

Szczecin, 2.12.2022

dr hab. inż. Katarzyna Wilpiszewska, prof. ZUT  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej  
i Materiałów Polimerowych  
70-322 Szczecin, ul. Pułaskiego 10  
email: *kwilpi@zut.edu.pl*  
tel. (91) 449 47 57



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Szymona Kosińskiego**  
**pt.: „Nowe antyelektrostatyczne kompozyty powłokowe**  
**na bazie elastomerów polimocznikowych”**

**Uwagi ogólne i cel badań**

Pan mgr inż. Szymon Kosiński swoją rozprawę doktorską wykonał na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Iwony Rykowskiej, prof. UAM. Praca została zrealizowana w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Doktorat wdrożeniowy” we współpracy z pracownikami przedsiębiorstwa „Specjalistyczne Techniki Izolacyjne”. Celem rozprawy było otrzymanie nowych powłok polimocznikowych o właściwościach antyelektrostatycznych, które mogłyby być aplikowane metodą natrysku hydrodynamicznego. Wybrana receptura powłoki bazowej została modyfikowana dodatkami antyelektrostatycznymi.

Konwencjonalne tworzywa sztuczne wykazują właściwość elektroizolacyjną. Właściwość tak wiąże się z ryzykiem magazynowania ładunku elektrostatycznego, a naładowany w ten sposób materiał, rozładowuje się skutkując powstawaniem wyładowań elektrostatycznych. W skrajnym przypadku mogą one być przyczyną eksplozji lub pożaru w atmosferze wybuchowej. Materiały takie stanowią zagrożenie w miejscach, w których dochodzić może do czasowego wzrostu stężenia substancji łatwopalnych, tj. rozpuszczalniki organiczne, lub różnego rodzaju pyły. Ponadto, nieodprowadzone ładunki elektryczne stanowią zagrożenie dla czułych aparatów elektronicznych. Lista miejsc, w których wymagane jest stosowanie powłok odprowadzających ładunki elektryczne jest pokaźna (m.in. zakłady

stosujące rozpuszczalniki organiczne, hale produkcji podzespołów, lakiernie, serwerownie, niektóre laboratoria).

Zatem podjęcie przez Doktoranta badań związanych z opracowaniem receptury i otrzymaniem powłok o właściwościach antyelektrostatycznych jest celowe i w pełni uzasadnione, zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia.

Wyniki uzyskane w ramach prac nad rozprawą doktorską zostały opublikowane w czasopiśmie „*Molecules*” (IF 4,927, 140 pkt. MEiN) oraz zaprezentowane na konferencji krajowej oraz zagranicznych w postaci posterów i wystąpienia ustnego. Ponadto, Doktorant jest współautorem publikacji przeglądowej dotyczącej stosowania cieczy jonowych jako dodatków antystatycznych w renomowanym czasopiśmie „*Polymer Testing*” (IF: 4,931, 100 pkt. MEiN) oraz współtwórcą zgłoszenia patentowego o tematyce pobocznie związanej z tematem rozprawy.

Studia literaturowe pozwoliły wskazać pewne nierozwiązane problemy, a mianowicie konieczność stosowania złożonych systemów ochrony antyelektrostatycznej w posadzkach stref narażonych na elektryczność statyczną (np. siatki odprowadzające ładunek) oraz niezadowalającą wytrzymałość mechaniczną antyelektrostatycznych powłok malarskich, co doprowadziło do sformułowania celu naukowego badań i podjęcia badań.

Do wykonania zaplanowanej pracy Doktorant zgromadził 16 handlowych substancji antyelektrostatycznych, 4 środki pomocnicze (odpieniający, pigment, dodatek pochłaniający wilgoć oraz dyspergujący), 3 aminy, dwa poliiole oraz jeden diizocyjanian i katalizator. Do badań zastosowano produkty dostępne komercyjnie, co ma istotne znaczenie w pracach o charakterze wdrożeniowym.

W pierwszym etapie opracowano recepturę bazową, do której odnoszono kolejne układy. Ze względu na aplikację materiałów metodą natryskową określono lepkość komponentów powłok, a także kompozycji gotowych do natrysku. Przygotowano 68 układów w celu zbadania wpływu wybranych komponentów na rezystancję elektryczną skrośną i powierzchniową oraz na wytrzymałość na rozciąganie i twardość wg Shore'a. Jest to obszerny materiał, który wymagał dużego nakładu pracy eksperymentalnej.

Jako podstawową technikę badawczą zastosowano pomiar rezystencji skrośnej i powierzchniowej, określanych w różnej wilgotności względnej: 30, 50 i 70% i czasie: po natrysku i po 2 latach (!) od natrysku. Dokonano obserwacji powierzchni wybranych produktów metodą elektronowej mikroskopii skaningowej, a także przeprowadzono badania za pomocą spektroskopii FTIR otrzymanych materiałów. Ponadto, dokonano analizy jednego z dodatków antyelektrostatycznych (Catafor MST) za pomocą chromatografii żelowej, spektroskopii

masowej oraz jądrowego rezonansu magnetycznego. Metodykę pomiarową dobrano prawidłowo.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczam opracowanie układów na bazie polimocznika o właściwościach antyelektrostatycznych, który można aplikować metodą natrysku hydrodynamicznego, nadających się do wdrożenia. Ponadto określenie wpływu wybranych cieczy jonowych na właściwości antyelektrostatyczne otrzymanych powłok (w otoczeniu o różnej wilgotności względnej).

