

Dr hab.inż. Edwin Makarewicz, prof.PBS
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechniki Bydgoskiej, im. J.J. Śniadeckich
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Bydgoszcz dnia 7.11.2022r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Szymona Kosińskiego pt: Nowe antyelektrostatyczne kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych, wykonanej pod kierunkiem promotora prof. UAM dr hab. Iwony Rykowskiej

Zamierzeniem praktycznym autora pracy było opracowanie nowych antyelektrostatycznej polimocznikowej powłoki. Wytworzony materiał miałby być nanoszony techniką natrysku hydrodynamicznego na powierzchnie eksploatowane w różnych warunkach środowiskowych. Autor pracy wytypował i zorganizował całą serię możliwych do osiągnięcia na rynku dodatków antystatycznych oraz surowców niezbędnych do wykonania badań laboratoryjnych oraz półtechnicznych. Zgodnie z ustaloną metodyką zaproponowanych badań określił właściwości fizyko mechaniczne, fizykochemiczne i strukturalne powłok i błon oraz badania analityczne użytych antystatyków. Na ich podstawie wytypował takie dodatki antystatyczne, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w opracowanej kompozycji polimocznikowej. Program ustalonych badań oraz sposób ich wykonania świadczy o tym, że całą pracę można potraktować jako „doktorat wdrożeniowy” wskazujący na praktyczne znaczenie uzyskanych wyników.

Rozpatrując kolejno poszczególne części pracy można zauważyć:

Stosowane nazwy zwyczajowe i skróty (str. 6) autor używa dla ftalanu dioktylowego skrótu DIOP. Zazwyczaj stosuje się DOP. Również heksametylenodiizocyjanian nazywa HDI a powinien HMDI. Także w przypadku toluenodiizocyjanianu podaje tylko TDI a powinien podać 2,4-TDI lub 2,6-TDI.

W wprowadzeniu (str. 7) autor pracy ogólnie omawia znaczenie i obszary zastosowania materiałów polimerowych. Podane są podstawowe właściwości jakie powinny spełniać wyroby z polimoczników. Szczegółowo omówiono ich właściwości elektrostatyczne. Wskazano na zagrożenia jakie może spowodować nagromadzenie ładunków elektrostatycznych w materiale.

Był to zapłon, pożar lub wybuch. W ten sposób uzasadniono konieczność odprowadzania nagromadzonych ładunków elektrostatycznych z wyrobów oraz stosowanie dodatków antyelektrostatycznych.

Część literaturową autor pracy rozpoczyna od omawiania historii powstania oraz zastosowania poliuretanów i polimoczników. Podaje główne dziedziny oraz gałęzie przemysłu a także konkretne przedmioty i obiekty budowlane wraz z zakresem niezbędnych prac wykonawczych.

Na str. 12 w 14 wierszu od dołu występuje określenie prepolimer. Lepiej użyć nazwy oligomer poliuretanowy. Na tej samej stronie w 9 wierszu od dołu występuje określenie „strona A oraz strona B”. Zazwyczaj w przypadku poliuretanów stosuje się komponent A i komponent B. Niekiedy używane są symbole K1 i K2. Również na tej samej stronie w wierszu 7 od dołu jest występuje określenie „prepolimer izocyjanianowy”. W praktyce jest to addukt związku wielowodorotlenowego z izocyjanianem i nazywany jest izocynem. W dalszej części pracy nazywany jest również komponentem.

Na str. 13 w omawianym procesie polimeryzacji nie wskazano na jej rodzaj. Najprawdopodobniej jest to reakcja rodnikowa.

Na str. 15 w podpunkcie izocyjaniany powtarza się skrót MDI któremu przypisano nazwę 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu. Nazwa powinna być 4,4''-diizocyjanian difenylometanu. Z kolei izocyjaniany 2,4-TDI oraz 2,6-TDI są stosowane w postaci trimerów czyli adduktów najczęściej z polioliami i nazywane są izocynami lub ze względu na konsystencję żywicami.

Na str. 16 są przedstawione wzory dwóch izocyjanianów 4,4''-MDI oraz HDI. Wcześniej zwracałem uwagę na niezgodną z ich nazwą chemiczną symbolikę. Bardziej by było wskazane przedstawienie wzoru dowolnego prepolimeru lub trimery izocynu.

