



dr hab. inż. Katarzyna Jaszczyk

Gliwice 07.09.2015

Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Piotra Łątki pt. „Synteza i charakteryzacja polimerów funkcjonalnych aktywnych w procesie katalitycznego utleniania węglowodorów”****Wprowadzenie**

Praca mgr Piotra Łątki pt. „Synteza i charakteryzacja polimerów funkcjonalnych aktywnych w procesie katalitycznego utleniania węglowodorów”, wykonana pod kierunkiem dr hab. Ewy Witek, ma interdyscyplinarny charakter. Łączy ona problematykę otrzymywania funkcjonalnych materiałów polimerowych z problematyką katalitycznego utleniania podstawowych surowców petrochemicznych i dotyczy immobilizacji N-hydroksyftalimidu (NHPI), związku o dużej aktywności katalitycznej w wolnorodnikowych procesach utleniania, na polimerowych nośnikach. Dzięki immobilizacji NHPI otrzymać można heterogeniczne katalizatory procesu utleniania, których wykorzystanie ma wiele zalet w porównaniu z katalizą homogeniczną. Do podstawowych zalet katalizy heterogenicznej zaliczyć należy trwałość, stabilność i łatwość oddzielania katalizatorów, dzięki czemu procesy technologiczne prowadzone z ich udziałem stają się bardziej ekonomiczne i ekologiczne.

**Ocena merytoryczna**

Celem pracy Pana mgr Piotra Łątki było opracowanie skutecznych metod chemicznej i/lub fizycznej immobilizacji NHPI na nośnikach polimerowych. Immobilizacji fizycznej poddawał Doktorant zarówno NHPI jak i jego pochodne (zsyntezowane w ramach pracy) o zmienionej hydrofilowości, wykorzystując polimery usieciowane o różnej strukturze i charakterystyce i prowadząc proces immobilizacji „in situ” na etapie polimeryzacji

sieciującej, jak również metodą sorpcji z roztworu. Do immobilizacji chemicznej wykorzystał Pan mgr Piotr Łątka polimery zawierające grupy funkcyjne odpowiednie do tej immobilizacji (aminowe lub hydroksylowe) a także podjął próbę otrzymania monomerycznych prekursorów NHPI, które następnie poddał polimeryzacji sieciującej.

Pracę swoją rozpoczął Doktorant od szczegółowego przeglądu literaturowego, w którym dużo uwagi poświęcił zarówno procesom utleniania, opisując mechanizmy, stosowane katalizatory i czynniki utleniające ze szczególnym uwzględnieniem utleniania wobec NHPI, jak również przedstawił dotychczasowy stan wiedzy i badań na temat immobilizacji NHPI na nośnikach polimerowych i krzemionkowych. Osobne rozdziały w części literaturowej poświęcił Doktorant sieciującej polimeryzacji monomerów winylowych oraz poliwiniloaminie, którą później wykorzystał w swojej pracy do chemicznej immobilizacji NHPI z udziałem I -rzędowych grup aminowych. Synteza usieciowanej poliwiniloaminy została opracowana wcześniej w Zespole Chemii Polimerów UJ. Oceniając zakres merytoryczny części literaturowej, stwierdzam, że Doktorant dokonał bardzo rzetelnej analizy doniesień literaturowych dotyczących tematu dysertacji, a dobór tematów i ich ujęcie pozwoliło na bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do dalszej części pracy, stanowiącej już własny dorobek Doktoranta.

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury dotyczącej zagadnień immobilizacji NHPI na nośnikach polimerowych, dokonał Doktorant wyboru polimerów, które można zastosować do immobilizacji. W swojej pracy wykorzystał Doktorant zarówno sposoby fizycznej immobilizacji, jak i dokonał wielu prób związania kowalencyjnego NHPI z nośnikiem polimerowym. Ze względu na obecność w cząsteczce NHPI tylko jednej grupy funkcyjnej, odpowiedzialnej za aktywność katalityczną związku, do immobilizacji chemicznej zmuszony był Doktorant stosować funkcyjne pochodne NHPI, a właściwie funkcyjne prekursory NHPI, które były przekształcane do aktywnej formy katalitycznej dopiero po immobilizacji. Jako prekursor NHPI stosował Doktorant chlorek bezwodnika trimelitowego, wykorzystując reaktywną grupę chlorokwasową do kowalencyjnego połączenia z polimerami posiadającymi grupy aminowe lub hydroksylowe, z zachowaniem grupy bezwodnikowej, niezbędnej do utworzenia aktywnej katalitycznej grupy N-hydroksylowej. W swojej pracy wykorzystał Doktorant zarówno znane i dobrze opisane w literaturze polimery usieciowane, jak również podjął się zadania otrzymania nowych monomerów, a później ich polimeryzacji aby otrzymać nośniki o pożądanych właściwościach zdolne do immobilizacji NHPI z dobrą wydajnością. Uważam, że wybór polimerów do badań był bardzo trafny i umożliwił Doktorantowi przeanalizowanie wpływu wielu czynników na

