



Politechnika Łódźka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 03.11.2025

prof. dr hab. inż. Joanna Pietrasik
Politechnika Łódźka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Babuli

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

Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Promotor pomocniczy: dr inż. Radosław Kozak

Odkrycie i wprowadzenie po raz pierwszy przez Michaela Szwarcę w 1956 r. terminu polimeryzacji żyjącej w odniesieniu do mechanizmu polimeryzacji anionowej styrenu z użyciem naftalenu sodowego jako inicjatora w tetrahydrofuranie (THF) zapoczątkowało nową erę w dziedzinie syntezy polimerów. Polimeryzacja ta przebiega bez reakcji terminacji lub transferu łańcucha, gdy w środowisku reakcji nieobecne są zanieczyszczenia, takie jak wilgoć lub dwutlenek węgla. W konsekwencji możliwym jest otrzymanie polimerów charakteryzujących się ściśle określoną masą cząsteczkową, dyspersyjnością, składem, architekturą czy mikrostrukturą.

Dzięki temu polimeryzacja anionowa na przestrzeni lat nieustannie wzbudza ogromne zainteresowanie środowiska zarówno akademickiego jak i przemysłu, ponieważ stanowi najskuteczniejszą i najbardziej niezawodną technikę syntezy polimerów, zapewniającą najwyższy stopień kontroli tego procesu.

Szeroka gama polimerów modelowych syntetyzowanych z wykorzystaniem polimeryzacji anionowej stała się przedmiotem licznych badań naukowych w dziedzinie fizyki polimerów, chemii fizycznej, jak również tych dotyczących samych zastosowań polimerów. Na przykład otrzymywane na skalę przemysłową elastomery termoplastyczne (TPE) na bazie polistyrenu (PS), polibutadienu (PB) i poliizoprenu (PI) (np. SBS, SIS) są dostępne na rynku od połowy lat 60 XX wieku, a obecnie stanowią jeden z ważniejszych sektorów przemysłu polimerowego, oferując szeroki zakres materiałów do różnorodnych zastosowań, od klejów i uszczelnaczy, po obuwie i modyfikatory asfaltu.

Kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) jest kolejną ważną grupą kopolimerów, której wielkość produkcji wynosi około 8 milionów ton rocznie do zastosowań



przemysłowych, głównie w produkcji opon. SBR jest zazwyczaj wytwarzany dwoma metodami, tj. w roztworze (S-SBR) i w emulsji (E-SBR). Polimeryzacja w roztworze przebiega głównie poprzez mechanizm polimeryzacji anionowej, co prowadzi do uzyskania lepszego SBR pod względem dyspersji, mikrostruktury i kontrolowanego rozkładu monomerów, o wysokiej funkcyjności grup końcowych. Obecnie wielu producentów SBR zmienia technologię jego produkcji ze względu na wysokie zapotrzebowanie na opony o wysokich osiąгах, zapewniających oszczędność paliwa, wysoką odporność na ścieranie, zmniejszone opory toczenia i niski ślad węglowy. Ponadto, funkcjonalizowane S-SBR są kompatybilne z napelniaczami polarnymi, takimi jak na przykład krzemionka, co umożliwia ich zastosowanie w oponach o wysokich osiąгах. Dlatego oczekuje się, że funkcjonalizowane S-SBR, syntetyzowane poprzez polimeryzację anionową, rozszerzą zakres swoich zastosowań przemysłowych w kierunku opon o właściwościach specjalnych.

Stąd należy stwierdzić, iż niniejsza rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Babuli pt. **„Badanie tworzenia preinicjatorów pochodnych styrenowych w polimeryzacji anionowej kopolimerów butadienowo-styrenowych”**, wykonana pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerak oraz Pana dr inż. Radosława Kozaka, wpisuje się w najnowsze trendy dotyczące syntezy funkcjonalizowanych kopolimerów SBR.

Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie efektywnej metody alfa funkcjonalizacji łańcuchów kopolimerów butadienowo-styrenowych, syntezowanych z użyciem polimeryzacji anionowej, z wykorzystaniem pochodnych styrenu jako związków funkcyjnych. Badania obejmowały analizę wpływu parametrów syntezy na wydajność funkcjonalizacji, ocenę znaczenia umiejscowienia grupy funkcyjnej w strukturze łańcucha na właściwości mechaniczno-dynamiczne kopolimerów, mieszanek gumowych oraz otrzymanych z nich wulkanizatów.

