



Gliwice 20.05.2015

dr hab. inż. Katarzyna Jaszcz

Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Karola Kożucha pt. „Synteza i badanie  
wybranych związków wielkocząsteczkowych o potencjalnych właściwościach  
wybuchowych”.**

### **Wprowadzenie**

Praca mgr inż. Karola Kożucha pt. „Synteza i badanie wybranych związków wielkocząsteczkowych o potencjalnych właściwościach wybuchowych”, wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Andrzeja Wojewódki, prof. Politechniki Śląskiej, jest niewątpliwie pracą o interdyscyplinarnym charakterze. Łączy ona problematykę otrzymywania funkcjonalnych materiałów polimerowych z problematyką związków wysokoenergetycznych, wykorzystywanych powszechnie jako materiały wybuchowe.

Wykorzystanie polimerów jako materiałów wybuchowych nie jest nową ideą, materiały takie są znane od bardzo dawna (azotan celulozy). Znane obecnie polimerowe materiały wybuchowe nie są niestety doskonałe. Charakteryzują się one albo niewystarczającą stabilnością albo zbyt niską energią, która może zostać zamieniona na pracę w trakcie wybuchu. Dlatego od ponad 30-tu lat w wielu ośrodkach na świecie trwają prace nad nowymi materiałami polimerowymi zdolnymi do spalania wybuchowego, ale jednocześnie charakteryzującymi się dobrą stabilnością i korzystnymi właściwościami fizykomechanicznymi, pozwalającymi na ich przetwarzanie i wykorzystywanie.

### **Ocena merytoryczna**

Celem pracy Pana mgr inż. Karola Kożucha było otrzymanie polimerów (a właściwie oligomerów) zawierających grupy funkcyjne zdolne do takiej modyfikacji, aby możliwe było nadanie im właściwości wybuchowych.

Pracę swoją rozpoczął Doktorant od szczegółowego przeglądu literaturowego, w którym dużo uwagi poświęcił zarówno klasycznym materiałom wybuchowym, dokonując ich klasyfikacji, tłumacząc mechanizmy ich działania z odniesieniem do struktury tych związków, jak również przedstawił dokonania badaczy z ostatnich 30-tu lat w zakresie nowych materiałów polimerowych o charakterze wybuchowym. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury dotyczącej zagadnień polimerów wysokoenergetycznych, Doktorant na obiekt swoich badań wybrał polimery zawierające grupy hydroksylowe, chlorometylenowe lub chlorometinowe, które to grupy przekształcał do grup o wyraźnym charakterze wybuchowym czyli tzw. grup eksplozoforowych przez nitrowanie lub azydowanie.

Postawione w celu zadanie realizuje Doktorant przez kationową polimeryzację epichlorohydryny. Wykorzystując jako startery poliole o różnej zawartości grup hydroksylowych, otrzymał Doktorant serię oligomerów różniących się nie tylko masą cząsteczkową, ale także strukturą. Polimery te po przekształceniu grup chlorometylenowych do azydometylenowych, Doktorant poddał szczegółowej charakterystyce, która miała na celu znalezienie zależności między właściwościami charakterystycznymi dla polimerów (ciężar cząsteczkowy, budowa łańcucha itp.) a ich charakterystyką energetyczną.

Ze względu na to, że otrzymane związki wielkocząsteczkowe nie miały zbyt dużej masy cząsteczkowej, Doktorant podjął także próbę azydowania handlowego kopolimeru epichlorohydryny i tlenku etylenu o masie cząsteczkowej 100 000 g/mol, a także najtańszego polimeru chlorowanego produkowanego w skali wielkotonażowej, polichlorku winylu. Inną drogą, jaką próbował Doktorant otrzymywać polimery wysokoenergetyczne, było nitrowanie, któremu mogą ulegać grupy hydroksylowe. Nitrowaniu poddawany był polialkohol winylowy o zawartości grup hydroksylowych 88%.

