

Gliwice, 27.11.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Babuli

pt.: *Badanie tworzenia preinicjatorów pochodnych styrenowych w polimeryzacji anionowej kopolimerów butadienowo-styrenowych*

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Dyrektora Instytutu Chemii na Uniwersytecie Śląskim z dnia 01.10.2025 r. zgodnie z Uchwałą Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego podjętą w dniu 30.09.2025 r.

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską pan mgr inż. Piotr Babula wykonał w ramach doktoratu wdrożeniowego w Zakładzie Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego i firmie Synthos S.A. w Oświęcimiu, pod kierunkiem pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak.

Rozwój technologiczny wymusza intensyfikację prac prowadzących do wdrożenia ulepszonych strategii i materiałów, które najpierw są opracowywane w laboratoriach chemicznych w zakresie badań podstawowych, a następnie laboratoriach branżowych w znacznie większej skali. Szczególnie istotnym obszarem są zastosowania elastomerów w ogumieniu, wśród których wykorzystuje się kauczuki syntetyczne m.in. jako wysokiej klasy materiały o zoptymalizowanych właściwościach dynamicznych i przetwórczych. Jednak, spełnienie określonych wymagań użytkowych materiału jest możliwe dzięki kontrolowanym oddziaływaniom pomiędzy łańcuchem polimerowym i powierzchnią wypełniacza. Z kolei modyfikacje fizyczne i chemiczne polimerów kauczukopodobnych umożliwiają poprawę parametrów istotnych dla przemysłu oponiarskiego.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pana Piotra Babuli jest ukierunkowana na opracowaniu metody efektywnej α -funkcjonalizacji łańcucha kopolimerów butadienowo-styrenowych syntezowanych za pomocą polimeryzacji anionowej z udziałem pochodnych styrenu jako związków funkcyjnych. Badania obejmowały układy w procesie okresowym i ciągłym z możliwością ich przeniesienia do warunków produkcyjnych. Rozprawa na układ klasyczny i obejmuje 131 stron, na które składają się: *Wykaz skrótów i oznaczeń oraz tabele ze strukturami związków* (4 strony), *Wprowadzenie* (2 strony), *Cel i zakres pracy* (3 strony), *Część literaturowa* (17-34, 18 stron), *Część badawcza* (35-102, 68 stron), *Część doświadczalna* (103-117, 14 stron), *Podsumowanie* (3 strony), *Spis rysunków i tabel* (5 stron), *Bibliografia* (5 stron, 93 pozycje).

W części literaturowej Doktorant omówił w dużym skrócie kauczuki, a następnie mechanizm i kinetykę polimeryzacji anionowej. Następnie scharakteryzował wpływ modyfikatorów polarnych stosowanych w anionowej polimeryzacji dienów sprzężonych i styrenu, dokonując podziału na kwasy i zasady Lewisa oraz układy kwasowo-zasadowe, które z kationami metali alkalicznych aktywnego centrum łańcucha polimerowego tworzą odpowiednio kompleksy typu δ i π oraz mieszane $\delta+\pi$ i $\delta-\pi$. Jednocześnie podkreślił ich znaczącą rolę w sterowaniu selektywnością i szybkością reakcji polimeryzacji, co pozwala uzyskać pożądaną mikrostrukturę powstającego łańcucha, jak i regulować czas przebywania w reaktorze, który w szczególności jest istotny dla procesów ciągłych. Mając na uwadze poprawę właściwości polimerów wskazał strategię wprowadzania grup funkcyjnych do łańcucha kauczków butadienowo-styrenowych poprzez α - i ω -funkcjonalizację oraz „in-chain”, co wiąże się z monitorowaniem postępu reakcji i kontrolowaniem ciężaru cząsteczkowego. W przypadku modyfikacji topologii kopolimerów popularnym rozwiązaniem jest stosowanie wielofunkcyjnych związków sprzęgających, jak np. czterochlorek krzemu, które prowadzą do nieliniowych struktur charakteryzujących się innymi właściwościami fizykochemicznymi niż ich analogiczne struktury liniowe. Ostatni podrozdział jest poświęcony wykorzystaniu pochodnych styrenu w α -funkcjonalizacji kauczków butadienowo-styrenowych bez wskazania jakie to związki.

Pod względem merytorycznym omówione zagadnienia są potraktowane minimalistycznie, o czym może świadczyć ogólnikowe omówienie zagadnienia kauczków, pominięcie przykładów funkcyjnalizacji i pochodnych styrenowych, czy ograniczenie wskazanych modyfikatorów głównie do tych użytych w pracy. Doktorant opracował przegląd literaturowy na podstawie 93 pozycji, przy czym połowa z nich została opublikowana przed 2000 rokiem, co wiąże się z wprowadzeniem wówczas nowych kauczków syntetycznych i ich pionierskich badań, które obecnie są rozwijane przy wykorzystaniu nowoczesnego sprzętu i bardziej precyzyjnych technik analizy.

