

Prof. dr hab. inż. Janusz Zieliński
Politechnika Warszawska
Instytut Chemii
ul. Łukasiewicza 17
09-400 Płock

Płock, 24.09.2012



R e c e n z j a
pracy doktorskiej mgr inż. Adama Marka

„Badania nad utlenianiem polipropylenu do wosków polarnych”

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska mgr inż. Adama Marka obejmuje 142 strony maszynopisu, w tym 25 rysunków i fotografii (w tym 23 w części doświadczalnej) i 51 tabel (w tym 45 w części doświadczalnej) a także spis literatury cytowanej, obejmujący 185 pozycji, pochodzących głównie z okresu ostatnich 30 lat XX w.

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej dotyczy innowacyjnego procesu powierzchniowego utleniania sproszkowanego polipropylenu tlenem w układzie ciało stałe-gaz lub ciało stałe-ciecz-gaz (wodna zawiesina), rzadko stosowanym dotąd na skalę przemysłową do modyfikacji polimerów. Ponieważ polipropylen jest polimerem o masowym zastosowaniu, produkowanym w Polsce już od 40 lat i dostępnym na polskim rynku tworzyw sztucznych, więc rozszerzenie obszaru jego zastosowań ma pełne uzasadnienie praktyczne.

Proces powierzchniowej modyfikacji poliolefin (w tym także polipropylenu) jest znany jako taki. Jego celem jest zazwyczaj hydrofilizacja powierzchni tworzywa powiększająca przyczepność do tej powierzchni. W przypadku folii modyfikacja umożliwia dokonywanie nadruków lub klejenie, a w przypadku włókien barwienie lub wykorzystywanie jako wzmocnienia w materiałach kompozytowych. Hydrofilizację powierzchni poliolefin (w tym także polipropylenu) osiąga się najczęściej przez jej utlenianie, po wstępnej aktywacji fizycznej dokonywanej działaniem plazmy niskotemperaturowej, nadfioletu, mikrofal lub ozonu. Inne metody hydrofilizacji powierzchni poliolefin oparte są na reakcjach chemicznych, zwłaszcza takich jak szczepienie.

W recenzowanej pracy Doktorant modyfikował właściwości powierzchni cząstek polipropylenowych poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię grup hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych i estrowych. Stosował do tego celu utlenianie tlenem, tlenem powietrza lub mieszaniną tlenu i ozonu w obecności katalizatorów (acetyloacetoniany wybranych metali) oraz inicjatorów nadtlenowych lub azowych. Proces prowadzony był bez aktywacji fizycznej zarówno w układzie dwufazowym (stały polipropyleń i gazowy utleniacz) jak i trójfazowym (dyspersja stałego polipropylenu w wodzie i gazowy utleniacz).

Jak podaje Doktorant celem jego pracy było *sprawdzenie możliwości otrzymania polipropylenowych wosków polarnych metodą utleniania sproszkowanego polipropylenu tlenem lub powietrzem poniżej temperatury topnienia oraz określenie wpływu wybranych parametrów i dodatków na przebieg procesu i właściwości produktu* (str. 8) oraz *opracowanie technologii otrzymywania wosków polipropylenowych metodą utleniającej degradacji polipropylenu poniżej jego temperatury topnienia* (str. 43). Założony w pracy cel został osiągnięty w wyniku zastosowania acetyloacetonianów metali jako katalizatorów oraz optymalnych warunków prowadzenia procesu (temperatura, ciśnienie i skład utleniacza, czas przebywania). W wyniku utleniania powierzchnia cząstek polipropylenowych uległa utlenieniu, czego dowodem był wzrost liczby kwasowej i liczby zmydlania. Powierzchnia ta stała się bardziej hydrofilowa i dzięki temu wytworzony produkt mógł znaleźć zastosowanie w produkcji klejów, farb i materiałów budowlanych. Odrębnym zagadnieniem jest polarność cząstek polipropylenu. Jaki jest moment dipolowy tych cząstek?

