

Prof. dr hab. inż. **Piotr Kurcok**

Zabrze, 3 grudnia 2025r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Babuli pt.: „Badanie tworzenia preinicjatorów pochodnych styrenowych w polimeryzacji anionowej kopolimerów butadienowostyrenowych”

realizowanej w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego i firmie Synthos
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. **Ewy Schab-Balcerzak**
z udziałem **dr. inż. Radosława Kozaka** (promotor pomocniczy)

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest **uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 30.09.2025r. i pismo Dyrektora Instytutu Chemii UŚ, Pana prof. dr hab. Roberta Musioła** (pismo z dnia 01.10.2025 r.). Po wstępnej analizie treści rozprawy przestanej mi przez Pana Dyrektora stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantem żadnych wspólnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

1. Znaczenie tematyki, przedmiot i dyscyplina naukowa rozprawy

Kauczuki butadienowo-styrenowe już od ubiegłego stulecia stanowią podstawowy surowiec dla szerokiej gamy zastosowań w przemyśle gumowym. Są one najczęściej stosowanymi kauczkami syntetycznymi na świecie, otrzymywanymi głównie metodą emulsyjną lub roztworową. Ich najważniejsze zastosowanie to przede wszystkim produkcja opon, ale także obuwia, uszczelnień, kabli i innych wyrobów gumowych. Dzięki odporności na ścieranie, elastyczności i niskim kosztom produkcji mają ogromne znaczenie gospodarcze i technologiczne.

Powszechność użycia tych materiałów generuje wiele problemów związanych ich zużywaniem, zarówno użytkowych jak i ekologicznych. W ostatnich latach problemy ekologiczne związane z użyciem materiałów polimerowych to obecność w przyrodzie nano- i mikroplastików i działania z ograniczeniem emisji takich cząstek do środowiska co generuje intensywne badania mające na celu opracowanie materiałów gumowych o polepszonych właściwościach użytkowych i wyższej trwałości.

Wiele ośrodków badawczych aktywnie pracuje nad tworzeniem kauczków o precyzyjnie kontrolowanej mikrostrukturze, masie molowej i specjalnie funkcjonalizowanych łańcuchach polimerowych. Funkcjonalizowane kauczuki butadienowo-styrenowe stanowią specyficzną grupę kauczków, w których łańcuchy polimerowe są modyfikowane grupami funkcyjnymi zlokalizowanymi wzdłuż łańcucha kopolimeru lub na jego końcach. Modyfikacje te mają na celu poprawę interakcji kopolimeru z wypełniaczami (głównie krzemionką) oraz poprawę właściwości reologicznych i mechanicznych

wytwarzanych wyrobów gumowych takich jak opory toczenia, przyczepność i odporność na ścieranie, szczególnie istotnych w przemyśle oponiarskim.

Przedmiotem niniejszej pracy jest opracowanie i optymalizacja efektywnej metody α -funkcjonalizacji kopolimerów butadienowo-styrenowych z wykorzystaniem wybranych pochodnych styrenu, które wprowadzono do łańcucha polimerowego przez utworzenie preinicjatora bezpośrednio przed procesem kopolimeryzacji. Celem przeprowadzonych badań było poznanie możliwości sterowania procesem kopolimeryzacji (tworzenie preinicjatora styrenowego i jego użycie w kopolimeryzacji styrenu i butadienu) oraz określenie wpływu funkcjonalizacji na właściwości otrzymanych kopolimerów oraz wytworzonych z nich wulkanizatów.

Szczególną uwagę w niniejszej rozprawie poświęcono również implementacji uzyskanych wyników badań podstawowych w opracowaniu technologii otrzymywania funkcjonalizowanych kauczków butadienowo-styrenowych w skali przemysłowej w procesie ciągłym.

Opracowanie efektywnej metody funkcjonalizacji kopolimerów butadienowo-styrenowych oraz określenie wpływu funkcjonalizacji na właściwości otrzymanych kopolimerów i ich wulkanizatów stanowi cel poznawczy recenzowanej rozprawy. Zatem **zakres rozprawy dotyczy problemów nowych, ważnych ze względów naukowych i istotnych ze względów aplikacyjnych**. Ponadto niezwykle ważnym dla realizacji pracy doktorskiej było opracowanie uniwersalnej, łatwej w kontroli i skalowalnej procedury wytwarzania funkcjonalizowanych kauczków styrenowo-butadienowych, możliwej do wdrożenia w warunkach przemysłowych – w oparciu o istniejącą linię produkcyjną ciągłej polimeryzacji rozpuszczalnikowej w firmie Synthos S.A. w Oświęcimiu.