W pracy doktorskiej pan mgr Babula skupia się na następujących celach badawczych:

- i) synteza pre-inicjatorów z udziałem wybranych pochodnych styrenu, opracowanie procedury dla procesu okresowego i ciągłego w skali laboratoryjnej;
- ii) synteza kopolimerów butadienowo-styrenowych w procesie okresowym i ciągłym, charakterystyka fizykochemiczna i ocena wydajności α -funkcjonalizacji z udziałem wybranego pre-inicjatora;
- iii) przygotowanie mieszanek gumowych i wulkanizatów z udziałem krzemionki jako wypełniacza i aktywatorów procesu wulkanizacji oraz ich charakterystyka mechaniczna;
- iv) przeskalowanie procesu laboratoryjnego do produkcyjnego i porównanie właściwości otrzymanych produktów.

Dyskusja wyników jest podzielona na 3 etapy: i) skala laboratoryjna reaktory okresowe, ii) skala laboratoryjna proces ciągły i iii) skala techniczna proces ciągły. W pierwszym etapie Doktorant przebadął efektywność tworzenia pre-inicjatorów używając cztery pochodne styrenu z różnymi ugrupowaniami (morfolinowa, pirolidynowa, *tert*-butoksylowa zabezpieczającą grupę

hydroksylową, dimetylosililo-bis(trimetylosililo)aminową zabezpieczającą grupę silanolową) z udziałem inicjatora *tert*-butylolitu i modyfikatora polarnego (TMEDA). Ze względu na możliwy rozdział produktów reakcji za pomocą wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej HPLC-GPC do dalszych badań wybrano ostatnią pochodną styrenu. Dalsze badania obejmowały dobór warunków syntezy, tj. czas reakcji (1s-120s), temperaturę (5-60°C), rodzaj modyfikatora polarnego (TMEDA, DTHFP, THF-DEA, DMEAEE, ETE, DMPiP, PMDETA, THF) i jego stężenie (0,1-5,0 M), stopień agregacji inicjatora (*n*-BuLi, *sec*-BuLi, *tert*-BuLi), kolejność dodawanych składników. Następnie, w wyniku polimeryzacji anionowej otrzymano kauczuki funkcjonalizowane pochodną styrenu, która była umieszczona wewnątrz łańcucha jako 1, 2 i 3 mery oraz na początku łańcucha poprzez α -funkcjonalizację z udziałem pre-inicjatora. Po uzyskaniu polimerów o zbliżonym składzie (~21% styrenu i 49-51% winylu), kiedy lepkość mieszaniny reakcyjnej nie ulegała dalszej zmianie do układu wprowadzono czynnik sprzęgający (czterochlorek krzemu), po czym z dodatkiem krzemionki sporządzono mieszanki gumowe, które poddano procesowi wulkanizacji. Do charakterystyki polimerów Doktorant zastosował analizy spektroskopowe ^1H NMR oraz FTIR w celu analizy mikrostruktury łańcucha, analizę chromatograficzną GPC-MALLS, aby wyznaczyć średnie ciężary cząsteczkowe i ich rozrzuty, analizę termiczną DSC do określenia temperatury zeszklenia oraz pomiary wiskozymetryczne. Z kolei wulkanizaty były badane pod kątem właściwości mechanicznych, tj. wytrzymałość na rozciąganie, ścieralność, parametry dynamiczne (moduł zachowawczy i stratności, współczynnik stratności, sztywność dynamiczna), parametry reologiczne (przyczepność i opory toczenia).

Drugi etap eksperymentów prowadzonych w procesie ciągłym uwzględniał dobór warunków syntezy pre-inicjatora, w tym z dodatkiem 1,3-butadienu w obecności różnych modyfikatorów polarnych (TMEDA, DTHFP), kolejność dodawania składników. Dalsze badania oraz charakterystyka polimerów i wulkanizatów była analogiczna do wyżej wymienionych w procesie okresowym. Do wytworzenia kauczuków w skali produkcyjnej zastosowano opracowaną metodę α -funkcjonalizacji z udziałem pre-inicjatora styrenowego i polimeryzację w procesie ciągłym, po czym właściwości produktów porównano z otrzymanymi w skali laboratoryjnej.

Badania potwierdziły najbardziej efektywną α -funkcjonalizację powyżej 92% w przypadku modyfikatorów polarnych, takich jak DTHFP i TMEDA, jak również wpływ ich stężenia na skład frakcyjny oligomerów powstających podczas syntezy pre-inicjatora, gdzie tym optymalnym był 1M, ale też zadowalające wyniki otrzymano przy mniejszym stężeniu (TMEDA). Z kolei zmiana temperatury nie wpływała znacząco na przebieg funkcjonalizacji, co było bardziej widoczne w przypadku dodatku monomeru 1,3-butadienu, ale ostatecznie ujemna temperatura była najbardziej niekorzystna. Odnośnie właściwości mechanicznych poprawę oporów toczenia odnotowano dla wulkanizatów na bazie okresowo α -funkcjonalizowanych kopolimerów, która była na podobnym poziomie jak dla kopolimerów statystycznie funkcjonalizowanych trzema jednostkami, zaś dla procesu ciągłego były to próbki z dwiema jednostkami funkcyjnymi wewnątrz łańcucha. Oddziaływania polimeru z wypełniaczem wzrastały wraz z grupami funkcyjnymi powodując wzrost lepkości Mooneya mieszanek gumowych i poprawę dyspersji krzemionki w

