

Szczecin, dnia 10 grudnia 2022 r.

prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie
ul. Pułaskiego 10, 70-332 Szczecin

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Dukarskiego
pt. **"Kompozyty Powłokowe na Bazie Elastomerów Polimocznikowych o Zwiększonej
Odporności Ogniowej"**

wykonanej na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w Zakładzie Chemii
Analitycznej

Promotor: prof. UAM dr hab. Iwona Rykowska

1. Podstawa wykonania recenzji

Podstawa prawna: zgodna ze stanem prawnym, określonym w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t. J. Dz.U. z 2017 r., poz. 1789 z póź. zm.).

Recenzja została sporządzona na prośbę Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM z dnia 23 września 2022 r. uchwałą RNDNCh 23-9.2022 reprezentowaną przez Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Pana prof. dr hab. Roberta Pietrzaka.

2. Przedmiot recenzji

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Wojciecha Dukarskiego pt. "Kompozyty Powłokowe na Bazie Elastomerów Polimocznikowych o Zwiększonej Odporności Ogniowej" wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Zakładzie Chemii Analitycznej obejmuje ogółem 150 stron maszynopisu komputerowego, zawierającego 88 rycin, 30 tabel, 164 cytowanych źródeł literaturowych oraz własnego dorobku naukowego obejmującego publikację w renomowanym czasopiśmie naukowym Materials, artykuł konferencyjny, wystąpienia plakatowe oraz wystąpienie ustne, wszystkie ww. pozycje w języku angielskim. Praca doktorska wykonana w ramach programu **doktorat wdrożeniowy**

jako projekt współfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ma typowy układ dla prac naukowo-badawczych, połączony z technologicznym wsparciem potencjalnego beneficjenta, w tym przypadku polskiej firmy Specjalistyczne Techniki Izolacyjne.

3. Ocena ogólna

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania nowymi rodzajami tworzyw sztucznych oraz poprawą ich właściwości użytkowych. Dotyczy to nie tylko znalezienia nowych aplikacji, eliminacji ze znanych receptur surowców toksycznych, ale także wytwarzania tworzyw o zmniejszonej palności, w tym konkretnym przypadku zwiększonej odporności ogniowej.

Ze względu na coraz szersze zastosowanie materiałów polimerowych w postaci elastomerów polimocznikowych, powstałych w wyniku reakcji izocyjanianów z aminami, do nowatorskich zabezpieczeń antykorozyjnych elementów stalowych oraz betonowych charakteryzujących się wysoką wytrzymałością, brakiem spoiny otrzymanych powłok oraz możliwością aplikacji w niskiej temperaturze. Mankamentem powłok polimocznikowych jest ich niska odporność na działanie ognia, co wymusza konieczność ich modyfikacji, która może polegać na zmianie struktury polimeru oraz na zastosowaniu antypirenu. Porównując koszty modyfikacji chemicznej polimoczników z kosztami modyfikacji fizycznej poprzez dodatek antypirenu, mniej kosztownym procesem jest bezsprzecznie dodatek niepalnego napełniacza do matrycy polimerowej.

Zapotrzebowanie na "niepalne" polimery, de facto na polimery oraz tworzywa sztuczne o zmniejszonej palności, wykazuje tendencję wzrostową przewidującą do roku 2028 wzrost o około 8 %, osiągając wielkość obrotu rzędu 13 mld USD. Ze względu na toksyczność, najbardziej pożądaną grupę stanowią niepalniacze nieorganiczne.

Nadrzędnym celem pracy doktorskiej jest ograniczenie palności elastomerów powłokowych, umożliwiających spełnienie rygorystycznych przepisów bezpieczeństwa w budownictwie, poprzez zastosowanie antypirenów nieorganicznych, nie wpływających istotnie na zmniejszenie właściwości wytrzymałościowych oraz przetwórczych modyfikowanych polimerów na bazie polimoczników.