Zgodnie z podziałem przedstawionym w Rozporządzeniu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 11 października 2022 r. (Dz.U. z 2022, poz. 2202) w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych rozprawa ta kwalifikuje się do ***dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych*** i wchodzącej w jej skład dyscypliny naukowej ***nauki chemiczne***.

2. Cel rozprawy

Rozprawa zawiera jasno określony cel, jakim jest: „*opracowanie metody efektywnej α -funkcjonalizacji łańcucha kopolimerów butadienowo-styrenowych otrzymywanych z użyciem polimeryzacji anionowej, z wykorzystaniem pochodnych styrenu jako związków funkcyjnych* (s.14).

Tak sformułowany cel ma charakter opisowy, jest merytorycznie właściwy oraz jasny i zrozumiały. Odzwierciedla poprawnie istotę i zakres recenzowanej rozprawy.

Ponadto w Doktorant sformułował i poddał weryfikacji trzy hipotezy badawcze dotyczące istotności umiejscowienia grupy funkcyjnej w łańcuchu kopolimeru, wpływu agregacji inicjatora metaloorganicznego na udział struktur oligomerycznych pochodnych styrenu oraz wpływu ograniczenia powstawania tychże struktur na zwiększenie wydajności funkcjonalizacji co powinno przełożyć się na poprawę parametrów użytkowych mieszanek gumowych.

Realizacja celu oraz weryfikacja hipotez miała za zadanie nie tylko doprowadzić do zbadania problemów ważnych z punktu widzenia naukowego ale także opracowania uniwersalnej, łatwej w kontroli i skalowalnej procedury wytwarzania funkcjonalizowanych kauczków -butadienowo-styrenowych, możliwej do wdrożenia w warunkach przemysłowych.

3. Układ rozprawy

Recenzowana rozprawa jest pracą naukową, w której podstawowe znaczenie mają badania eksperymentalne. Integralną częścią tych badań jest szeroka analiza uzyskanych wyników oraz ich implementacja w skali przemysłowej w procesie ciągłym. Niezależnie od tego ważnym elementem rozprawy jest także krytyczny przegląd literatury związanej z jej tematem.

Rozprawa składa się z sześciu głównych rozdziałów, zawierających kolejno: (1) poprzedzone wykazem skrótów i oznaczeń wprowadzenie, (2) cel i zakres pracy, (3) część literaturową, (4) część badawczą, (5) część eksperymentalną oraz (6) podsumowanie i wnioski. Rozprawa zawiera także: spis rysunków, spis tabel i bibliografię. Brakuje natomiast streszczenia w języku polskim i angielskim. **Podsumowując stwierdzam, że układ treści rozprawy jest prawidłowy i typowy dla rozpraw doktorskich z dziedziny nauk chemicznych.**

Rozprawa składa się z 131 stron i zawiera 12 tabel oraz 55 rysunków. Cytowana literatura liczy 93 pozycje, przy czym zdecydowaną większość (ponad 95%) stanowią prace obcojęzyczne, zarówno starsze jak i z ostatnich lat. **Dobór literatury cytowanej jest trafny i obejmuje aktualne pozycje znajdujące się w obiegu światowym.**

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Funkcjonalizowane kauczuki butadienowo-styrenowe są jednymi z najważniejszych polimerów oponiarskich na świecie, ponieważ skutecznie rozwiązują niektóre z głównych problemów w zakresie wydajności w inżynierii opon. Ich znaczenie polega na jednoczesnej poprawie oporów toczenia, przyczepności do mokrej nawierzchni, trwałości i kompatybilności z nowoczesnymi wypełniaczami, takimi jak np. krzemionka. Badania nad funkcjonalizowanymi kopolimerami butadienowo-styrenowymi są przedmiotem intensywnych badań naukowych i wielu prac wdrożeniowych. Jednakże w mojej opinii, zakres prac przedstawionych w rozprawie dotyczy nowej wiedzy naukowej i technicznej i pozwala stwierdzić, że **temat oraz zakres recenzowanej rozprawy mają charakter oryginalny, odpowiadają aktualnym potrzebom społecznym i są określone trafnie pod względem naukowym i aplikacyjnym.**