matrycy polimerowej. Przyczepność w warunkach mokrych była o połowę mniejsza dla produktów α -funkcjonalizowanych niż funkcjonalizowanych statystycznie. W przypadku procesu ciągłego istotnym czynnikiem była kolejność dozowanych reagentów, zaczynając od pochodnej styrenu i modyfikatora polarnego, a następnie inicjatora. Na tym etapie badań można stwierdzić, że otrzymane elastomery charakteryzują się dobrymi parametrami dynamicznymi, oporami toczenia i przyczepnością na nawierzchni mokrej, ale ich przerobowość wymaga poprawy, co motywuje do dalszych badań.

Praca o charakterze wdrożeniowym wymagała od Doktoranta umiejętności pracy laboratoryjnej, ale także dostosowanie badanych układów do skali produkcyjnej, co bardzo często wymaga dodatkowej modyfikacji warunków reakcji chemicznej. Z kolei charakterystyka fizykochemiczna i mechaniczna otrzymanych polimerów kauczukopodobnych i ich wulkanizatów, wymagała znajomości różnorodnych technik analitycznych.

Generalnie interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń merytorycznych, jednak niektóre zagadnienia wymagają wyjaśnienia:

- 1) odnosząc się do opisu odnośnie polimeryzacji anionowej, czy karboanion jest jedynym możliwym rodzajem aktywnego centrum? Proszę także podać inne grupy modyfikatorów polarnych - ligandów kompleksujących kationy metali alkalicznych w polimeryzacji anionowej innych monomerów niż styren czy dieny. Czy znane są stałe kompleksowania dla wymienionych w pracy ligandów i metali alkalicznych?
- 2) z podręczników wiadomo, że polimeryzacja anionowa ma charakter „żyjący” i w przeciwnym przypadku nie zachodzi, co oznacza, że reakcja terminacji spontanicznej nie występuje. Natomiast, Doktorant wskazuje na przebieg reakcji ubocznych, w tym przeniesienia aktywnego centrum na inny łańcuch (str.76), co oznacza zakończenie pewnej frakcji łańcuchów i jednocześnie przeczy podstawowemu mechanizmowi tego typu polimeryzacji. Proszę podać skalę % tych reakcji, gdyż ma to zasadnicze znaczenie odnośnie kontroli procesu.
- 3) co Autor miał na myśli pisząc na str.32: „bifunkcyjny inicjator do jednoczesnego wzrostu łańcucha z jednego centrum w dwóch kierunkach”?
- 4) proszę podać inne pochodne styrenowe, które były wcześniej opisane w literaturze dla reakcji funkcjonalizacji.
- 5) sygnały na rys.31 wymagają przypisania do protonów w określonej grupie chemicznej, z kolei na rys.30 wskazany sygnał przy ok. 733cm^{-1} jest nieobecny,
- 6) jak poprawnie można zastąpić potoczne określenie sprzęgacz (str.33), czy też bierne tłumaczenie z angielskiego titrowanie (str.105)? Czy rzeczywiście mieszacze są typu heliakalnego (str.106)?

Autor nie uniknął błędów typu: literówki w dużej ilości, niewyjaśnione skróty (np. HBU, Hx, MV, MU), skróty wprowadzone za późno (np. BD), niezdefiniowane oznaczenia (np.180k+ sprzęganie), od rys.38 brak korelacji numeracji z opisem w tekście, nazwy parametrów częściowo w j.angielskim (np. str.75 rys.34), brak rozdziału 5.4.3 wspomnianego na str.92, powtórzone tytuły rozdziałów 5.3.2 i 5.3.3.



Podsumowując, przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam pozytywnie. Autor zsyntezował kopolimery styrenowo-butadienowe różniące się lokalizacją funkcjonalizowanych grup styrenowych testując różnorodne warunki i charakter procesu polimeryzacji oraz jego skalę, a następnie otrzymał wulkanizaty wskazując ich duży potencjał jako elastomery znajdujące zastosowanie w przemyśle oponiarskim. Recenzowana praca spełnia kryterium wdrożenia ze względu na zastosowanie opracowanej metody funkcjonalizacji w skali produkcyjnej i zadowalające wyniki specjalistycznej analizy produktów przez odbiorców oraz wymóg artykułu związanego z tematyką pracy doktorskiej opublikowanego w recenzowanym czasopiśmie (*Journal of Applied Polymer Science* 2025, 142, e56409). Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr inż. Piotra Babulę do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.