Poliiole są produktami kondensacji dwufunkcyjnych kwasów karboksylowych z wielowodorotlenowymi alkoholami. Ważną ich właściwością jest masa cząsteczkowa oraz polidispersyjność. Niemniej ważną cechą jest tzw. liczba hydroksylowa. Nietrzymanie tych właściwości przez producentów polioli powoduje bardzo poważne wady powstających powłok. Podobne właściwości fizykochemiczne charakteryzują poliaminy. W tym przypadku może dodatkowo wystąpić pod wpływem światła oraz temperatury pożółknięcie powłok. Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na jakość otrzymywanych powłok jest sposób syntezy poliamin.

Na str. 23 w 7 wierszu od góry autor używa słowa dimer i trimer. Interesujący jest sposób powstawania wymienionych związków chemicznych i ich rola w kompozycji polimocznikowej. Również autor pracy powinien wyjaśnić powstawanie przedstawionej na rys. 12 przestrzennej struktury aminy i uzasadnić jej zastosowanie.

Brakuje merytorycznego uzasadnienia stosowania tzw. przedłużaczy łańcucha. Po co są one stosowane i na czym polega przedłużenie łańcucha. Jaki jest mechanizm ich działania w kompozycji polimocznikowej podczas tworzenia powłoki oraz wysychania.

W rozdziale dotyczącym dodatków i środków pomocniczych autor pracy w sposób bardzo pobieżny omawia poszczególne grupy związków. Były nimi plastyfikatory, pochłaniacze wilgoci, stabilizatory UV, katalizatory, środki odpieniające, napełniacze, środki antysedymentacyjne, pigmenty, dyspergatory, antystatyki, dodatki uniepalniające. Warto by było np. dokładniej podać sposób barwienia kompozycji powłokowej lub wprowadzania innych dodatków.

W rozdziale omawiającym dodatki antystatyczne brakuje podania kryteriów doboru ze względu na rodzaj powłoki oraz środowiska eksploatacji. W wypadku różnych rodzajów cieczy jonowych oraz substancji węglowych stosowanych jako dodatki antystatyczne ale także jako substancje barwiące powinno się rozważyć sposób ich przygotowania i wprowadzenia do kompozycji powłokowej. Z kolei w rozdziale dotyczącym elektryczności statycznej dokładnie omówiono powstawanie ładunku elektrycznego w różnych materiałach konstrukcyjnych a także ochronę przed nią z uwzględnieniem międzynarodowych przepisów.

Cel pracy wraz z zakresem oraz sposobem wykonania poszczególnych jej etapów został przedstawiony w sposób jasny i zrozumiały.

W części doświadczalnej przedstawiono opisy stosowanych materiałów użytych do wykonania badań. Zwraca uwagę ich pochodzenie. W większości są to produkty przemysłowe o niezbyt dokładnie sprecyzowanym składzie oraz czystości. Właściwością badaną przez autora pracy były pomiary lepkości w zależności od temperatury. W takim przypadku należało obliczyć energię aktywacji lepkiego płynięcia. Można było podać wartości lepkości w stałych, wcześniej ustalonych temperaturach. W praktyce przemysłowej do badań kontrolnych surowców lub półproduktów mają zastosowanie pomiary lepkości za pomocą tzw. kubka Forda F-4. W przypadku użytego izocyjanianu, nazwanego jako MDI warto by było przedstawić jego budowę strukturalną. Najprawdopodobniej był to trimer. Podobnie wygląda sytuacja z użytymi aminami i polioliami.

Próbki do badań laboratoryjnych składały się z wielu bardzo różnych materiałów i ich przygotowanie wymagało zachowania kolejności ich wprowadzania do kompozycji oraz bardzo starannej homogenizacji. Z kolei gotowa kompozycja powinna być zużyta w ściśle określonym czasie. W praktyce ten okres jest nazywany „czasem życia”. W opisie metodyki wykonania badań brakuje czasów wykonania poszczególnych czynności a także temperatury w jakiej były one przeprowadzone.

Na str. 54 w wierszu 21 od dołu jest opisany sposób przygotowania próbek z sadzą do badań. Uważam, że najpierw powinno się dokładnie wymieszać sadzę z dyspergatorem i następnie wprowadzić do kompozycji. W ten sposób mógłby uniknąć możliwych wad tworzącej się powłoki.