Przegląd literatury, przedstawiony w rozdziale trzecim rozprawy, zawiera nieco krótki przegląd aktualnego stanu wiedzy światowej z tematyki dotyczącej zarówno polimeryzacji anionowej z użyciem alkaliów litowych oraz problemów funkcjonalizacji kopolimerów butadienowo-styrenowych. **Wyniki analizy aktualnego stanu wiedzy zawierają jednak istotne informacje, jakie były niezbędne do właściwego określenia zakresu dalszych prac realizowanych w ramach rozprawy.**

Wyniki badań wykonanych przez Doktoranta (Część badawcza) mają ważne znaczenie zarówno poznawcze jak i użytkowe. Znaczenie poznawcze tych rezultatów wynika głównie z tego, że dotyczą one ciągle nie do końca poznanego obszaru wiedzy, a w szczególności wytwarzania nowych funkcjonalizowanych kauczuków butadienowo-styrenowych. Doktorant w tej części przedstawił wyniki badań dążących do osiągnięcia celu pracy tj. opracowania metody efektywnej funkcjonalizacji kauczuków-butadienowo-styrenowych i weryfikujących słuszność postawionych hipotez. Zrozumienie mechanizmów procesu oraz oddziaływań między reagentami i modyfikatorami pozwoliła Doktorantowi na dogłębne poznanie badanych reakcji **co stanowi to istotny wkład Doktoranta w poznanie tych problemów.** Ponadto w recenzowanej rozprawie niezwykle istotne są aspekty aplikacyjne i wykazanie możliwości wykorzystania opracowanej metody do produkcji funkcjonalizowanych kauczuków butadienowo-styrenowych w skali produkcyjnej.

Za istotne osiągnięcie Doktoranta uznaję:

- wykazanie, że stosując wybrany monomer funkcyjny (fSt-4) możliwe jest otrzymanie funkcjonalizowanych kauczków butadienowo-styrenowych z wydajnością funkcjonalizacji powyżej 90%;
- wykazanie, iż zarówno charakter jak i stężenie polarnego modyfikatora stosowanego w badanym procesie tworzenia preinicjatora mają decydujący wpływ na skład frakcyjny tworzących się oligomerów;
- określenie wpływu umiejscowienia merów z grupą funkcyjną (α -funkcjonalizacja i funkcjonalizacja statystyczna) w kauczukach otrzymanych odpowiednio w procesie okresowym i ciągłym, na poprawę oporów toczenia;
- opracowanie skalowalnej metody wytwarzania α -funkcjonalizowanych kauczków butadienowo-styrenowych oraz przeprowadzenie syntezy w skali produkcyjnej w procesie ciągłym.

Podsumowując stwierdzam, że wyniki uzyskane w ramach pracy potwierdziły, że odpowiednio zaprojektowane pre-inicjatory oparte na przebadanej pochodnej styrenu, mogą być efektywnie wykorzystywane do α -funkcjonalizacji, nawet w warunkach procesu ciągłego, przy zachowaniu wysokiej wydajności i skalowalności procesu. Szczególne znaczenie w prowadzonych syntezach miała kolejność dodawania substratów do mieszaniny reakcyjnej gdyż, jak wykazał Doktorant, miało to ogromny wpływ na przebieg tworzenia pre-inicjatorów, zwłaszcza w kontekście ograniczenia ich oligomeryzacji. Opracowana metoda pozwoliła na uzyskanie materiałów o zwiększonym powinowactwie do krzemionki, lepszej dyspersji wypełniacza i poprawionej charakterystyce dynamicznej oraz pozwoliła na zmniejszenie oporów toczenia, co ma istotne znaczenie w kontekście zastosowania kauczków butadienowo-styrenowych w nowoczesnych mieszankach gumowych.