W ramach pracy otrzymał Doktorant szerokie spektrum polimerów o potencjalnych właściwościach wybuchowych, zawierających ugrupowania azydowe, azydometylenowe lub nitrowe, które oprócz posiadania różnych grup eksplozoforowych, różniły się masą cząsteczkową i strukturą. Otrzymane polimery poddał Doktorant serii badań mających na celu ocenę ich właściwości energetycznych a także bezpieczeństwa operowania nimi. Metody i techniki badawcze opisane w tej części pracy (rozdział 6) zostały poprawnie dobrane i zwykle dobrze wykorzystane przez Doktoranta. Uważam także, że wybór polimerów do badań był bardzo trafny i umożliwił Doktorantowi przeanalizowanie wpływu wielu czynników na właściwości końcowych produktów. Na podstawie wyników badań Doktorant stwierdził, że istnieją duże różnice w polimerach zawierających grupę azydową, podstawioną bezpośrednio do łańcucha głównego i grupą azydową przyłączoną do grupy metylenowej w łańcuchu

bocznym. Wykazał także różnice we właściwościach polimerów zawierających grupę azydową i nitrową, a także podjął próbę uzależnienia właściwości wybuchowych od masy cząsteczkowej i stopnia rozgałęzienia polimeru.

Badania przeprowadzone przez Doktoranta są cenne nie tylko z technologicznego punktu widzenia (pozwoliły opracować nowe materiały o znaczeniu praktycznym), ale także miały one charakter poznawczy. Wykazały, że na właściwości wybuchowe polimerów mają wpływ cechy charakterystyczne dla tej grupy związków i pozwoliły na określenie niektórych zależności między strukturą związku wielkocząsteczkowego a jego właściwościami wybuchowymi.

### **Ocena formalnej strony pracy**

Recenzowana rozprawa obejmuje 160 stron, zawiera 22 tabele i 73 rysunki (schematy, zdjęcia oraz wykresy). W pracy zacytowano 92 pozycje literaturowe.

Praca została podzielona na 9 rozdziałów. Oprócz wstępu, celu pracy, podsumowania i wniosków, zawiera obszerną część teoretyczną obejmującą przegląd literaturowy dotyczący polimerów o właściwościach wybuchowych oraz metodykę badań wrażliwości na bodźce zewnętrzne, oraz część praktyczną w której wyróżnił Doktorant dwa rozdziały zatytułowane kolejno „Część eksperymentalna” i „Badania otrzymanych polimerów”. W pierwszym z tych rozdziałów opisuje Autor zarówno sposób jak i wyniki przeprowadzonych syntez prowadzących do otrzymania polimerów mających potencjalne właściwości wybuchowe, zaś w drugim opisuje metodykę wykonanych badań, podaje ich wyniki i przeprowadza analizę.

Układ pracy jest poprawny, chociaż zastosowany podział, bez wyraźnie wydzielonej części doświadczalnej, w której opisane byłyby szczegółowo zastosowane materiały, metody badawcze i preparatywne, a następnie części, w której osobno zostałyby omówione wyniki syntez i badań, nie był w tym przypadku najszcześniejszy.

Brak wydzielonej części doświadczalnej sprawia, że pominięto w pracy (lub bardzo trudno jest znaleźć) informacje na temat istotnych danych dotyczących przebiegu wykonywanych analiz (np. szybkości ogrzewania próbek w DSC). Poza tym, opisywanie w części eksperymentalnej (rozdział 5 Rozprawy) wszystkich syntez, które różnią się tym, że zmieniono jeden z parametrów procesu, zastosowano inny alkohol lub inaczej wydzielono produkt końcowy, powoduje przede wszystkim powtarzanie (wielokrotne) opisu prowadzonej syntezy (aparatura, warunki, kolejność prac itp.) a poza tym, upodabnia niestety rozprawę doktorską do dziennika laboratoryjnego (co prawda bardzo starannego, wnikliwego i skrupulatnie prowadzonego, ale jednak dziennika). Zmusza to czytelnika do samodzielnego analizowania przebiegu syntez i wyciągania wniosków. Jest to bardzo dobre ćwiczenie

intelektualne dla czytelnika, ale wg mojej opinii, w rozprawie doktorskiej te analizy i wnioski powinny zostać przedstawione w jasny i klarowny sposób. Mniej więcej tak, jak zostały przedstawione wyniki badań już zmodyfikowanych polimerów zawierających grupy eksplozoforowe (rozdział 6 Rozprawy).

Powyższa uwaga ma drugorzędny charakter i nie kwestionuje oczywiście wyników rozprawy.