Na str. 55 w wierszu 13 od góry autor używa określenie powłoka po jej odjęciu od polipropylenowego podłoża. W takim przypadku jest to tzw. wolna błona.

Przygotowanie próbek do testów półtechnicznych a także metody badań rezystancji elektrycznej, wytrzymałości na rozciąganie, twardości metoda Shorea, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, lepkości dynamicznej mierzonej przyrządem Brookfielda oraz skaningowej mikroskopii elektronowej są opisane poprawnie. W przypadku badań wytrzymałości próbki na rozerwanie wyznaczono maksymalną wartość przy której następuje zerwanie oraz odpowiadające jemu wydłużenie względne. Z zamieszczonych w pracy wykresów wynika, że można było dodatkowo wyznaczyć moduł elastyczności Younga.

Omówienie wyników badań laboratoryjnych rozpoczynają pomiary rezystancji elektrycznej wykonane w zmiennych warunkach środowiskowych. Stosowano wilgotność powietrza wynoszącą 30, 50 i 70%mas. W pracy autor nie podaje rodzaj stosowanych procentów. Próbki zawierały 2, 4, 6 i 8%mas. dodatku antystatycznego. Podstawowe pomiary rezystancji wykonano na 45 próbkach. Mierzono rezystancję powierzchniową i skrośną. Użyte dodatki antystatyczne wykazywały bardzo zróżnicowaną i silną zależność od względnej wilgotności powietrza. Tym niemniej najskuteczniejszym okazał się Basionics VS03 a dobrym Addid 230. Bardzo rozbieżne wyniki pomiarów rezystancji uzyskano w przypadku próbek zawierających różne rodzaje i ilości sadzy. Najprawdopodobniej było to związane ze sposobem ich przygotowania. Na trudności z wprowadzeniem sadzy do kompozycji polimocznikowej wskazuje autor pracy. Ogólny wynik tych badań był niezadawalający. Obecność sadzy w próbkach pogorszyła jakość otrzymywanych powłok. Najprawdopodobniej najpierw należało

sadzy użyć do wykonania pasty a następnie pastę dobrze zhomogenizować z pozostałymi składnikami kompozycji polimocznikowej.

Badania próbek błon na rozerwanie pokazały, że w wielu przypadkach następuje wzrost ich wytrzymałości a w niektórych nastąpiło wyraźne zmniejszenie w porównaniu do próbki błony referencyjnej. Interesujące by było chociaż częściowe wytłumaczenie stwierdzonego zjawiska. Prawdopodobnie ma to związek z wzajemną mieszalnością składników kompozycji powłokowej. Mógłby częściowo ułatwić wyjaśnienie mieszalności eksperyment polegający na ekstrakcji w wodzie próbki powłoki.

Badania spektroskopowe wskazują na brak zmian w budowie chemicznej próbek błon z kompozycji polimocznikowej.

Badania lepkości jako jej zależności od temperatury pokazały, że kompozycje były typowymi płynami nienewtonowskim. Z otrzymanych krzywych przebiegu można było wyznaczyć lepkość przy określonych temperaturach (początkowej i końcowej) oraz energię aktywacji lepkiego płynięcia. Mogły by to być wielkości umożliwiające przeprowadzenie dokładniejszej dyskusji wyników badań. Ogólnie wykonane badania i interpretacja przedstawionych wyników jest poprawna.

Zdjęcia z skaningowego mikroskopu elektronowego pokazały powierzchnię próbek powłok na których występują różnego rodzaju niejednorodności. Sądzę, że tylko na podstawie zewnętrznych oględzin były one bardzo trudne do zidentyfikowania. Tym niemniej potwierdziły występowanie nierówności oraz chropowatości na powierzchni próbek tych powłok. Jedną z przyczyn mogła być niewystarczająco homogenizacja wszystkich składników kompozycji.

Następna część pracy dotyczy badań wykonanych po dwóch latach od momentu wytworzenia próbek błon. Badania rezystancji powierzchniowej lub skrośnej pokazały, że nieznacznie się ona zmieniła. Najczęściej ulegała wzrostowi. Na tej podstawie stwierdzono, że użyte środki antyelektrostatyczne nie straciły swoich właściwości. Interesująca byłaby interpretacja wyników badań rezystancji tych próbek błon w których ich wartości wzrosły z punktu widzenia budowy powłoki.