Badania eksperymentalne realizowane przez Doktoranta zostały wykonane w szerokim zakresie, przy użyciu zarówno tradycyjnych, jak i nowoczesnych technik badawczych. Badania te obok opracowania procedur procesów okresowych i ciągłych w skali laboratoryjnej i procesu ciągłego w skali produkcyjnej obejmowały: oznaczenie mas molowych preinicjatorów (HPLC-GPC), oznaczenie mas molowych kopolimerów butadienowo-styrenowych (GPC), badania mikrostruktury otrzymanych kopolimerów (^1H NMR oraz ATR-FTIR), wyznaczenie temperatury zeszklenia kopolimerów oraz badania lepkości oraz właściwości lepkosprężystych. Doktorant opisał również sposób otrzymywania mieszanek gumowych, procedurę ich wulkanizacji oraz badania właściwości mechanicznych (maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell), testy ścieralności a także badania właściwości lepkosprężystych (DMA) otrzymanych wulkanizatów.

Część eksperymentalna rozprawy została wykonana w sposób właściwy. Poprawnie dobrane zostały poszczególne metody badawcze i związana z nimi aparatura badawcza, oraz warunki wykonywania pomiarów.

5. Uwagi krytyczne

W rozprawie Doktorant nie ustrzegł się pewnych nieprawidłowości na które chciałbym zwrócić uwagę:

- na s. 1 i 15 Doktorant używa określenia „anionowa polimeryzacja kopolimerów/kauczków butadienowo-styrenowych”; rodzi się pytanie: co Doktorant miał na myśli używając tego określenia?;
- przedstawione w rozprawie widmo ^1H NMR (rys.31) powinno jednak być opisane w sposób typowy dla widm prezentowanych w większości artykułów publikowanych w czasopismach naukowych;

- czy w badaniach mas molowych otrzymywanych kopolimerów był wyznaczany gradient współczynnika załamania (dn/dc) czy była to dana uzyskana z literatury (w takim wypadku należało by podać odnośnik literaturowy);

- proszę w ramach odpowiedzi na recenzję o krótki komentarz (jeśli pozwala na to polityka firmy Synthos) nt. kierunku dalszych badań mających na celu poprawę „przerobowości” (czy też właściwości przetwórczych);

Doktorantowi nie udało się uniknąć błędów typu edycyjnego takich jak np. opisy w języku angielski (Rys. 10 i 34, Tab. 10); niefortunne zdefiniowanie *sec*- i *t*-butylolitu w Wykazie skrótów czy nagminne cytowania w bibliografii tylko pierwszego autora publikacji (pozostali mieszczą się w zwrocie „*et al.*”); zdarzają się też cytowania gdzie drugi autor jest zaprezentowany tylko inicjałami np. pozycie 41-43; w pozycji 46: brak nazwy czasopisma i stron.

6. Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter **oryginalnej pracy naukowej, zawierającej ważne elementy poznawcze i aplikacyjne**. Została ona wykonana i przedstawiona zgodnie z metodologią prowadzenia oraz prezentowania prac naukowych. **Wyniki badań przedstawione w rozprawie stanowią ważny wkład Doktoranta w rozwój nauk chemicznych, a w szczególności w rozwój wiedzy o syntetycznych kauczukach. Sposób przeprowadzenia badań, osiągnięte wyniki oraz forma ich przedstawienia świadczą o dojrzałości naukowej Doktoranta, posiadaniu przez Niego ogólnej wiedzy naukowej z zakresu nauk chemicznych, a także o dobrym przygotowaniu do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.** Należy zwrócić uwagę, że uzyskane wyniki stanowią podstawę publikacji w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu (*J. Appl. Polym. Sci.*) oraz doprowadziły do opracowania i wdrożenia technologii wytwarzania funkcjonalizowanego kauczuku butadienowo-styrenowego o wysokim stopniu funkcjonalizacji (powyżej 90%).

Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki badań oraz sposób ich interpretacji jak również fakt ich wdrożenia, stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Piotra Babuli pt. „*Badanie tworzenia preinicjatorów pochodnych styrenowych w polimeryzacji anionowej kopolimerów butadienowostyrenowych*” **w pełni spełnia** wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W związku z tym wnoszę do **Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego** o przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie Pana mgr. inż. Piotra Babulę do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.