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

- Str. 40. Tabela 3 zawiera podstawowe właściwości poli(azydku glicydyłu), m.in. temperaturę zeszklenia  $T_g = -45^\circ$ . W obliczu tych informacji niejasne jest zdanie "polimer ten jest nadmiernie kruchy w niskich temperaturach". Jak niskie temperatury miał Pan na myśli?
- Używane w syntezie poli(epochlorohydryny) wielowodorotlenowe alkohole nazywane są w pracy inicjatorami (str. 48, tab. 20 str. 140) lub monomerami czy też komonomerami (str.10). Czym w takim razie są te związki, i jak wg. Doktoranta powinny być traktowane? Czy można w tym przypadku mówić o kopolimeryzacji?
- Str. 98. Cytuję" zauważono, że w czasie przechowywania w bezpośrednim działaniu światła lub promieni słonecznych w preparatach (GAP1-9) pojawiają się pęcherzyki gazu" Co dzieje się z tymi próbkami pod wpływem światła? Jaki jest mechanizm obserwowanych zjawisk?
- Str. 121, na której przedstawione są wyniki analizy termogramów DSC. Na jakiej podstawie wyciąga Doktorant wnioski o spalaniu próbki lub jej rozkładzie (powolnym lub o charakterze wybuchowym)? Czy można mówić o spalaniu, jeżeli pomiar wykonywany jest w atmosferze azotu?
- Str. 108 – synteza nitrowanego polialkoholu winylowego. Doktorant stwierdza, że otrzymany polimer był w znacznym stopniu zdegradowany, przez co nie można było otrzymać z niego filmu. Na jakiej podstawie wysunięto wniosek o degradacji? Niemożność otrzymania filmu z polimeru nie jest równoznaczna z jego degradacją.
- Str. 134. Oznaczenie granicznej liczby lepkościowej związków otrzymanych przez azydowanie oligomerów epichlorohydryny. Aby oznaczyć tę wielkość konieczne jest wyznaczenie zależności lepkości zredukowanej od stężenia roztworu polimeru, która to zależność powinna być liniowa. Jakie były

współczynniki korelacji liniowej w przypadku tych oznaczeń i czy oznaczenie na podstawie trzech stężeń uważa Pan za wystarczające? Teoretycznie można było zrobić pomiary tylko dla dwóch stężeń i wyniki byłyby idealne.

- W podsumowaniu (str. 150) stwierdza Pan, że graniczna liczba lepkościowa polimerów GAP1-9, oraz zależność lepkości od stężenia sugerują, że polimery te mogą mieć właściwości plastyfikujące. Czy może Pan wyjaśnić tok swojego rozumowania? Na jakiej podstawie prognozuje Pan lepsze lub gorsze właściwości plastyfikujące?
- Str. 145 – zestawienie wyników analizy elementarnej dla otrzymanych polimerów. Analiza tych wyników stałaby się pełniejsza, gdyby Doktorant zestawiał z wynikami doświadczalnymi, oczekiwane teoretyczne zawartości poszczególnych pierwiastków w otrzymanych polimerach.
- Str. 147. Podsumowanie. W podsumowaniu pojawiają się nowe fakty dotyczące otrzymanych polimerów, które powinny pojawić się wcześniej (w rozdziale omawiającym wyniki syntezy polimerów). Zasadne byłoby także zbadanie polimerów P1-P9, przed poddaniem ich reakcji azydowania. To pozwoliłoby zdefiniować materiał wyjściowy (bezpieczny) i dzięki temu bardziej szczegółowo scharakteryzować końcowe materiały. Zasadne byłoby np. wykorzystanie innych metod oznaczania mas cząsteczkowych, bardziej właściwych dla rozgałęzionych polimerów, oznaczenie granicznej liczby lepkościowej, DSC i zebranie tego w osobnym rozdziale.

#### **Inne uwagi szczegółowe:**

- Niepoprawne jest stosowanie określenia stopień polidispersyjności na określenie rozrzutu mas cząsteczkowych polimerów. Obowiązujące obecnie jest określenie to stopień dyspersyjności.
- Niepoprawne jest nazywanie grupy (-CH<sub>2</sub>-) ugrupowaniem metylowym (str. 43), błąd ten powtarza się wielokrotnie
- W pracy występują drobne błędy językowe lub nieścisłości, których pomimo korekty Doktorant nie ustrzegł się, np. rozpuszczono w dichlorometanu, tlenek etulenu, powtórzenie fragmentu tekstu str. 27 itp.

## Podsumowanie

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Karola Kożucha zawiera elementy nowości naukowej i stanowi ważne rozwinięcie badań nad nowoczesnymi polimerowymi materiałami wybuchowymi. Praca ma także aspekt praktyczny, o czym świadczą m. in. dwa patenty będące jej wynikiem, wymienione w dorobku Doktoranta.

Mgr inż. Karol Kożuch wykazał, że jest bardzo wnikliwym badaczem, potrafiącym planować eksperymenty, przeprowadzać je w sposób bezpieczny 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 inż. Karola Kożucha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Katarzyna Jaru*