Po przestudiowaniu rozprawy nasunęły mi się pytania, na które chciałabym usłyszeć odpowiedź podczas obrony pracy, a mianowicie:

1. Jaki był sposób doboru środków antyelektrostatycznych, oprócz ogólnego podziału na cieczy jonowe i sadze?
2. W części teoretycznej nie podjęty został wątek nanocząstek węglowych. Jest to oczywiście odrębna tematyka i inna półka materiałów pod kątem ekonomicznym, ale chciałabym się dowiedzieć, jakie jest zdanie Doktoranta na temat nanokompozytów z napełniaczami tego typu – czy można przewidzieć jakie właściwości miałyby nanokompozyt na bazie polimoczników stosowanych w pracy?
3. Trudno zgodzić się ze stwierdzeniem, że „najbardziej wiarygodnym dowodem na sposób działania antyelektrostatycznego cieczy jonowych jest ich adsorpcja na powierzchni” (str. 35) skoro w pracy dodatki antyelektrostatyczne dozowano w objętości materiału a odnotowano zmianę rezystancji. Jaki może być zatem mechanizm działania cieczy jonowych w otrzymanych materiałach?
4. Podobnie, trudno zgodzić się z podaną przez Doktoranta definicją polimocznika jako „elastomeru otrzymywanego w wyniku reakcji komponentu izocyjanianowego z syntetyczną żywicą polimerową” (str. 7), jako, że nie każdy polimocznik wykazuje właściwości elastomerowe.
5. Jaki może być wpływ gęstości sieciowania na właściwości elastomerowe materiałów?
6. Czy określono właściwości termiczne (wybranych) otrzymanych materiałów?
7. W jaki sposób przygotowywane były próbki do badań FTIR? Kształt pasma absorpcji przy ok.  $3290\text{ cm}^{-1}$  powłoki referencyjnej wskazuje na obecność grup OH/wilgoci. Pasma przy  $1728\text{ cm}^{-1}$  nie pochodzą od grupy uretanowej, a karbonylowej.
8. Na str. 41 podano, że „za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera zweryfikowane zostaną także składy chemiczne powłok”, co jest niezmiernie

skomplikowane, gdy stosuje się komponenty handlowe o nie podanym przez producenta składzie.

9. Który z czynników można uznać za najważniejszy przy planowaniu właściwości powłok antyelektrostatycznych?

### **Podsumowanie**

Na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej należy stwierdzić, że postawiony cel pracy został osiągnięty, a przedstawione wyniki stanowią ważny wkład do aktualnego stanu wiedzy na temat polimocznikowych powłok o właściwościach antyelektrostatycznych.

Doktorant dba o aspekty aplikacyjne prowadzonych badań i umiejętnie łączy wiedzę teoretyczną i praktyczną, wykazuje znajomość wymagań stawianych z przemysłowego punktu widzenia, co jest istotne przy doktoracie wdrożeniowym. Na uwagę zasługuje również fakt, że część badań przeprowadzono po dwóch latach od przygotowania powłok, co wymagało odpowiedniego zaplanowania prowadzonych prac. Uważam, że Doktorant jest właściwie przygotowany do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej, formułowania i rozwiązywania oryginalnych problemów badawczych.

Jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia ustawowe wymagania do nadania stopnia doktora, a zatem składam wniosek o dopuszczenie Pana mgr inż. Szymona Kosińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego

*K. Wilpirczyńska*

## Załącznik

### Pozostałe uwagi:

1. Tab. 2 – zbędna kropka w pierwszym wierszu,
2. Str. 11, 5d\* – „która zachodzi” jest zbędne
3. Str. 12, 8g\*\* - niezręczność, z której wynika jakoby wszystkie produkty natryskiwane były polimocznikami
4. Str. 13, 2g – poliaddycja jest reakcją stopniową, nie łańcuchową
5. Str. 13, 7g – to zbyt duże uogólnienie, przeprowadzenie polimeryzacji wg mechanizmu poliaddycyjnego też często wymaga doprowadzenia energii z zewnątrz
6. Str. 14, 4g – w przypadku „syntezy” polimocznika
7. Str. 17 - skrót „E<sub>w</sub>” powinien zostać wyjaśniony w tekście
8. Str. 17, 4d – skrót myślowy, ponieważ to zastosowanie i przereagowanie substratu o większej funkcyjności skutkuje większą gęstością usieciowania
9. Str. 20 – informacja o zawartości grup hydroksylowych i liczbie hydroksylowej powtarza się (przed i za Tab. 4)
10. Str. 21, 4g- „grupą aminową”
11. Str. 22, 11g – „liczba” merów
12. Str. 21, rys. 11b – przedstawiono schemat struktury P(PG-EG), a nie jak błędnie podano PEG
13. Str. 24, 3g- skrót myślowy, to reakcja przedłużacza łańcucha jest zbyt wolna
14. Str. 42, 3g – powinno być do „produkcji” zamiast „do przemysłu”
15. Str. 42. 6g – pompy nie są do „przetwarzania” materiałów
16. Str. 42, 13g – gramorównoważnik odnosi się do konkretnej reakcji
17. Str. 43, 6d – brak jednostki masy cząsteczkowej, podobnie str. 44, 6d
18. Str. 47, 3d – „otrzymana w taki sam sposób jak Addid 230” – tymczasem nie podano sposobu otrzymania Addid 230
19. Str. 50, 17d – „składników czystego polimocznika” zapewne chodzi o reagenty reakcji syntezy polimocznika
20. Str. 84 tab. 43 – chodzi o naprężenie i wydłużenie „przy zerwaniu”?
21. Str. 95, 4g – skrót myślowy „naprężenie powłoki”
22. Str. 101, 8d – „komponentem” izocyjanianowym
23. Źródła literaturowe podano niekonsekwentnie, tzn. stosując skróty tytułów czasopism, a czasem pełną nazwę, np. poz. 100, 143, 144, 106, 102.

\*d-oznacza wiersz liczony od dołu strony

\*\*g-oznacza wiersz liczony od góry strony