Celem pracy doktorskiej było wyselekcjonowanie komercyjnych antypirenów w celu efektywnego obniżenia palności elastomerowych powłok na bazie polimocznika, nie pogarszających jednocześnie ich właściwości mechanicznych. Cel pracy został jasno sformułowany, jednoznacznie została przedstawiona hipoteza badawcza, a podjęte zagadnienia

są, z mojego punktu widzenia, atrakcyjne zarówno w sensie poznawczym, jak i naukowym. Struktura rozprawy jest typowa dla klasycznych prac doktorskich. Obejmuje spis skrótów i symboli, część teoretyczną jako stan techniki, część eksperymentalną, cel i zakres pracy, przebieg badań, wyniki i dyskusję podzieloną na trzy etapy, podsumowanie, spis rysunków, tabel, szeroko cytowaną bibliografię oraz dorobek naukowy doktoranta. Szkoda, że stojący przed Doktorantem problem naukowy oraz elementy nowości naukowej nie zostały dobitnie wyeksponowane po przedstawieniu przeglądu literatury, jako istotnego uzupełnienia obecnego stanu techniki.

Ilość wyników otrzymanych podczas badań eksperymentalnych, niezbędnych do kontynuacji dalszych badań, świadczy o niesamowitym zaangażowaniu Doktoranta w realizowaniu pracy doktorskiej. Otrzymane wyniki badań zostały przygotowane, opracowane i zrealizowane niezwykle skrupulatnie, umożliwiając ich bezpośrednie technologiczne wykorzystanie w praktyce przemysłowej.

Wykorzystanie wielu metod instrumentalnych w badaniach palności tworzywa sztucznych oraz ich właściwości użytkowych, takich jak zapalność tworzywa, palność powierzchniowa, odporność tworzywa na penetrację ognia w jego strukturę, wydzielane ciepło podczas spalania, jakościowy oraz ilościowy skład fazy gazowej oraz gęstość wydzielanego dymu, jest możliwe poprzez badanie wskaźnika tlenowego, pionowego oraz poziomego palenia, kalorymetrię stożkową oraz termogravimetrię (TGA). Zastosowanie TGA pozwala na oznaczenie takich parametrów bądź procesów, jak utrata wilgoci, stopień dekarboksylacji, przebieg pirolizy, określenie wolnych nieprzereagowanych rozpuszczalników, stopień migracji plastyfikatora, utlenianie oraz stopień rozkładu biomasy.

Podejście metodyczne do przeprowadzonych badań umożliwiły Doktorantowi powiązanie ze sobą istotnych zależności, prowadzących do czynnego oraz biernego zapewnienia bezpieczeństwa przeciwpożarowego budynków mieszkalnych oraz przemysłowych. W tym miejscu chciałbym prosić Doktoranta o krótkie przedstawienie różnic oraz podobieństw w ww. czynnych oraz biernych zabezpieczeniach.

Struktura recenzowanej pracy jest odpowiednia dla typowych prac doktorskich. Doktorant dokonał akrybicznego oraz krytycznego przeglądu stanu techniki, na podstawie którego sprecyzował cel pracy oraz określił zakres niezbędnych eksperymentów badawczych, prowadzących do osiągnięcia zamierzonego celu w ramach doktoratu wdrożeniowego we współpracy z firmą Specjalistyczne Techniki Izolacyjne.

Zaplanowane i zrealizowane, zakończone sukcesem badania palności oraz właściwości fizykochemicznych i mechanicznych „antypalnych” powłok polimerowych są wartościowe i

cenne, zarówno z naukowego, jak i technologicznego punktu widzenia. Według mnie, otrzymane przez Doktoranta wyniki badań przyczynią się do uzupełnienia wiedzy z dziedziny antypalnych tworzyw sztucznych, zawierających antypireny, w tym szczególnym przypadku rozwinięcia technologii polimocznikowych elastomerów o zwiększonej odporności ogniowej.