Autor pracy podjął się bardzo skomplikowanej analizy jakościowej określającej skład wybranego dodatku antystatycznego jakim był Catafor MST. Zastosował ekstrakcję, chromatografię jonową, spektroskopię masową oraz jądrowy rezonans magnetyczny.

Ostatecznie stwierdził w nim obecność dwóch substancji podstawowych: fosforanu trietylu oraz heksafluorofosforanu potasu.

Dotychczas zaprezentowane badania pozwoliły na wytypowanie jeszcze dodatkowej grupy antystatyków mogących znaleźć zastosowanie w docelowych recepturach kompozycji polimocznikowych. Były to substancje: LE100LV, Addid 230, Catafor MST, Avan NATUR 133 I Basionics VS03. Wykonane badania rezystancji elektrycznej na próbkach błon zawierających wymienione antystatyczne dodatki potwierdziły całkowitą ich przydatność. We wszystkich przypadkach rezystancja błon zmalała. Najskuteczniejszym okazał się Basionics VS03 w stężeniu 3,0%mas. w powłoce i wilgotności 70,0%mas.

Badania wytrzymałościowe pokazały, że po dwuletnim przechowywaniu próbek błon w wielu przypadkach ich wytrzymałość na rozerwanie wzrosła i zmniejszyło się wydłużenie względne.

Ogólnie stwierdzono, że właściwości fizykomechaniczne większości błon zawierających antystatyki się poprawiły. Interesujące byłoby zinterpretowanie tego zjawiska. Natomiast badania powierzchniowej twardości błon metodą Shorea wykazały, że prawie we wszystkich przypadkach błony miały podobną lub taką samą twardość.

Wynikające z treści całej rozprawy doktorskiej pytania szczegółowe dotyczyłyby zagadnień:

- Czy na podstawie wykonanych badań można określić wpływ składu kompozycji polimocznikowej na jej rezystancję elektryczną, wytrzymałość na rozerwanie oraz inne właściwości.
- Jak wpływa postać dodatku antystatycznego oraz sposób jego wprowadzenia do kompozycji polimocznikowej na rezystancję i właściwości wytrzymałościowe polimerowych błon.
- Czy na podstawie wykonanych badań można ustalić optymalne warunki przygotowania kompozycji polimocznika oraz sposobu wprowadzenia dodatku antystatycznego.
- Czy można w przybliżeniu określić rodzaj zmian oraz zjawisk przebiegających w próbce polimerowej błony po dwuletnim okresie jej przechowywania.

W podsumowaniu można stwierdzić, że przedstawione w rozprawie doktorskiej badania dotyczą aktualnej i bardzo ważnej z punktu widzenia możliwych praktycznych zastosowań rozwiązania technologicznego przydatnego w określonym zakładzie mogącym je wykorzystać. Zostało ono zrealizowane w oparciu o zaawansowaną wiedzę naukową. Kandydat do stopnia naukowego doktora nauk chemicznych zaprezentował bardzo dobrą wiedzę i znajomość

literatury naukowej dotyczącej obszaru prowadzonych badań. Wykazał się umiejętnością krytycznej oceny uzyskanych wyników. Liczba wykonanych próbek do badań laboratoryjnych i półtechnicznych oraz poszczególnych pomiarów i analiz potwierdza jego pracowitość. Praca jest napisana poprawnym językiem polskim z dużą dbałością o detale oraz jakość prezentowanych rysunków i tabel. Wyniki badań były prezentowane na konferencjach, opublikowane w specjalistycznych czasopismach oraz były przedmiotem zgłoszenia patentowego. Nieliczne edytorskie usterki w najmniejszym stopniu nie obniżają poziomu merytorycznego wykonanej pracy.

Przedłożona przez mgr inż. *Szymona Kosińskiego* rozprawa doktorska pt. *Nowe antyelektrostatyczne kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych*, spełnia wymagania przewidziane w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie Doktoranta do dalszych czynności w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.



Dr hab.inż. Edwin Makarewicz, prof.PBS