Badania eksperymentalne mgr A. Marek poprzedził studiami literaturowymi na temat właściwości polipropylenu, mechanizmów jego wolnorodnikowego i katalitycznego utleniania, produktów tych reakcji oraz właściwości i zastosowań polarnych wosków polipropylenowych. Literatura z tego zakresu nie jest zbyt obszerna i, jak stwierdził Doktorant, pochodzi ona głównie z drugiej połowy XX w. Tylko 41 ze 185 cytowanych w pracy pozycji literaturowych pochodziło z XXI w. Przedstawione omówienie literatury źródłowej stanowi jednak dobre wprowadzenie w tematykę pracy, choć ze względu na brak aktualności nie mogłoby być chyba

przedmiotem interesującej publikacji przeglądowej. W spisie literatury doktorant ujął również swoją opublikowaną pracę z zakresu rozprawy doktorskiej (poz. 184) oraz zgłoszone do opatentowania wynalazki, których dokonał w trakcie przygotowywania tej rozprawy (poz. 179–182).

W części doświadczalnej (eksperymentalnej) mgr A. Marek scharakteryzował stosowaną aparaturę (6 zestawów aparaturowych) i metodykę prowadzenia badań, a także stosowane metody analityczne i surowce (5 różnych gatunków polipropylenu, 4 inicjatory i 5 katalizatorów a także liczne środki pomocnicze i rozpuszczalniki). Zastosowana przez doktoranta metodyka badań była poprawna i dobrana właściwie. Wątpliwości może jedynie budzić wybór liczby kwasowej jako podstawowego wskaźnika przemian zachodzących w polipropylenie w trakcie jego utleniania. Większym zmianom w trakcie procesu ulegała liczba zmydlania produktu i to ona powinna być podstawą przyjętego na str. 44 kryterium oceny szybkości utlenienia (a w każdym przypadku należałoby ją uwzględnić w takich obliczeniach). Dokumentacja części doświadczalnej została przeprowadzona bardzo sumiennie i dokładnie. W przypadku metod określonych polskimi normami szczegółowe opisy postępowania można było pominąć.

Również omówienie wyników dokonane zostało bardzo wnikliwie. Przedstawiony został wpływ parametrów procesu i stosowanych dodatków (zwłaszcza katalizatorów i inicjatorów) na przebieg utleniania w układzie dwufazowym i w układzie trójfazowym zarówno w skali laboratoryjnej jak w skali zwiększonej. Dokonane zostało również porównanie wyników uzyskanych w różnych warunkach i określone zostały warunki optymalne. Z przeprowadzonych badań wyciągnięte zostały wnioski praktyczne. I tak, np. użycie inicjatorów zalecone zostało jedynie w przypadku przerobu stabilizowanego polipropylenu jako surowca, a wykorzystanie procesu w układzie trójfazowym (dyspersja wodna) zostało uznane za rozwiązanie o największej przydatności praktycznej. Przedstawione zostały także wyniki badań aplikacyjnych (emulsje wodne, kleje samoprzylepne), w których uzyskane woski porównano z woskami dostępnymi na rynku. Porównanie to wykazało praktyczną przydatność uzyskanych produktów.

Praca napisana została poprawnym językiem a maszynopis pracy poddany został dość dokładnej korekcie. Czytając pracę spotkałem jedynie kilka drobnych usterek redakcyjnych i językowych („acetyłodctoanian” na str. 130) a także powtarzające się sformułowania dotyczące, np. mechanizmu utleniania polipropylenu (strony 23 i 38). Jako jedyną istotną usterkę wymienić należy przemienne używanie terminu „masa cząsteczkowa” z terminem „ciężar cząsteczkowy”. Jednostka ciśnienia „bar” jest wprawdzie dopuszczona w tekstach technicznych, ale w tekstach naukowych zalecane jest stosowanie „paskali”. Razi też nieco zbyt częste używanie zwrotów „na drodze”, „w oparciu”. Jeśli praca miała później zostać opublikowana w języku polskim, konieczna będzie językowa weryfikacja tekstu.

