

Dr hab. Kazimierz Piszczek prof. Uczelni
Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych
Bydgoszcz ul. Seminaryjna 3

Bydgoszcz 28.11.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Dukarskiego

*Kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej odporności
ogniowej*

Promotor: prof. UAM dr hab. Iwona Rykowska

Praca doktorska została wykonana w ramach Doktoratu Wdrożeniowego

Badania prowadzone były we współpracy z firmą Alma Color Sp. z o.o. w Gniewie

Na obecnym poziomie rozwoju naszej cywilizacji polimery i tworzywa polimerowe znajdują szczególną, bardzo ważną, pozycję. Trudno znaleźć obszary gospodarki i życia codziennego, które mogłyby efektywnie funkcjonować bez stosowania wytworów wykonanych z polimerów lub tworzyw polimerowych. Dzięki swoim specyficznym właściwościom powszechnie zastępują one stosowane dotąd tradycyjne materiały np. drewno, różne minerały, szkło, metale czy ceramikę. Wytwory wykonane z tworzyw polimerowych są lekkie, są odporne na korozję, a ponadto mają dużą wytrzymałość mechaniczną w stosunku do masy. Znanych jest wiele różnych polimerów i tworzyw polimerowych. Mają one zastosowanie m.in. w przemyśle spożywczym, chemicznym, mechanicznym, w budownictwie, medycynie, telekomunikacji, praktycznie wszędzie.

W obecności tlenu, który zawsze występuje w otaczającym powietrzu, materiały naturalne i syntetyczne, w tym i wszystkie polimery, mogą ulegać destrukcji termicznej związanej ze zjawiskiem palenia. Z uwagi na bezpieczeństwo konieczne jest więc całkowite lub co najmniej częściowe usunięcie tej wady. Z dotychczasowego dorobku w tym zakresie wynika, że istnieje wiele sposobów prowadzących do zmniejszenia palności materiałów polimerowych. Jednocześnie wiadomo, że każda modyfikacja, w tym i stosownie fizycznych uniepalniaczy, powoduje zmianę innych właściwości tak przetwórczych jak i użytkowych tworzywa. Efektywny dobór środków uniepalniających uzależniony jest od rodzaju polimeru oraz warunków, w jakich dany materiał będzie używany. Materiały, które mają być użyte w budownictwie na elastyczne powłoki wodoszczelne muszą spełnić kompleksowy, dokładnie określony, zbiór kryteriów tak, aby uzyskać wymagane aprobaty techniczne. Dopiero wówczas można je zastosować w praktyce. Tę aktualną problematykę podjął w swojej pracy doktorskiej Pan mgr inż. Wojciech Dukarski.

Ocena merytoryczna

1. Część teoretyczna

Część teoretyczna składa się z czterech rozdziałów (łącznie 32 strony). W pierwszym autor przedstawił ogólną charakterystykę elastomerów i podstawowe różnice ich budowy w stosunku do innych rodzajów polimerów. Kolejno krótko przedstawił wczesne prace związane ze związkami polimocznikowymi, ich budowę, surowce do ich wytwarzania oraz wpływ budowy chemicznej na końcowe właściwości otrzymanego tworzywa. W podobny sposób i w podobnym zakresie scharakteryzował poliuretany. Wskazał też na możliwości wytwarzania hybrydowych elastomerów powłokowych polimocznikowo-poliuretanowych. Właściwości powłok hybrydowych można kształtować nie tylko poprzez odpowiedni dobór składników polimerowych lecz także poprzez dodatkową modyfikację fizyczną.