4. Ocena szczegółowa

Tekst poprzedzony jest objaśnieniem skrótów oraz wykazem symboli, co bardzo ułatwia czytanie rozprawy. Brak jest jednak wpiętych w układ pracy doktorskiej streszczeń w językach polskim oraz angielskim. Praca napisana jest poprawnym językiem w konwencji przyjętej dla rozpraw naukowych w naukach chemicznych oraz technicznych. W pracy można doszukać się bardzo niewielu językowych błędów stylistycznych oraz terminologicznych, które nie mają żadnego wpływu na ocenę wartości merytorycznej przedstawionej mi do recenzji rozprawy.

I tak np. na str. 8 rozprawy linia 1 od góry, zamiast rośnie w siłę powinno być *wzrasta*.

Str. 9: linia 6 od góry: wartość antypirenów prawidłowo: wartość *produkcji* antypirenów.

Rozdział w języku polskim pisze się w tekście małą literą.

Str. 10: linia 4 od dołu: zamiast fal ultrafioletowych, *promieniowania ultrafioletowego*

Str. 11: linia 10 od góry: zamiast kopolimer SB, *kopolimery* SB

Str. 12: linia 6 od góry: zamiast polyharnstoff, *Polyharnstoff* (z duż. lit. w j. Niemieckm)

Str. 18: Tabela 2: dolny wzór po lewej stronie: prawidłowo *5000 g/mol*

Str. 24: linia 4 od góry: prawidłowo *pianek poliuretanowych*

Str. 26: linia 5 od góry: prawidłowo *uzasadnione*, a nie pokierowane

Na stronie 31 wspomina Doktorant o możliwości zastosowania nawet do 70 % wag. uniepalniaczy na bazie wodorotlenków metali (Al oraz Mg). Wprawdzie informacja ta pochodzi z publikacji zamieszczonych w stanie techniki, to jednak proszę o ustosunkowanie się do tak wysokiej zawartości tego rodzaju antypirenu. Zajmowałem się napelniającami, ale nigdy nie spotkałem się z tego typu komercyjnymi produktami.

Str. 35: pozycja literaturowa [95]: amoniak nie jest substancją obojętną, jest substancją trującą.

Str. 36: wydaje mi się, że stwierdzenie tworzywa polimerowe ulegają termodegradacji już w temperaturach 400°C jest nie do końca prawdziwe.

Str. 54: Dlaczego badano lepkość TEP (fosforanu trietylu) w temperaturze 1°C?

Str. 62: Zamiast analiza lepkości, lepiej byłoby napisać **pomiar** lepkości.

Interesujący jest przebieg badań związany z otrzymaniem polimocznikowego elastomeru o podwyższonej odporności ogniowej, który został podzielony na trzy etapy, a mianowicie opracowanie receptur elastomerów zawierających 10 % wag. dodatku uniepalniaczy, następnie badania z udziałem 5 oraz 15 % wag. uniepalniaczy, a w końcu badania opracowanych na podstawie pierwszego oraz drugiego etapu nowych modyfikowanych formułacji.

Ze względu na interdyscyplinarność problemu dotyczącego podwyższonej ognioodporności powłok polimocznikowo-poliuretanowych Doktorant skupił się na zastosowaniu tego typu powłok do systemów dachowych. Wymagało to od Doktoranta opracowanie receptury charakteryzującej się podwyższoną odpornością ogniową poprzez dobór wyselekcjonowanych związków opóźniających palenie. W I etapie szczególną uwagę poświęcił on antypirenom opartym na związkach fosforoorganicznych, wykazujących stosunkowo niską toksyczność oraz wysoką inhibicję procesu palenia. Poprawnie scharakteryzował najistotniejsze właściwości zastosowanego izocyjanianu jak również polioli oraz amin. Analiza widm FTIR nie wykazała istotnych zmian w strukturze badanych powierzchni. Zastosowanie skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliło zaobserwować mikropęknięcia na powierzchni próbek, spowodowane, jak sądzi Doktorant, fotodegradacją nienasyconych wiązań $-C=C-$. Osobiście typowałbym jako przyczynę powstawania mikrorys, na naprężenia powstałe w wyniku wytwarzania powłok o podwyższonej odporności ogniowej. Analiza testów palności wykazała, pomijając polifosforan amonu, na przydatność badanych związków fosforoorganicznych do wzrostu odporności ogniowej.