właściwości końcowych produktów i pozwolił nakreślić kierunki dalszych badań nad polimerowymi nośnikami. Na szczególną uwagę zasługuje fakt otrzymania monomerycznych prekursorów NHPI, i przeprowadzone badania nad polimeryzacją sieciującą tych monomerów. Są to niewątpliwie zagadnienia stanowiące ważny naukowy aspekt ocenianej rozprawy.

W ramach pracy otrzymał Doktorant szerokie spektrum polimerów o potencjalnych właściwościach katalitycznych w procesach utleniania wolnorodnikowego, zawierających różne ilości NHPI związanego fizycznie lub chemicznie z nośnikiem. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane za pomocą wybranych metod fizyko-chemicznych a wybrane heterogeniczne katalizatory poddane zostały testom katalitycznym w procesie utleniania węglowodorów, w celu oceny i porównania ich właściwości katalitycznych. Zarówno metody polimeryzacji jak i techniki badawcze zostały poprawnie dobrane i dobrze wykorzystane przez Doktoranta.

Badania przeprowadzone przez Doktoranta są cenne z technologicznego punktu widzenia. Pozwoliły one opracować nowe materiały o znaczeniu praktycznym. Mają one także charakter poznawczy. Ze względu na niewielką ilość doniesień literaturowych na temat immobilizacji NHPI na polimerowych nośnikach, praca doktorska pana Piotra Łątki stanowi cenne uzupełnienie wiedzy na temat możliwości immobilizowania i syntezy nowych nośników.

### **Ocena formalnej strony pracy**

Recenzowana rozprawa została przedstawiona na 164 stronach, a jej układ jest klasyczny. Praca została podzielona na 7 rozdziałów. Oprócz wprowadzenia, celu pracy i podsumowania, zawiera obszerną część literaturową, podzieloną na 6 podrozdziałów, część eksperymentalną, w której wyróżniono metodykę badań i część preparatywną oraz rozdział opisujący badania własne Doktoranta i ich wyniki. W pracy zacytowano 140 pozycji literaturowych. Układ pracy jest poprawny i nie budzi zastrzeżeń. Wyniki badań są z reguły dobrze udokumentowane i przedstawione w postaci tabel, rysunków i schematów. Na szczególną pochwałę zasługuje schematyczne ujęcie planu realizowanych badań, co pozwala czytelnikowi lepiej odnaleźć się w gąszczu wielu opisywanych syntez i sposobów immobilizacji.

Większość z prezentowanych w pracy wyników badań przedstawiona jest w tabelach. Stanowi to pewien minus, ponieważ zobrazowanie niektórych z tych wyników, szczególnie porównujących te same właściwości dla różnych preparatów, byłoby bardziej czytelne na

wykresach. Podobnie, opisy widm FTIR, charakteryzujących otrzymane materiały byłyby łatwiej interpretowalne, gdyby chociaż wybrane widma przedstawiono w postaci graficznej oznaczając pasma potwierdzające powstanie oczekiwanych struktur chemicznych.

Powyższa uwaga ma oczywiście drugorzędny charakter i nie kwestionuje poprawności interpretacji wyników rozprawy, ani jej wysokiego poziomu naukowego.

**Kwestie wymagające bliższego wyjaśnienia przez Doktoranta są następujące:**

- Immobilizacja NHPI w kopolimerze S/DVB (rozdział 4.1.1) Str. 47. Zawartość NHPI wynosiła 6,3 % wag. (tab. 4-1). Dlaczego ilość NHPI w kopolimerach otrzymanych metodą blokową była prawie trzykrotnie mniejsza niż w kopolimerach otrzymywanych metodą suspensyjną? Dlaczego nie otrzymano preparatów o zbliżonej (lub równej) zawartości NHPI do porównania właściwości katalitycznych? W jaki sposób oznaczano zawartość NHPI w preparatach otrzymywanych metodą polimeryzacji suspensyjnej?
- Z czego wynikało formowanie nieregularnych ziaren w przypadku zastosowania inicjatorów redox w polimeryzacji suspensyjnej? Jakie właściwości hydrofilowo-hydrofobowe posiadają te inicjatory?
- Immobilizacja NHPI w kopolimerze NVF/NMBA (rozdział 4.1.2). Dlaczego w tego rodzaju nośnikach założono stopień usieciowania 25 % (zupełnie różny od stopnia usieciowania kopolimerów S/DVB).
- W przypadku otrzymywania preparatów katalitycznych metodą polimeryzacji blokowej otrzymane polimery rozdrabniano mechanicznie („mielono do pożądanego uziarnienia” – cyt. Część preparatywna str. 117). Co w tym przypadku oznacza pożądane uziarnienie, jakie ono było i jak je oznaczano? Nie podano tych wartości w części 4 pracy, omawiającej wyniki badań własnych, a jedyna wzmianka o uziarnieniu pojawia się przy opisie metody przeprowadzenia testów katalitycznych.
- W przypadku preparatów otrzymywanych metodą polimeryzacji suspensyjnej uziarnienie oceniano jedynie na podstawie obserwacji pod mikroskopem optycznym i w tabelach podano jedynie zakres średnic. W przypadku katalizatorów dobrze byłoby znać średnie uziarnienie i rozrzut wielkości ziaren. W jaki sposób określano wielkość ziaren za pomocą mikroskopu optycznego? Jak