W drugim rozdziale doktorant zawarł krótką charakterystykę procesu palenia materiałów polimerowych poczynając od chwili zapłonu aż do zaniku palenia w chwili całkowitego zużycia materiału polimerowego. Opisał też poszczególne fazy palenia. W trzecim rozdziale autor przedstawił cechy różnych rodzajów uniepalniaczy oraz omówił skład i zasady ich działania uniepalniaczy oraz zjawisko synergizmu mieszanin. W czwartym rozdziale doktorant omówił metody badania palności tworzyw polimerowych. Metody odnoszą się do różnych zjawisk towarzyszących paleniu. Niektóre testy są bardzo proste do wykonania (np. wskaźnik tlenowy, test palności UL94), inne wymagają bardziej zaawansowanego instrumentarium (np. termograwimetria, kalorymetria stożkowa). Do pełnego obrazu przydatności badanego materiału należy przeprowadzić tzw. próby poligonowe, w których sprawdza się zachowanie powłoki w realnym pożarze. Analiza wszystkich wyników przeprowadzonych testów stanowi podstawę do zakwalifikowania badanego materiału do odpowiedniej klasy palności.

Uwagi szczegółowe.

1.1. Część teoretyczna jest faktycznie przeglądem literaturowym. Doktorant stanął przed bardzo trudnym problemem, gdyż literatura naukowa przedmiotu jest bardzo obszerna. Dotyczy to także literatury patentowej i ofertowej publikowanych w formie drukowanej i elektronicznej. Dane dotyczące palności, normy i metodologia badań stanowią także pokaźny zbiór publikacji. Dobór źródeł jest wyraźnie ograniczony tylko do niezbędnych do realizacji prezentowanej dysertacji. Szkoda, że autor nie pokusił się o chociaż krótkie podsumowanie prowadzące bezpośrednio do sformułowania celu pracy i przyjętej koncepcji prowadzenia badań.

1.2. Autor do czynników sieciujących niesłusznie zaliczył wysoką temperaturę (str.10, 34, 40). Jest to często popełniany błąd, jednak czynnikiem wywołującym sieciowanie nie jest temperatura lecz jest ciepło, a temperatura wskazuje jedynie orientacyjnie na jego wielkość.

1.3. Autor prowadzi narrację dosyć swobodnie, lecz często niezbyt poprawnie. Liczne sformułowania nie są zredagowane poprawnie, często brakuje właściwej ciągłości. W znacznym stopniu utrudnia to lekturę tekstu. Występują błędy stylistyczne, merytoryczne i zwykłe usterki redakcyjne np.:

- brak numeracji fragmentów tekstu poprzedzających rozdziały 5 i 8 chociaż zapisano je pogrubionymi kapitalikami?
- W spisie skrótów i symboli umieszczone są także akronimy np. PDA, TGA.

1.4. W wielu miejscach określenia „niski, wysoki” są użyte zamiast duży, mały

- „Rynek tworzy sztucznych każdego roku rośnie w siłę, poszerzając jednocześnie swoje możliwości Aplikacyjne” (str.8). Rynek nie ma żadnych możliwości aplikacyjnych.

1.5. Proszę także o wyjaśnienie, co oznaczają użyte w rozprawie stwierdzenia:

„Obecność tego typu związków (przedłużaczy łańcucha) w mieszaninie amin powoduje zbliżenie się wiązań mocznikowych”,

- „prepolimer posiada terminalne grupy izocyjanianowe”,
- „elastyczność przekraczająca często ponad 500 %”,
- „polimery, tworzywa polimerowe, tworzywa sztuczne”.

2. Część eksperymentalna

Cel i zakres pracy.

W tym nienumerowanym fragmencie dysertacji autor zwięźle zasygnalizował problemy związane z ochroną pożarową obiektów budowlanych mieszkalnych i produkcyjnych. Omówił stosowanie zabezpieczeń aktywnych i biernych. Wskazał też na rosnącą rolę odpowiednich modyfikacji termoizolacyjnych materiałów budowlanych. Na tym tle sformułował cel i zakres pracy.

Celem przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej było wytworzenie hybrydowych elastycznych powłok na bazie polimocznika z wykorzystaniem wyselekcjonowanych uniepalniaczy fizycznych. Powłoki te mają spełniać wszystkie wymagania niezbędne do uzyskania aprobaty technicznej, koniecznej dla materiałów budowlanych, umożliwiającej wprowadzenie ich na rynek. Dodatkowym zamiarem był wybór rozwiązania ekonomicznie korzystnego.

Pozostała część eksperymentalna złożona jest z trzech różnych fragmentów. Pierwszy fragment obejmuje charakterystykę surowców użytych do otrzymania elastomeru powłokowego, charakterystykę dodatków uniepalniających oraz otrzymywania hybrydowych powłok elastomerowych. W drugim doktorant zaprezentował przebieg wykonywanych badań i opisał

metody pomiarowe. W trzecim, pod wspólnym tytułem *Wyniki i dyskusja* omówił przebieg kolejnych etapów eksperymentu i ich wyniki.

3. Charakterystyka surowców, otrzymywanie powłok, przebieg badań, opis metod pomiarowych

Rozdziały 5-7 (trzy rozdziały, 17 stron) zawierają charakterystykę surowców oraz sposobu wytwarzania hybrydowych powłok elastomerowych. Ze względu na to, że budowa chemiczna wszystkich surowców, obecne w nich substancje obce, a zwłaszcza obecność wody, w sposób istotny wpływają na właściwości wytworzonych powłok polimocznikowo-poliuretanowych stosowane surowce zaprezentowane zostały bardzo dokładnie. Charakterystykę katalogową szesnastu substancji, które w warunkach syntezy występują w stanie ciekłym, autor uzupełnił wykonanymi osobiście pomiarami lepkości w przedziale temperatury planowanych reakcji.

Uwagi szczegółowe.

3.1. Szkoda, że już przy pierwszym wykresie zależności lepkości od temperatury (rys. 20, str. 44) autor nie zamieścił informacji, że sposób pomiaru lepkości opisał w rozdziale 8, czyli 16 stron dalej.

3.2. Pewnie autor nie zauważył, w przypadku niektórych surowców (Rokopol, Coscat 83, Byk-A 530, Levagard TEP-Z) nie podał nazwy producenta, brakuje też nazwy zastosowanego pigmentu.

3.3. Razi stosownie określić „*formulacja i retardanty palenia*” zamiast polskich określeń receptura i uniepalniacz.

4. Opis metod pomiarowych,

Rozdział ten poprzedza wstęp (jedna nienumerowana strona), w którym omówiony jest tok badań złożony z trzech etapów. Eksperymenty zaplanowane zostały w ten sposób, że w pierwszy etapie, po wstępnym wytypowaniu najlepszych uniepalniaczy, w drugim etapie autor określi wpływ ich zawartości na właściwości powłoki, w trzecim opracuje ostateczną recepturę powłoki.

W rozdziale ósmym (4 strony) scharakteryzowane zostały metody pomiarowe. Autor opisał zasady wykonania analizy budowy chemicznej metodą spektrofotometrii w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), sposób oceny powierzchni próbek metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), scharakteryzował badania wiskozymetryczne, opisał warunki wykonania badań termogravimetrycznych (TG) oraz badania wybranych właściwości mechanicznych. Po raz drugi przedstawił omówione w rozdziale czwartym testy palności. Tym razem dokładniej scharakteryzował rodzaj badanych próbek i warunki wykonania testów. W uzupełnieniu, jednak bardzo oszczędnie, opisał rozstrzygające o pozytywnej ocenie sposoby badania palności systemu dachowego.

Uwagi szczegółowe.

- 4.1. Opis metodyki badań powinien być zamieszczony w jednym rozdziale.
- 4.2. W jaki sposób autor określił końcowy wyniki pomiarów, jeśli testy były wykonane kilkakrotnie?
- 4.3. Jakie kryteria decydują o pomyślnym wyniku testu palności systemu dachowego?
- 4.4. Błędne określenia: „*wytrzymałość na zerwanie, krzywa naprężenia*”. Poprawne nazewnictwo ustalone zostało w normie PN EN ISO 5271:2012. Dlatego winno być: maksymalne naprężenie przy zerwaniu, krzywa zależności naprężenia od odkształcenia, lub wykres rozciągania. (podręcznikowo np. T. Broniewski i inni „Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych” WNT 2000)
- 4.5. Błędne określenia typu: „*badania indeksu tlenowego, badania podczerwieni*”. Przecież autor nie badał tych metod lecz się nimi posługiwał.

5. Wyniki i dyskusja.

Pod wspólnym tytułem „*Wyniki i dyskusja*”, w rozdziałach 9-11 omówiony jest przebieg kolejnych faz prowadzonego eksperymentu. W pierwszym etapie doktorant przedstawił analizę wyników badań spektrofotometryczne FTIR otrzymanych wcześniej błon i powłok. Na podstawie analizy obrazów SEM stwierdził, że na powierzchni powłok nie występują mikropełnięcia, a obserwowane białe plamki przypisał powstającym aglomeratom krzemionki lub, prawdopodobnie, powstawaniu innej, niezidentyfikowanej fazy. Ważną przesłanką do ustalenia korzystnego składu mieszaniny substancji niepalniących był test pojedynczego płomienia. Natomiast wyniki badań wytrzymałościowych zostały zaprezentowane w postaci krzywych zależności naprężenie/odkształcenie (po pięć powtórzeń) i w zestawieniu tabelaryczny.

Kolejno, w etapie drugim, autor przebadał powłoki zawierające 5%, 10% i 15% dodatek środków niepalniących wytypowanych w etapie pierwszym. Analizę odporności cieplnej powłoki doktorant wykonał w oparciu o wyniki badań termogravimetrycznych, które przedstawione są w postaci termogramów TG. Na ich podstawie autor określił temperaturę po utracie 70% masy pierwotnej próbki oraz pozostałość po zakończeniu testu w temp. 994°C. Różnice wskaźników były nieduże. Wartość wskaźnika tlenowego leży w zakresie 19,5-24,1 %, przy czym nie można stwierdzić, który z niepalniaczy jest najlepszy. Na ogół wraz ze wzrostem zawartości niepalniacza cechy wytrzymałościowe ulegają pogorszeniu, przy czym zmienność ta nie jest regularna.

Metodą kalymetrii stożkowej przebadane zostały powłoki zawierające po 15% każdego z wytypowanych niepalniaczy oraz próbka odniesienia (referencyjna). Całkowita ilość ciepła wydzielona podczas spalania wszystkich powłok zawierających niepalniacze była mniejsza niż

w przypadku próbki referencyjnej (bez uniepalniacza). Najmniej efektywny okazał się wodorotlenek glinu. W podobny sposób kształtuje się całkowite zużycie tlenu. Określona została też całkowita ilość wytworzonego dymu, czas do zapłonu oraz prędkość utraty masy. Przeprowadzono także wizualną ocenę zwęglonych powierzchni badanych próbek.

Końcowym elementem omawianego rozdziału jest nienumerowany fragment zatytułowany *Etap II - podsumowanie i wnioski*. W tym fragmencie doktorant systematycznie przeanalizował wyniki otrzymane w badaniach wykonanych w etapie drugim. Na podstawie analizy wyników wszystkich testów wykonanych w tym etapie doktorant stwierdził, że uniepalniacze wyprodukowane na bazie fosforanu(V)trój(2-chloro-1-metyloetylowym) i bis(difenylofosforanie) rezorcyny najskuteczniej zmniejszają palność powłok polimocznikowo-poliuretanowych.

Bezpośrednią kontynuacją opisu etapu II jest rozdział 11 – Etap III. W tym fragmencie Autor omówił wyniki badań powłoki referencyjnej modyfikowanej mieszaniną uniepalniaczy fosforoorganicznych. Na podstawie analizy wyników wszystkich testów wykonanych w tym etapie, doktorant opracował ostateczną recepturę, według której został przygotowany materiał o nazwie Alma Coat 440 do poligonowych prób palności pokrycia dachowego (test B-roof). Materiał ten spełnia określone wymagania branżowe i uzyskał europejską aprobatę techniczną. Tak więc zaplanowany cel pracy został zrealizowany pomyślnie.