W II etapie Doktorant zmodyfikował badane próbki za pomocą wyselekcjonowanych w etapie I uniepalniaczy bis(difenylofosforanu) rezorcyny (RDP), fosforanu (V) tris(2-chloro-1-metyloetylu) (TCPP) oraz wodorotlenku glinu (ATH) o stężeniach 5, 10 oraz 15 % wag. w przeliczeniu na polimer, charakteryzując otrzymane powłoki za pomocą spektroskopii FTIR oraz termogravimetrii, która wykazała istotny wpływ badanych antypirenów na prędkość utraty masy, przy czym wykazano, że zastosowanie RDM oraz ATH przyczyniło się do zwiększenia masy pozostałości powłoki nieulegającej dekompozycji. Zastosowanie antypirenów TCPP oraz RDP wpłynęło korzystnie na poprawę odporności ogniowej, przy czym wprowadzenie do układu TCCP zwiększało powstawanie większej ilości dymu, ale obecność atomów chloru w TCCP przyspieszało proces inhibowania palenia w fazie gazowej. Otrzymane wyniki z przeprowadzonych eksperymentów były na tym etapie pracy doktorskiej niekiedy stosunkowo trudne do pozytywnej interpretacji. Decydującym badaniem etapu II okazały się

testy wytrzymałościowe. Konsekwencją tego etapu była ostateczna rezygnacja z zastosowania wodorotlenku glinu (ATH).


W ostatnim III etapie zdecydowano się na modyfikację powłoki elastomerowej mieszaniną antypirenów RDP oraz TCPP. Uzyskano poprawę w zakresie uniepalnienia, bez znaczącej utraty właściwości mechanicznych. Poprawiono takie parametry, jak wskaźnik tlenowy, całkowitą ilość wydzielonego ciepła, zużycie tlenu, prędkość wydzielanego ciepła czy podwyższenie średniego czasu zapłonu próbki. Jednocześnie, nie zaobserwowano istotnych zmian wytrzymałości membrany elastomerowej. Zakończeniem tego etapu była symulacja palenia się systemów dachowych, którą oceniono bardzo pozytywnie, co pozwoliło na osiągnięcie przez polimocznikowo-poliuretanową powłokę elastomerową zakładanego poziomu uniepalnienia.

Istotnym czynnikiem doktoratu wdrożeniowego, a takim bez wątplenia była przedstawiona mi do oceny dysertacja, jest możliwość wdrożenia otrzymanych rezultatów w praktyce, w technologii wytwarzania powłok elastomerowych o podwyższonym poziomie uniepalnienia. Uważam, że cel doktoratu wdrożeniowego został w pełni osiągnięty, a najlepszym tego przykładem jest wytworzenie uniepalnionego produktu AlmaCoat 440 firmy Alma-Color, posiadającego europejską ocenę techniczną o numerze ETA-20/0623.

5. Podsumowanie oceny

Rozprawę doktorską Pana mgr inż. Wojciecha Dukarskiego oceniam pozytywnie i stwierdzam, że wnosi nową wiedzę do dyscypliny nauk chemicznych. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych, eksperymentalnych i aplikacyjnych oraz korzystania z nowoczesnych narzędzi i metod badawczych, niezbędnych w opracowaniu technologii wytwarzania materiałów o zwiększonej odporności ogniowej, zakończonej sukcesem realizacji doktoratu wdrożeniowego.

Powyższym stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska odpowiada wszystkim wymaganiom, stawianym w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Wojciecha Dukarskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.


prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech