

Dr hab. inż. Dominik Paukszta

Poznań, 2 stycznia 2023 r.

Zakład Polimerów

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4

Politechnika Poznańska

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Wojciecha Dukarskiego**  
**pt. "Kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych**  
**o zwiększonej odporności ogniowej"**  
**wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**  
**pod kierunkiem Promotora**  
**Pani dr hab. Iwony Rykowskiej, prof. UAM**

### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Rada Naukowa Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, decyzją z dnia 23 września 2022 roku zleciła mi napisanie recenzji rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Wojciecha Dukarskiego pt. **"Kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej odporności ogniowej"**.

Podstawą formalną przygotowania recenzji jest pismo prof. dr hab. Macieja Kubickiego, Dziekana Wydziału Chemii UAM, z dnia 5 października 2022 roku.

Niniejsza recenzja jest zgodna z obowiązującymi dokumentami prawnymi: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, poz. 1668 jak również Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 roku w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych - Dziennik Ustaw z 2018 roku, poz. 1818.

Promotorem rozprawy doktorskiej jest Pani dr hab. Iwona Rykowska, prof. UAM.

### **2. Dobór i znaczenie podjętej tematyki badawczej**

Podjęta tematyka badawcza dotyczyła powłok polimocznikowo-poliuretanowych o zwiększonej odporności ogniowej, w szczególnym zastosowaniu do systemów dachowych. Elastomerowe powłoki w ostatnich latach są coraz częściej stosowane. Wynika to z dobrych właściwości fizykochemicznych tych powłok oraz wysokiej odporności mechanicznej. Materiały polimocznikowe stosowane są coraz częściej jako wodoodporne powłoki antykorozyjne. Jednak pomimo tych korzystnych właściwości niemodyfikowane materiały



polimocznikowe oraz polimocznikowo-poliuretanowe charakteryzują się niską odpornością na działanie ognia.

Doktorant podjął się trudnego zadania polegającego na opracowaniu metody otrzymywania elastomeru o polepszonych właściwościach palnościowych. Cel ten można osiągnąć za pomocą modyfikacji struktury polimeru oraz poprzez zastosowanie domieszki w postaci antypirenu. Podjęta tematyka związana z dążeniem do otrzymania powłoki polimocznikowej z zastosowaniem antypirenów przy jednoczesnym zachowaniu właściwości fizykochemicznych i mechanicznych jest bardzo istotna zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia.

### 3. Ocena formalnej i językowej strony pracy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Wojciecha Dukarskiego liczy 149 stron i jest podzielona na część teoretyczną i eksperymentalną. Pierwsza z nich zawiera spis skrótów i symboli, wprowadzenie oraz cztery podrozdziały noszące tytuły: "Elastomery", "Palność tworzyw sztucznych", "Środki uniepalniające oraz metody badania palności tworzyw sztucznych". Część eksperymentalna określa cel i zakres pracy, przebieg badań - w tym opis metod pomiarowych. Podjęto decyzję o rozdzieleniu prac doświadczalnych na trzy etapy prowadzące do finalnego rozstrzygnięcia, jakim jest opracowanie technologii i wdrożenie. Pracę kończy podsumowanie, spis rysunków, spis tabel, bibliografia (164 pozycje) oraz trzy załączniki: raporty kalorymetrii stożkowej, karta techniczna Almacoat 440 oraz Europejska aprobatą techniczna produktu Almacoat 440. Układ pracy uważam za poprawny, a rozdzielenie kolejnych kroków w realizacji finalnego celu na trzy etapy uważam za bardzo dobre podejście przybliżające do opracowania i wdrożenia technologii otrzymania uniepalniającego produktu Almacoat 440.