dużo ziaren mierzono i na podstawie ilu obrazów dokonywano tych pomiarów, jakie było powiększenie?

- Kolejny parametr, który może mieć bardzo duże znaczenie dla procesów katalitycznych to morfologia ziaren –. Na rysunku 4-2, na stronie 62, pokazano obrazy mikroskopowe kopolimeru NVF/DVB otrzymanego w polimeryzacji suspensyjnej, które wg Doktoranta pokazują morfologię ziaren. Niestety, mikroskop optyczny przy takim powiększeniu nie pozwala jednoznacznie ocenić morfologii, a jedynie ocenić kształt i regularność kształtu oraz rozmiary i rozrzut otrzymanych ziaren. Dlaczego nie zastosowano innej metody niż mikroskopia optyczna do oceny morfologii ziaren i oceny rozwinięcia ich powierzchni?

**Inne uwagi szczegółowe (nie wymagające wyjaśnienia):**

- Niepoprawne wydaje mi się stosowanie określenia faza zwarta zamiast powszechnie stosownego faza ciągła, w procesach polimeryzacji suspensyjnej.
- Używanie zastępczo określeń polimer usieciowany i sieć polimerowa nie jest właściwe. Pierwsze z tych określeń jest szersze i dotyczy materiału o określonych cechach fizyko-chemicznych, a drugie stosowane jest tylko w przypadku stosunkowo gęsto usieciowanych polimerów, w których wyróżnienie pierwotnych łańcuchów polimerowych jest niemożliwe i służy raczej do definiowania struktury fizycznej.
- Niezręczne jest sformułowanie: kopolimery porowate i jednorodne. Porowate mogą być raczej materiały otrzymane w wyniku kopolimeryzacji.
- Na str. 62 odniesienie w tekście do rysunku 4-1, powinno być przypisane do rysunku 4-2.
- Na str. 106 w tabeli 4-24 podano udziały molowe monomerów, podczas gdy nagłówki informują że podane zostały % molowe.
- W pracy występują także drobne błędy językowe i edytorskie, których pomimo korekty Doktorant nie ustrzegł się, np. na str. 1 reakcję utleniania przeprowadzano kwasem *m*-chlorobenzoesowym, zamiast *m*-chloronadbenzoesowym, procesy utleniania „zachodzi” zamiast zachodzą (str.31), grupy „zdolnymi” zamiast zdolne do reakcji (str.37), „siei” zamiast sieci (str.38), „amidowych” zamiast amidowych (str. 113), itp.

## Podsumowanie

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska mgr Piotra Łątki zawiera elementy nowości naukowej i stanowi ważne rozwinięcie badań nad nowoczesnymi materiałami polimerowymi. Praca ma także aspekt praktyczny i wpisuje się w nowoczesny nurt badawczy, nad zastosowaniem bardziej ekologicznych technologii w syntezie popularnych związków chemicznych, wykorzystywanych na wielką skalę w przemyśle.

Złożoność problemów będących przedmiotem zrealizowanej pracy doktorskiej, wymagała od Pana mgr Piotra Łątki zdobycia dużej wiedzy teoretycznej i dużego zaangażowania w praktyczną część przedsięwzięcia. Pan mgr Piotr Łątka wykazał, że jest bardzo wnikliwym, skrupulatnym i cierpliwym badaczem, potrafiącym planować eksperymenty, przeprowadzać je i analizować ich wyniki.

Biorąc to pod uwagę wyrażam przekonanie, że oceniana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14.03.2003 z późniejszymi zmianami i wnoszę wniosek do Rady Wydziału Chemicznego o dopuszczenie mgr Piotra Łątki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Katarzyna Jasu*