Gliwice, 14.09.2012

Dr hab.inż. Mirosław Gibas, prof. nzw. w Pol.Śl.

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii
Politechniki Śląskiej

ul. Krzywoustego 4, 44-100 GLIWICE

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. **Adama Marka**

pt.: **„Badania nad utlenianiem polipropylenu do wosków polarnych"**

Polipropylen jest jednym z trzech, obok polietylenu i poli(chlorku winylu), najbardziej masowo produkowanych tworzyw sztucznych. Monomerem do jego produkcji jest propylen, otrzymywany z procesów przeróbki ropy naftowej. Zastosowanie praktyczne mają tylko PP izotaktyczny i syndiotaktyczny, otrzymywane na drodze polimeryzacji jonowo-koordynacyjnej. Jest to jedno z najważniejszych tworzyw konstrukcyjnych, o dobrej odporności termicznej i chemicznej oraz niezłych parametrach wytrzymałościowych.

Polipropylen, podobnie jak inne tworzywa polimerowe, a w przeciwieństwie do szkła, papieru i metali, nie jest jeszcze uważany za surowiec wtórny. W konsekwencji, zużyte wyroby polipropylenowe trafiają głównie na wysypiska śmieci a tylko ich część zostaje poddana recyklingowi materiałowemu lub rozkładowi termicznemu do płynnych produktów paliwopodobnych.

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Adama Marka zawiera opis badań ukierunkowanych na opracowanie technologii przetworzenia poużytkowego polipropylenu poprzez utlenienie do wosku polipropylenowego, będącego niskocząsteczkowym polipropylenem o właściwościach hydrofilowych. Jest to niezwykle chwalebna koncepcja zagospodarowania odpadów polipropylenowych, gdyż w zamyśle przynosi cenny produkt użytkowy. Woski polipropylenowe mają lepsze właściwości termiczne od powszechnie stosowanych wosków polietylenowych, natomiast produkuje się ich niewiele i w innej technologii, a mianowicie poprzez modyfikowanie polipropylenu bezwodnikiem maleinowym.

W opartej na 185 pozycjach części literaturowej Doktorant opisał w sposób zwięzły i wyczerpujący technologię otrzymywania, właściwości i zastosowanie polipropylenu oraz stan wiedzy na temat chemii reakcji utleniania polipropylenu. Następnie, we wprowadzeniu do omówienia wyników, precyzyjnie nakreślił plan swoich zamierzeń. W omówieniu wyników i części eksperymentalnej opisał szczegółowo przeprowadzone badania i skomentował ich rezultaty. Należy podkreślić znakomite zaplanowanie eksperymentów i konsekwentną ich realizację. Reakcje utleniania prowadzono wg. trzech wariantów: w warstwie stacjonarnej, w warstwie fluidalnej i w dyspersji wodnej. Przebadano szczegółowo wpływ wszystkich możliwych parametrów procesu: temperatury, ciśnienia, szybkości mieszania, dodatku inicjatorów i katalizatorów, rodzaju utleniacza, a dla powietrza szybkości jego przepływu, czy też dodatku emulgatora w wariancie dyspersji wodnej. Jako surowiec stosowano kilka gatunków handlowych polipropylenów o różnym uziarnieniu, stabilizowanych i niestabilizowanych, oraz – co najważniejsze, polipropylen poużytkowy. Skalę procesu zwiększano od laboratoryjnej do wielkolaboratoryjnej. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano wariant, który ma szansę wdrożenia do produkcji i opracowano wstępne założenia technologiczne, które zamieszczono jako rozdział 3.8, stanowiący niejako ukoronowanie przeprowadzonych badań.