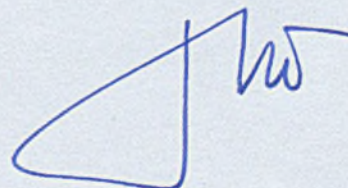
Pewne wątpliwości budzi użycie terminu „wosk” w odniesieniu do produktu reakcji. Wprawdzie w literaturze anglojęzycznej stosowany jest termin *propylene wax*, a definicja wosku w języku polskim nie jest bardzo precyzyjna, ale tradycyjnie pod pojęciem „wosk” rozumie się „grupę substancji o składzie chemicznym, a ostatnio również o właściwościach fizykochemicznych podobnych do właściwości wosku pszczelego” (B. Karabon „Woski naturalne, surowy wosk montanowy i jego przerób”, Oficyna Wyd. Pol. Wrocławskiej, 2006), a także „wosk ziemny” lub oligomeryczny „wosk polimerowy”. Z wosku otrzymanego przez Doktoranta nie można by, np. odlać świecy woskowej, odcisnąć pieczęci woskowej lub wytworzyć pasty do butów, gdyż produkt ten jest nadal wysokotopliwym polimerem, choć jego masa cząsteczkowa uległa zmniejszeniu więcej niż o rząd wielkości w procesie utleniania. Sam Doktorant zdaje sobie z tego sprawę i w rozdz. 3.8. stosuje poprawne określenie „polipropylen utleniony” zamiast terminu „wosk polarny”, stosowanego we wcześniejszych rozdziałach pracy.

Recenzowana praca charakteryzuje się pewną oryginalnością w prezentacji materiału. Część doświadczalna (eksperymentalna) została przeniesiona na koniec pracy i najpierw doktorant przedstawił uzyskane wyniki. Ponieważ wyniki te zależą od sposobu prowadzenia badań, Doktorant każdorazowo charakteryzował warunki w jakich uzyskano te wyniki, co utrudnia czytanie tekstu i zaburza jego spójność a ponadto przyczynia się do niepotrzebnego powiększenia objętości pracy. Nowością jest także rozdział „Wstępne założenia technologiczne procesu utleniania propylenu w

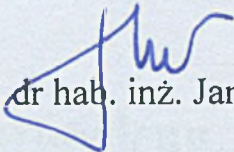
dyspersji wodnej”, w którym Doktorant uwypuklił jeszcze raz te wszystkie wyniki swojej pracy, które uznał za istotne dla projektowania przemysłowej wytwórni polipropylenu utlenionego w zawiesinie wodnej. W szczególności Doktorant przedstawił charakterystyki surowców i produktów (w tym także produktów ubocznych), podał bilans masowy oraz ciepło reakcji chemicznej a także zaproponował warunki prowadzenia procesu utleniania. Nie można Doktorantowi czynić przy tym zarzutu, że nie opracował pełnych założeń do projektu procesowego (brak np. wytycznych co do doboru tworzyw konstrukcyjnych, kompresorów, orurowania reaktora lub pomp a także kosztów przedsięwzięcia), gdyż wymagałoby to już od niego profesjonalnej wiedzy z zakresu projektowania aparatury chemicznej. Ale i tak dołączenie wstępnych założeń technologicznych spowodowało znaczne powiększenie objętości pracy ze względu na konieczność powtórzenia części danych zawartych już w poprzednich podrozdziałach.

Podsumowując stwierdzam, że mgr A. Marek w sposób właściwy korzystał z literatury naukowo-technicznej, wykazał się znajomością warsztatu badawczego oraz umiejętnością prowadzenia badań i interpretacji uzyskiwanych wyników, a także zgromadził znaczną ilość danych doświadczalnych. Praca ma nie tylko walory poznawcze, ale również wyraźny aspekt praktyczny. Nie można wykluczyć, że opracowany proces będzie mógł zostać wdrożony do stosowania w skali przemysłowej. Cel pracy został w pełni zrealizowany, a wymienione w recenzji drobne usterki pracy nie obniżają w sposób istotny jej wartości.

Recenzowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Adama Marka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Ze względu na wysoki stopień praktycznej przydatności badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej mgr inż. Adama Marka pt. „Badania nad utlenianiem polipropylenu do wosków polarnych” i dojrzałość proponowanych rozwiązań technicznych wnoszę o jej wyróżnienie.


Prof. dr hab. inż. Janusz Zieliński