego oraz zauważalnie wyższą pozostałością po rozkładzie termicznym w $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, w porównaniu do pozostałych polisulfonów. Analiza wyników uzyskanych metodą termogravimetrii badanych związków pozostawia pewien niedosyt, dlatego w trakcie obrony będę prosił doktoranta o wyjaśnienie dlaczego PSU-BPP, z punktu widzenia jego budowy chemicznej, charakteryzuje się zdecydowanie wolniejszym rozkładem termicznym oraz większą pozostałością po rozkładzie w $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ w porównaniu do pozostałych, badanych polisulfonów.

W swojej pracy, doktorant posługuje się pojęciem kompozytu, blendy polimerowej oraz kopolimeru. Należy zauważyć, iż doktorant opisując wyniki swoich badań, prawidłowo definiuje kompozyt jak również blendę polimerową.

Matrycą do sporządzania mieszanin polimerowych były dwie komercyjne żywice epoksyakrylowe, które ze względu na wysoką lepkość rozpuszczane były w różnym stosunku wagowym z N-winylo-2-pirolidonem. Analiza termiczna samych matryc polimerowych, jak również blend polimerowych nie budzi większych zastrzeżeń.

Doktorant w sposób jednoznaczny wykazał, iż stabilność termiczna mieszanin polimerowych rośnie wraz ze wzrostem zawartości żywicy w składzie blendy. Wyznaczone parametry termiczne udowadniają również korzystny wpływ zastosowanych polisulfonów na stabilność termiczną otrzymanych blend.

Wyniki badań uzyskane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wskazują, iż badane materiały charakteryzują się dwoma wyraźnymi efektami endotermicznymi zarejestrowanymi na krzywych DSC. W tym miejscu należy zgodzić się z doktorantem, iż szczególnie trudna do interpretacji jest pierwsza przemiana endotermiczna. Nie mniej jednak prosiłbym doktoranta o dokładną interpretację tej przemiany zarówno w przypadku czystych matryc polimerowych jak również blend otrzymanych przy udziale odpowiednich polisulfonów.

Przedstawione w pracy wyniki badań uzyskane metodą DMTA wskazują, iż wykorzystane do badań polisulfony, w sposób niejednoznaczny wpływają na wartości parametru Tg zawierających je blend polimerowych. Wobec stosunkowo ogólnikowego opisu tegoż zagadnienia prosiłbym o szerszą interpretację wpływu rodzaju oraz stężenia żywic oraz rodzaju zastosowanego polisulfonu na wartość temperatury zeszklenia badanych blend polimerowych.

Sformułowane powyżej uwagi, w żaden sposób nie umniejszają bardzo dużej wartości naukowej wykonanej pracy doktorskiej. Wykorzystanie aromatycznych polisulfonów jako domieszek polimerów akrylowych bez wątpienia należy traktować jako element nowości naukowej, który już zaowocował otrzymaniem innowacyjnych, stabilnych termicznie materiałów o dużym potencjale wdrożeniowym. Należy także wyrazić nadzieję, iż tematyka badawcza podjęta przez doktoranta będzie kontynuowana. W moim przekonaniu otrzymane w pracy materiały, w toku dalszych badań, powinny być przeanalizowane z punktu widzenia ich zagrożenia pożarowego, tj. emisji ciepła, dymu oraz gazów toksycznych. Doktorant w trakcie realizacji pracy doktorskiej wykonał wprawdzie analizy przy wykorzystaniu sprzężonej metody TG-FTIR, jednak technika ta nie pozwala na dokładne ilościowe jak i jakościowe wyznaczenie emisji poszczególnych gazów w zadanych temperaturach rozkładu, a w konsekwencji na precyzyjne wyznaczenie wskaźnika toksykometrycznego.

Wykonanie zasugerowanych badań, z całą pewnością pozwoli na lepszą charakterystykę otrzymanych przez doktoranta związków, co być może przyspieszy ich wykorzystanie w praktyce przemysłowej.

Na końcu rozprawy doktorskiej znajduje się rozdział podsumowanie, w którym autor w sposób syntetyczny przedstawił wnioski wynikające ze zrealizowanych badań.

Recenzowana praca doktorska napisana jest starannie, dobrym językiem, nie mniej jednak autor nie uniknął błędów interpunkcyjnych czy stylistycznych. Należy jednak wyraźnie podkreślić, iż ilość błędów redakcyjnych jest niewielka i nie odbiega od średniej w tego typu pracach. Ponadto rozprawę ilustrują starannie wykonane wykresy, fotografie i schematy. Zostały one dobrze dobrane i zaopatrzone we właściwie przygotowane opisy.

Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w trzech artykułach naukowych, a także w materiałach pokonferencyjnych. Oprócz tego doktorant może pochwalić się aż 10 publikacjami tematycznie nie związanymi z rozprawą doktorską, co świadczy o jego szerokich zainteresowaniach naukowych. Doktorant brał również czynny udział w konferencjach naukowych, o czym świadczą 32 wystąpienia konferencyjne (10 referatów oraz 22 postery).

Reasumując, rozprawa doktorska Pana mgr Mateusza Gargola stanowi interesujące rozwinięcie badań dotyczących wytwarzania materiałów polimerowych o podwyższonych właściwościach termo-mechanicznych. Pan mgr Mateusz Gargol wykazał się umiejętnością pracy badawczej na wysokim poziomie. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Mateusza Gargola spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana mgr Mateusza Gargola do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Profesor UJK, dr hab. inż. Przemysław Rybiński

Kierownik Pracowni Analiz Termicznych
i Chromatograficznych