Uwagi szczegółowe.

- 5.1. Skąd autor wiedział, że gazy powstające podczas palenia badanych powłok są toksyczne?
- 5.2. W rozdziale 4 i w rozdziale 9 testy palności nazywają się inaczej. Która nazwa jest poprawna?
- 5.3. Często spotykane wyrażenia typu: „*badania wykonano dla*” jest błędne.
- 5.4. Proszę wyjaśnić, jak doktorant wnioskował o kompatybilności matrycy polimerowej z uniepalniaczami na podstawie wyników badań wytrzymałościowych.
- 5.5. Co oznacza stwierdzenie „*niszczenia wewnętrzne*” (str.100).
- 5.6. Czy nie można było uzyskać obrazów SEM o lepszej jakości (str. 71)?

6. Podsumowanie

W punkcie tym autor przedstawił zwarte omówienie badań wykonanych na kolejnych etapach pracy. Na podstawie otrzymanych wyników doktorant ocenił skuteczność działania dużej grupy dostępnych na rynku uniepalniaczy oraz przydatności stosowanych metod badawczych. W końcowym wniosku doktorant stwierdził, że cel pracy został osiągnięty.

Uwagi szczegółowe.

- 6.1. Nieuprawnione jest wnioskowanie o poznaniu mechanizmów palenia (str. 107). W pracy takich badań nie prowadzono, a mechanizmów takich nie opisano.

7. Ogólna ocena dysertacji.

W końcowej sekwencji rozprawy autor umieścił spis rysunków (83 pozycje), spis tabel (30 pozycji), biografię (164 pozycje) oraz trzy załączniki (raporty z badań metodą kalorymetrii stożkowej, kopię karty technicznej materiału Almacoat 440 i kopię Europejskiej aprobaty technicznej tego produktu) oraz spis własnego dorobku naukowego (5 pozycji).

W spisie literatury znajduje się 30 publikacji naukowych z ostatnich 10ciu lat oraz wiele aktualnych informacji dostępnych w serwisach internetowych. Źródła danych internetowych są dobrze opisane i łatwo je odnaleźć. Świadczy to o dużym znaczeniu i aktualności podjętej tematyki. Natomiast skromnie wypada własny dorobek naukowy, jest on jednak wystarczający w przypadku doktoratu wdrożeniowego.

Z uwagi na strukturę oraz na liczne potknięcia językowe lektura dysertacji nie jest zadaniem łatwym i wymaga pełnego skupienia przy czytaniu. Zawilości niektórych fragmentów tekstu powodują, że można łatwo się w nim zagubić. Niezależnie od powyższych krytycznych uwag, co należy do obowiązków recenzenta, mogę podkreślić duży wkład pracy doktoranta koniecznej do realizacji wieloetapowej części eksperymentalnej. Umiejętne rozwiązywanie napotkanych trudności w rezultacie doprowadziło do końcowego sukcesu i wdrożenia wytworzonego materiału w firmie Alma Color Sp. z o.o. powodując wzbogacenie oferty handlowej tej firmy. Ważnym efektem pracy są też szczegółowe opisy wykonanych syntez i modyfikacji, które można wykorzystać w dalszych rozwojowych badaniach powłok o podwyższonej odporności ogniowej.

8. Wniosek końcowy.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. „Kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej odporności ogniowej” jest opracowaniem oryginalnym o dużym znaczeniu praktycznym i świadczy o dobrym opanowaniu warsztatu pracy badawczej oraz ugruntowanej wiedzy technologicznej doktoranta. Praca spełnia ustawowe wymagania do nadania stopnia doktora określone w Ustawie - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Zatem wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o puszczenie Pana mgr inż. Wojciecha Dukarskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.