W podjętych badaniach Doktorant opracował skalowalną procedurę, wdrożoną w warunkach przemysłowych, odnoszących się do istniejącej linii produkcyjnej do ciągłej polimeryzacji S-SBR w firmie Synthos S.A. W badaniach wykorzystał pochodne styrenu zawierające grupy funkcyjne zdolne do oddziaływań z powierzchnią krzemionki oraz sadzy, powszechnie stosowanych w produkcji opon napelnaczy. Praca została zrealizowana w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat wdrożeniowy”.

Stwierdzam, iż cele pracy zostały jasno sformułowane, a przeprowadzone badania potwierdzają, że zostały one skutecznie zrealizowane.

Recenzowana rozprawa liczy 131 stron, układ dysertacji jest tradycyjny. Na początku rozprawy Autor zamieścił spis treści, dalej wykaz skrótów i oznaczeń, wprowadzenie, cel i zakres pracy, po których następuje część literaturowa, kolejno część badawcza, w której Doktorant opisał wyniki badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej, w reaktorach okresowych i jako proces ciągły oraz w rzeczywistych warunkach instalacji przemysłowej, dalej część eksperymentalna, odnosząca się do opisu odczynników, warunków polimeryzacji, oraz metod i warunków badania właściwości

wytworzonych materiałów. W kolejnych sekcjach Autor zawarł podsumowanie i wnioski, spis rysunków, spis tabel, całość rozprawy kończy rozdział zatytułowany *Bibliografia*. Do rozprawy nie załączono streszczenia odpowiednio w języku polskim i angielskim. Dorobek Doktoranta nie został również włączony do rozprawy. Dokumenty te dostarczono jako osobne pliki.

Część literaturowa to mocno skondensowany tekst, w którym wyróżniono sześć sekcji dotyczących kolejno: 1. polimerów zaliczanych do kauczków, 2. polimeryzacji anionowej, w szczególności jej mechanizmu oraz kinetyki, 3. modyfikatorów polarnych stosowanych w polimeryzacji dienów sprzężonych i styrenu, z uwzględnieniem typów, roli modyfikatorów zasadowych i kwasowych, oraz układów mieszanych, 4. funkcjonalizacji łańcucha kauczków butadienowo-styrenowych, z uwzględnieniem typów funkcjonalizacji, 5. modyfikacji topologii kopolimerów butadienowo-styrenowych, oraz 6. pochodnych styrenu wykorzystywanych w alfa funkcjonalizacji kauczków butadienowo-styrenowych. Ostatnia sekcja zwraca uwagę czytelnika na pewne luki w obecnym stanie wiedzy, które Doktorant zdecydował się podjąć i wyjaśnić w zrealizowanych pracach eksperymentalnych. Wobec powyższego niekwestionowany staje się nowatorski charakter zaplanowanych i zrealizowanych przez Pana mgr inż. Piotra Babuli badań.

Podsumowując, przegląd literatury jest napisany w sposób przystępny, z uwzględnieniem prac z ostatnich lat, dobór odpowiednich części rozprawy wydaje się uzasadniony. Pan mgr inż. Piotr Babula w konkretny sposób wprowadza czytelnika w zagadnienia dotyczące syntezy i modyfikacji kauczuku butadienowo-styrenowego, omawiając najistotniejsze aspekty, mając na uwadze mechanizm reakcji syntezy oraz wybrane zastosowanie tego typu kopolimeru.

Wydaje się jednak, że wiele z poruszonych zagadnień można by rozwinąć i omówić bardziej szczegółowo, odwołując się do konkretnych przykładów z literatury przedmiotu. Takie podejście pozwoliłoby uzyskać bardziej wnikliwy obraz obecnego stanu wiedzy. Ponadto ta część rozprawy nie jest wolna od drobnych uchybień edycyjnych i stylistycznych, które jednak w żadnym stopniu nie umniejszają jej wartości merytorycznej, dlatego pozwolę sobie ich nie przytaczać.

Część badawcza obejmuje trzystopniową ścieżkę rozwoju technologii, związaną z trzema etapami skalowania, tj. skalą laboratoryjną prowadzoną w reaktorach okresowych, skalą laboratoryjną w trybie ciągłym przy użyciu laboratoryjnej instalacji ciągłej oraz skalą w warunkach przemysłowych do produkcji kauczuku S-SBR firmy Synthos S.A. w Oświęcimiu.

W pierwszym etapie badań wytypowano cztery pochodne styrenu, które następnie zbadano pod kątem możliwości tworzenia pre-inicjatorów. Zawierały one następujące grupy funkcyjne: morfolinową (fST-1), piroolidynową (fST-2), hydroksylową (fST-3) i silanolową (fST-4), dwie ostatnie wykorzystano w formie zabezpieczonej grupami niereaktywnymi w polimeryzacji anionowej. Syntezę pre-inicjatorów przeprowadzono w

obecności modyfikatora polarnego, tj. N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (TMEDA), i bezwodnego heksanu, jako rozpuszczalnika, jako inicjator zastosowano *tert*-butylolit.

Otrzymane pre-inicjatory scharakteryzowano wykorzystując chromatografię HPLC-GPC. Ze względu na odpowiedni rozdział poszczególnych frakcji do dalszych badań stosowano jedynie pre-inicjator fSt-4.

W kolejnym kroku określono optymalne parametry syntezy pre-inicjatora, tzn. czas reakcji (od 1 do 120 sec) w obecności modyfikatora polarnego, 2,2-di(tetrahydrofurylo)propanu (DTHFP), znaczenie stopnia agregacji inicjatora (wykorzystanie trzech różnych izomerów butylolitu), temperaturę (od 5°C do 60°C), kolejności dodawania składników do mieszaniny reakcyjnej (mieszanie związku funkcyjnego z modyfikatorem, następnie z inicjatorem), oraz typu modyfikatora polarnego z grupy zasad Lewisa (osiem różnych związków, przy zróżnicowanych stężeniach). Pre-inicjatory były syntezowane bezpośrednio przez procesem polimeryzacji w reaktorach szklanych.

Uzyskane w procesie polimeryzacji kauczuki S-SBR charakteryzowano oznaczając ich właściwości fizyko-chemiczne, wykorzystując spektroskopię w podczerwieni FTIR, rezonans jądrowy ¹H NMR, chromatografię żelową GPC-MALLS, różnicową kalorymetrię skaningową DSC, wiskozymetr. W kolejnym kroku otrzymane kauczuki wykorzystano do sporządzenia mieszanek gumowych, zawierających między innymi napelniacze i zespół sieciujący, które następnie poddawane były procesowi wulkanizacji. Mieszanki gumowe i wulkanizaty charakteryzowane były pod kątem wyznaczenia czasów wulkanizacji, właściwości mechanicznych oraz lepkościowych.

Dodatkowo zbadano wpływ lokalizacji związku funkcyjnego wzdłuż łańcucha S-SBR na właściwości kauczuków, mieszanek i wulkanizatów, wskazując na istotną rolę grup końcowych łańcucha na zbadane właściwości mieszanek gumowych (poprawa parametrów związanych z oporami toczenia).

Odnosząc się do tej części rozprawy proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do następujących pytań/komentarzy:

1. Z jaką dokładnością można kontrolować 1 sekundowy czas reakcji?
2. Skąd wynikał stosunek molowy modyfikatora polarnego względem inicjatora, 3:1?
3. Czy w przypadku wydajności syntezy pre-inicjatora mniejszej aniżeli 100%, widoczne są różnice w aktywności w procesie polimeryzacji pre-inicjatora i inicjatora powstałego z niefunkcjonalizowanego styrenu?
4. Tabela 6 nie zawiera błędów wyznaczenia danych wartości, warto na przyszłość to uwzględnić.

Kolejna część rozprawy dotyczy doboru warunków syntezy pre-inicjatorów polimeryzacji w trybie ciągłym. Jedyną zmienną w tym układzie w porównaniu z polimeryzacją prowadzoną w reaktorach okresowych był dodatek 90 ppm 1,3-butadienu (czasem Autor podaje błędnie 1,2-butadien). Miało to znaczący wpływ na efektywność funkcjonalizacji i rozkład mas otrzymanego kauczuku. Ponownie określono wpływ

kolejności dodawania reagentów, temperatury czy typu modyfikatora na wydajność alfa funkcjonalizacji. Tabela 9 również nie uwzględnia błędów wyznaczenia zawartych wartości.

Ostatni rozdział prac eksperymentalnych dedykowany jest porównaniu właściwości kauczuków otrzymanych z wykorzystaniem pre-inicjatora fSt-4 w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Polimeryzacje w skali przemysłowej prowadzono uzyskując ok. 63 ton kauczuku. Polimeryzacja kauczuku biegła w trzech reaktorach, obciążenie 3,2 tony/godz, temperatura 78°C, stężenie monomerów 24%. Reakcje prowadzono z wykorzystaniem w syntezie pre-inicjatora pochodną styrenu fSt-4, w obecności modyfikatora polarnego, DTHFP, oraz BuLi. Kluczowym było dodanie reagentów w odpowiedniej kolejności. Układ reakcyjny odpowiadał temu, wykorzystanemu w skali laboratoryjnej. Otrzymany produkt wydzielano z rozpuszczalnika w procesie destylacji z parą wodną. Reakcje syntezy pre-inicjatora prowadzono w temperaturze pokojowej, w czasie 5 min. Nie było możliwym pobranie próbki utworzonego pre-inicjatora, dlatego w celu oceny wydajności syntezy pre-inicjatora porównano właściwości otrzymanych kopolimerów. Zbliżone właściwości kauczuku, mieszanek oraz wulkanizatów do odpowiednich próbek otrzymanych w skali laboratoryjnej świadczą o skutecznej funkcjonalizacji łańcuchów S-SBR. Pojedyncze rozbieżności przypisano do nieznaczących różnic w budowie łańcuchów, wynikających między innymi z trudności technicznych w przypadku procesów przemysłowych.

Z zawartych informacji wynika, iż próby w warunkach przemysłowych nie były powtarzane.

Nasuwać się pytania: 1. Czy należy sądzić, iż opracowana metodyka syntezy pre-inicjatora, a zatem funkcjonalizacji S-SBR, ma szansę być wykorzystywana w produkcji przemysłowej firmy Synthos S.A.? Czy też będzie stanowiła punkt wyjścia w dalszych modyfikacjach, zmierzających do uzyskania lepszego przetwórstwa otrzymanego materiału?

2. Czy można przyjąć, iż dalsze zwiększenie skali nie zmieni znacząco opracowanych na tym etapie parametrów syntezy kauczuku S-SBR w warunkach przemysłowych?

Następująca kolejno część eksperymentalna podaje charakterystykę stosowanych odczynników, omawia metody badawcze oraz procedury stosowane do syntezy kauczuku w poszczególnych etapach, jak również mieszanek i wulkanizatów otrzymanych na bazie syntezowanego kauczuku.

Dysertację zamyka podsumowanie całej pracy, w którym Pan mgr inż. Piotr Babuła przedstawił najistotniejsze osiągnięcia swoich badań. Należy podkreślić, iż zaproponowane przez Pana mgr inż. Piotra Babulę rozwiązanie zostało przetestowane na różnym poziomie, tzn. z wykorzystaniem reaktorów okresowych w skali laboratoryjnej, poprzez pracę w warunkach ciągłych i ostatecznie w skali produkcyjnej. Uzyskane kopolimery dzięki modyfikacji wykazywały powinowactwo do cząstek krzemionki, co w

konsekwencji miało pozytywny wpływ na wybrane właściwości otrzymanych wulkanizatów. Nie wszystkie parametry wulkanizatów okazały się być optymalne z punktu widzenia zastosowania tego kauczuku do produkcji opon samochodowych. Uzyskane dane od producentów opon samochodowych na bazie kauczuku SBR pozwolą na dalsze modyfikacje uzyskanego kauczuku.

W mojej ocenie Pan mgr inż. Piotr Babula wykonał bardzo sumienną pracę eksperymentalną, która mając na uwadze skalę w jakiej prowadzono badania, stawia przez eksperymentatorem wiele wyzwań. Podjęta tematyka rozprawy, jak również zakres zrealizowanych prac wymagał od mgr inż. Babuli dogłębnej wiedzy z zakresu chemii, fizyko-chemii polimerów, jak również inżynierii procesowej. Uzyskane wyniki stawiają przed czytelnikiem wiele interesujących pytań, które niewątpliwie umożliwią dalszy rozwój tego obszaru tematycznego.

W swoim dorobku Pan mgr inż. Piotr Babula ma 1 publikację, która ukazała się w czasopiśmie o ugruntowanej pozycji w obszarze nauki o polimerach; jest w niej pierwszym Autorem. Jest to wystarczający dorobek na tym etapie drogi zawodowej.

Na podstawie powyższej dyskusji uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia **20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187, Dz. U. 2023 r. poz. 742)** i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Babulę do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