Autor nie ustrzegł się błędów językowych, wielokrotnie stosując niewłaściwie terminy:

- "wykorzystywanie" - *wykorzystanie pistoletu* - strona 59, *wykorzystanie technik* - strona 61, - należałoby użyć termin: "stosowanie",
- "popularny"- strona 37 - "*najpopularniejsze badania*", zamiast: "najczęściej stosowane";
- "posiadać"; strona 49: "*związek posiada masę cząsteczkową 723 g/mol*", powinno być: "ma masę cząsteczkową" lub "charakteryzuje się masą cząsteczkową";
- *zainteresowanie: piankami* (strona 42) czy *polimocznikiem* (strona 42) - tu zapewne Autor miał na myśli częste stosowanie;
- "spadek" - na stronie 74 - "*spadek sił wewnętrznych*", na stronie 78. "*spadek właściwości mechanicznych*" - powinno być: "zmniejszenie wartości sił wewnętrznych" oraz "obniżenie wartości właściwości mechanicznych".

Podczas recenzowania pracy wielokrotnie (nawet w tytule rozprawy), czasami nawet kilkukrotnie na jednej stronie występują tak zwane "sieroty", czyli pozostawiane pojedyncze litery, najczęściej spójniki, znajdujące się w ostatnim miejscu w wersie. Te pojedyncze litery powinny być przeniesione do kolejnego wersu.

Nie zawsze właściwe jest cytowanie, sędzę że cytowania na stronie 36. pozycja literaturowa [84] dotyczy nie tylko gęstości wydzielanego dymu, lecz wszystkich pozostałych sześciu cech charakterystycznych procesu spalania.

Zdanie znajdujące się na stronie 40 w takiej postaci nie powinno się znaleźć w pracy dyplomowej: *"Kalorymetria stożkowa jest na ten moment najbardziej kompleksowym badaniem materiałów na rynku"*, podobnie jak zdanie na stronie 92: *"Niewiele gorzej spisał się dodatek na bazie RDP, osiągając wynik 38,3 g."*

#### **4. Ocena merytorycznej strony pracy**

##### **Ocena części teoretycznej**

Do pierwszych trzech rozdziałów części teoretycznej ("Elastomery", "Palność tworzyw sztucznych" oraz "Środki uniepalniające") nie mam żadnych zastrzeżeń. Doktorant oparł tę część pracy na 101 publikacjach naukowych. Scharakteryzowano podstawowe cechy elastomerów, omówiono polimoczniki, ich właściwości i surowce do syntezy tych związków, odrębny fragment poświęcono poliuretanom. Właściwie opisano zagadnienia związane z palnością tworzyw sztucznych jak również wnikliwie przedstawiono zagadnienie dotyczące środków uniepalniających i mechanizm ich działania w warunkach pożarowych.

W ocenie czwartego rozdziału "Metody badania palności tworzyw sztucznych" odczuwam pewien niedosyt. Doktorant opisał metodę wskaźnika tlenowego, metodę UL 94, technikę kalorymetrii stożkowej, do tych metod zaliczył termogravimetrię (TGA) jak również ocenę stopnia rozprzestrzeniania ognia. Uwagę skoncentruję na opisie bodaj najbardziej zaawansowanej metody badania właściwości palnościowych jaką jest technika kalorymetrii stożkowej, stosowanej między innymi do badań palnościowych zarówno polimerów jak i materiałów lignocelulozowych. Opis tej techniki powinien być znacznie rozszerzony z uwagi na jej znaczenie także w badaniach przeprowadzanych w ramach recenzowanej przeze mnie pracy. Opisując tę technikę Autor nie podał dwóch najistotniejszych informacji - jaka jest zasada pomiaru oraz w jaki sposób dokonywane są pomiary w trakcie przeprowadzanego badania, na czym polega istota działania dyfraktometru stożkowego? Poproszę Doktoranta podczas obrony rozprawy doktorskiej o wyjaśnienie tych kwestii.

W dalszej kolejności tej części pracy w sposób zwięzły została przedstawiona metoda termogravimetrii. W opisie oceny stopnia rozprzestrzeniania ognia przedstawiono te normy, które dotyczą powłok i połączeń dachowych.

##### **Ocena części eksperymentalnej**

Celem pracy było wyselekcjonowanie dostępnych inhibitorów palności pozwalających na efektywne obniżenie palności powłok elastomerowych na bazie polimocznika. Ważnym aspektem prowadzonych prac było zbadanie, czy dodatek inhibitorów nie będzie miał negatywnego wpływu na właściwości mechaniczne powłok. Nie bez znaczenia jest również aspekt ekonomiczny wobec zamierzonego wdrożenia i produkcji powłok o zmodyfikowanych właściwościach palnościowych.

Mam uwagę do Rysunku 35 znajdującego się w tej części pracy (widma FTIR), powinny być większe czcionki dla opisów obu osi.

Jak już wspomniałem, dobrym pomysłem było rozdzielenie części doświadczalnej na trzy etapy. Po pierwszym i drugim etapie następowała analiza wyników w celu skierowania kolejnych badań dla osiągnięcia finalnego celu.

W I etapie techniką natrysku zostały otrzymane materiały testowe zawierające równe stężenie wagowe retardantów palności w przeliczeniu na gotowy produkt (10% w/w). W procesie modyfikacji zostały zastosowane antypireny na bazie wodorotlenku glinu (ATH), fosforanu (V) tris(2-chloro-1-metyloetylowego) (TCPP), bis(fenylofosforanu) rezorcyny (RDP), fosforanu(V) trietylu (TEP), cyjanuranu melaminy (MCA), polifosforanu amonu (APP) a także reaktywny antypirenoparty na estrze poliglikolu i kwasu metylofosforowego. Otrzymane powłoki zostały zbadane metodami: spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, skaningowej mikroskopii elektronowej, testu pojedynczego płomienia oraz testów wytrzymałościowych. Wynikiem badań w tym etapie było wyselekcjonowanie trzech środków uniepalniających o najlepszych właściwościach. Najlepszymi środkami uniepalniającymi okazały się: ATH, TCPP i RDP.

Do tego etapu wnoszę następujące uwagi:

- na Rysunkach od 48 do 54 przedstawiających widma FTIR, sugerowałbym, aby skala transmitancji była w zakresie od 20 do 100%, wtedy niektóre pasma byłyby lepiej widoczne;
- widma FTIR mogą wykazać, że uniepalniacze nie tworzą nowych wiązań z polimerem, ale to nie jest takie oczywiste. Powinno być także przedstawione widmo samego uniepalniacza i ustalone jednoznacznie, które pasma na widmie dla kompozytu są od polimeru, a które od napełniacza. Przy tej skali i wielkości widm jest to trudne do zaobserwowania, ale moim zdaniem w niektórych widmach są pasma od uniepalniacza. Aby mieć pewność w tej kwestii, należy powiększyć widmo w wybranych zakresach. Na przykład, na Rysunku 53 dla widma z 10% zawartością RDP około 900  $\text{cm}^{-1}$  są widoczne dwa dodatkowe pasma;
- mój komentarz w sprawie interpretacji widm zamieszczonych na Rysunkach 48-54 jest następujący: obniżenie transmitancji dla każdej z próbek kompozytu jest wynikiem pochłaniania promieniowania podczerwonego przez próbkę, po prostu zależy to od przezroczystości próbki. Badając sadzę techniką FTIR występuje ten problem, że próbka nie jest przezroczysta i promieniowanie IR zostaje w próbce rozproszone. Pasma powinny pochodzić tylko od energii oscylacyjno-rotacyjnej odpowiednich wiązań w cząsteczce, ale jeśli próbka na przykład będzie mętna, albo będzie to związek silnie pochłaniający IR, to wtedy cała wartość transmitancji będzie poniżej 100%. Jest to informacja, że należy wziąć mniejszą masę związku. Także obserwowane zwiększenie absorpcji (czyli obniżenie wartości transmitancji) nie interpretowałbym jako zakłócenia podczas pomiaru albo jako wpływ chemiczny uniepalniaczy na polimer (strona 68);
- w opisie badań techniką SEM (Rysunek 55, strona 71) Doktorant poddaje analizie otrzymane obrazy; zarówno w próbce referencyjnej jak i w czterech innych, mowa jest o mikropęknięciach, których jako oceniający pracę absolutnie nie obserwuję;
- do badań mechanicznych i ich interpretacji (podobnie w przypadku badań wskaźnika tlenowego) zarówno w tym etapie jak i w pozostałych etapach nie mam żadnych zastrzeżeń;
- podsumowanie i wnioski wynikające z badań przeprowadzonych w I etapie uważam za prawidłowe.

W II etapie przebadano elastomerowe powłoki polimocznikowo-poliuretanowe zawierające 5, 10 oraz 15% dodatku antypirenów, wyselekcjonowanych w etapie I. Badania wykonane w II etapie obejmowały spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera, analizę termogravimetryczną, wyznaczenie wskaźnika tlenowego, testy wytrzymałościowe oraz kalorymetrię stożkową. Przeprowadzone badania pozwoliły



na scharakteryzowanie odporności termicznej otrzymanych powłok oraz ocenę wyników otrzymanych metodą kalorymetrii stożkowej. Ponadto przeprowadzone zostały badania właściwości mechanicznych. Po badaniach przeprowadzonych w tym etapie wyselekcjonowano dwa antypireny o największej skuteczności. Okazały się nimi fosforanu (V) tris(2-chloro-1-metyloetylowego) (TCPP) oraz bis(fenylofosforanu) rezorcyny (RDP).

Do etapu II wnoszę następujące uwagi:

- byłyby poprawniej, gdyby wykresy na rysunkach 66 do 68 miały wartości na skali osi Y i nie były przedstawione jeden pod drugim, a wszystkie powinny się zaczynać od 100% transmitancji (powinny być na tym samym poziomie);
- przy opisie Rysunku 68 - brak obserwacji innych pasm niż w próbce referencyjnej nie oznacza inercyjności uniepalniacza ATH, bo od niego samego pasma też powinny być obecne, być może nałożyły się z pasmami od polimeru. Jeśli na widmie pojawiłoby się nowe pasmo nie pochodzące od polimeru i także od ATH, dopiero wtedy można stwierdzić, że powstało nowe wiązanie;
- w analizie wyników badań palności techniką kalorymetrii stożkowej w wykresach "słupkowych" podano wartości całkowitego wydzielonego ciepła (THR - Rysunek 80), prędkości wydzielania ciepła (HRR - Rysunek 81), całkowitą ilość wydzielonego dymu (TSP - Rysunek 82), czas do zapalenia (TTI - Rysunek 83), całkowite zużycie tlenu (Rysunek 84) oraz średnią prędkość ubytku masy (MLR - Rysunek 85). Wprawdzie w załącznikach podano pełne tabelaryczne zestawienia przeprowadzonych badań, to w mojej ocenie zabrakło najważniejszego elementu - wykresu zależności HRR w czasie, jaki był powód takiego zaniedbania? Ponadto zdecydowanie nie przekonuje mnie sformułowanie o "wyprodukowaniu" dymu, jak również jestem zdania - że lepiej jest mówić o czasie do zapalenia niż o czasie do zapłonu, ale w tym przypadku gotów jestem zgodzić się na to sformułowanie;
- co spowodowało zamieszczenie ośmiu fotografii (czterech próbek przed i po spaleniu), Tabela 27 na stronie 94; po pierwsze - czy to jest tabela? Po drugie - jaki był cel zamieszczania tych fotografii, które nic nie wnoszą do interpretacji badań? Brak najbardziej istotnych dla tej metody wykresów HRR w czasie wobec zamieszczenia wspomnianych fotografii jest dla mnie wysoce niezrozumiałe;
- mam prośbę o wyjaśnienie dlaczego wartości MLR dla próbki referencyjnej oraz zawierającej 15% ATH różnią się zdecydowanie (Rysunek 85 na stronie 93), a wartości HRR dla tych samych próbek (Rysunek 81 na stronie 90.) mają porównywalne wartości?
- Podsumowanie i wnioski wynikające z badań przeprowadzonych w II etapie uważam za prawidłowe.

Etap III polegał na scharakteryzowaniu właściwości powłok polimocznikowo-poliuretanowych modyfikowanych za pomocą TCPP oraz RDP. W tym celu wykonano badania metodami: wskaźnika tlenowego, kalorymetrii stożkowej oraz oceny właściwości wytrzymałościowych. Dotychczasowe badania posłużyły do opracowania i wytworzenia produktu Firmy Alma-Color z Gniewu o nazwie Almacoat 440.

Wykonane badania potwierdziły uzyskanie dobrych właściwości palnościowych powłok przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych.

Do tego etapu wnoszę następujące uwagi i spostrzeżenia:

- podobnie jak w przypadku analizy procesu spalania w etapie II, w mojej ocenie brak wykresu prędkości wydzielanego ciepła w czasie utrudnia właściwą cenę tego procesu;
- przeprowadzone badania procesu spalania systemu dachowego potwierdziły osiągnięcie założonego celu pracy;
- z uwagi na fakt, że wyniki niektórych badań przeprowadzonych w etapie III zostały podane w sposób enigmatyczny lub nie podane zostały w ogóle z powodu tajemnicy handlowej finalnego produktu, recenzentowi trudno jest się do nich odnieść.

## 5. Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską Pana magistra inżyniera Wojciecha Dukarskiego pt. "Kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych o zwiększonej odporności ogniowej" oceniam pozytywnie przyjmując za główną podstawę spełnienie wymogów stawianych rozprawom doktorskim.

Stwierdzam, że kryterium związane z trafnością wyboru tematyki rozprawy, z uwagi na aktualność i innowacyjność, zostało spełnione, a założony cel pracy został osiągnięty w postaci wdrożenia. Na podstawie wielokrotnych testów symulacji palności systemów dachowych określono optymalną zawartość uniepalniaczy RDP oraz TCPP w uniepalnionym materiale. Produkt Firmy Alma-Color powstały w wyniku przeprowadzonych badań w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej uzyskał europejską aprobatę techniczną ETAG 005 o numerze ETA-20/0623.

Odnosząc się do kompozycji pracy stwierdzam jej poprawność. Jak już wcześniej napisałem, bardzo dobrą drogą do osiągnięcia zamierzonego celu było rozdzielanie części doświadczalnej na trzy etapy. Wyniki i konkluzje z I i II etapu były podstawą do kolejnych badań. Oceniając część teoretyczną pracy uważam, że stanowi ona podstawę do uzasadnienia wyboru tematu. Ten fragment pracy potwierdza dobrą znajomość tematyki przez Autora, choć w niejednym przypadku opisywane tematy zostały potraktowane ogólnikowo i zbyt powierzchownie, o czym dałem dowód we wcześniejszych fragmentach recenzji. Stosowane metody zostały dobrane prawidłowo, jednakże w kilku wypadkach omówienie wyników powodowało duży niedosyt recenzenta. Stronę warsztatową jak również edytorską uważam za poprawne, a pewne niedociągnięcia językowe zostały przeze mnie wskazane. Nie wpływają one w na ogólną pozytywną ocenę pracy.

Biorąc pod uwagę powyższe, jak również znaczenie podjętej tematyki stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane pracom na stopień doktora zawarte w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 roku, poz. 1668).

Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne na Wydziale Chemii w Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Wojciecha Dukarskiego i prowadzenie dalszego postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