Produkty reakcji utleniania charakteryzowano szczegółowo co do właściwości fizykochemicznych i składu chemicznego stosownymi technikami analitycznymi, na ogół znormalizowanymi dla tego typu produktów. W tym miejscu można by mieć pewne zastrzeżenie: praca doktorska z założenia powinna mieć charakter naukowy – dlaczego więc Doktorant nie wyszedł tam, gdzie to możliwe, z normatywności nieco dalej w stronę naukowości. Przykładowo, oznaczano tzw. indeks karbonylowy na podstawie absorpcji pasma karbonylowego w FT IR mierzonej w szerokim zakresie (1875-1550 cm^{-1}) odnoszonego do pasma 2723 cm^{-1}. Można by chyba pójść nieco dalej i zidentyfikować w tym szerokim paśmie oddzielne pasma różnych typów węgli karbonylowych, głównie karboksylowych i estrowych, a może i ketonowych, spróbować ilościowo oszacować ich relatywną zawartość i porównać z wynikami oznaczania liczby kwasowej i liczby zmydlania. Pozwoliło by to uzyskać więcej informacji o charakterze grup hydrofilowych powstających w procesie utleniania. Jeszcze więcej na ten temat przyniosły by widma 13C NMR, której to techniki Doktorant skrzętnie unikał. W widmach węglowych bardzo wyraźnie widać sygnały karbonylowe różnego typu, można też obliczyć ich zawartość w stosunku do węgli alifatycznych.

Praca jest napisana dość staranną polszczyzną. Znalazłem tylko dwa niezbyt poprawne stylistyczno-interpunkcyjnie zdania na początku podrozdziałów 2.3.2 i 2.3.3 na str. 22 i 23. Co do uchybień formalno-nomenklaturowych, to znalazłem kilka drobnych, dotyczących obszaru chemii i technologii polimerów, wynikających prawdopodobnie z tego, że Pan Marek nie studiował na specjalności polimerowej. Dlatego też zapewne przy skrótach SIS i SBS napisał na str. 6, że są to kopolimery syntetyczne – a czy są kopolimery niesyntetyczne? Na str. 94 okazało się, że chodziło tu o kauczuki syntetyczne. Nieco trąci podręcznikową trywialnością podana na str. 11 definicja struktur izotaktycznej, syndiotaktycznej i ataktycznej w oparciu o położenie grupy metylowej względem łańcucha. Łańcuch polimerowy ma tylko dwie strony, gdy rozciągnie się go w sztuczny sposób na płaszczyźnie, natomiast prawidłowe określenie taktyczności wynika z układu konfiguracji kolejnych węgli metinowych. Dość mętnie napisany jest rozdzialik 2.3.5 na str. 34 – miał być o sieciowaniu, a nic tam konkretnego o sieciowaniu nie ma. Jako polimerowiec z wykształcenia, pierwszy raz spotkałem się z nazwą α-metyloakroleina, zawsze uważałem, że metakroleina jest nazwą prawidłową – każde dziecko wie przecież, że szkło organiczne robi się z metakrylanu metylu, a nie z α-metyloakrylanu metylu.

Powyższe uchybienia są i tak znikome przy tak wartościowym opracowaniu, którego zawartość merytoryczna znacznie przewyższa poziom przeciętnej pracy doktorskiej. Za najważniejsze osiągnięcie tej pracy uważam opracowanie technologii produkcji wosku polipropylenowego o właściwościach nie ustępujących produktom handlowym. Szczególnie cenne jest to, że surowcem może być tworzywo odpadowe i że technologia jest w pewnym sensie unikalna – na świecie nie produkuje się wosku polipropylenowego w ten sposób.

Autor recenzowanej rozprawy ma na swoim koncie niebagatelny dorobek naukowy. Ten bezpośrednio związany z rozprawą, to 2 artykuły, 4 zgłoszenia patentowe i 7 prezentacji na sympozjach; natomiast ponadto ma 4 artykuły, 5 zgłoszeń patentowych i 12 prezentacji konferencyjnych już nie bezpośrednio związanych z rozprawą, ale z obszaru podobnych technologii. Brał też udział we wdrożeniu technologii utleniania polietylenu. Należy mieć nadzieję, że niedługo wdroży technologię utleniania polipropylenu opisaną w rozprawie.

W konkluzji stwierdzam zatem, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Adama Marka pt. „Badania nad utlenianiem polipropylenu do wosków polarnych", spełnia wymagania stosownych ustaw, rozporządzeń i innych przepisów o tytule i stopniach naukowych.

Zwracam się wobec powyższego z wnioskiem do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z wnioskiem o <u>dopuszczenie Pana mgr inż. Adama Marka do dalszych etapów przewodu doktorskiego</u>.