



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Prof. PP, dr hab. inż. Sławomir Borysiak
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Polimerów

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3549

e-mail: Sławomir.Borysiak@put.poznan.pl



Poznań, dn. 20.12.2022

Recenzja pracy doktorskiej

„Nowe antyelektrostatyczne kompozyty powłokowe na bazie elastomerów
polimocznikowych”

wykonanej przez mgr inż. Szymona Kosińskiego

Podstawa: uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 23.09.2022r. i pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 5 października 2022 r.

Podstawa prawna: ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Dz.U. z 2018 r., poz. 1668.

1. Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Szymona Kosińskiego została zrealizowana w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Doktorat wdrożeniowy” obejmując współpracę pomiędzy firmą Specjalistyczne Techniki Izolacyjne sp. z o.o. w Luboniu a Wydziałem Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Iwony Rykowskiej jako promotor.

Zasadniczym celem przedstawionej do recenzji dysertacji było otrzymanie nowych antyelektrostatycznych powłok polimocznikowych możliwych do aplikowania za pomocą natrysku hydrodynamicznego oraz ocena wybranych właściwości fizykochemicznych powłok polimerowych.

Praca doświadczalna była wykonywana w dwóch głównych nurtach badawczych. Pierwszy nurt obejmował prace laboratoryjne w kierunku opracowania receptury surowców stosowanych do wytwarzania powłok polimocznikowych oraz hybrydowych, jak również wytypowania dodatków antystatycznych. W ramach tego etapu Doktorant wykonał charakterystykę właściwości fizykochemicznych otrzymanych powłok polimerowych. Drugi nurt obejmował przeprowadzenie prac przemysłowych dotyczących otrzymywania powłok polimocznikowych z wybranymi dodatkami elektrostatycznymi za pomocą przemysłowego agregatu natryskowego.

Mgr inż. Szymon Kosiński przedstawił jasno sformułowane założenia pracy, które następnie były konsekwentnie realizowane. Konstrukcja i treść wszystkich części pracy jest podporządkowana realizacji przedstawionego celu badawczego.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania w przemyśle budowlanym, jak i pokrewnym są materiały, które gwarantują doskonałe parametry hydroizolacyjne przy jednoczesnym zachowaniu wytrzymałości mechanicznej i chemicznej. Tradycyjne papy i masy polimerowo-bitumiczne charakteryzują się małą elastycznością oraz niską odpornością na warunki atmosferyczne, co powoduje uzyskanie defektów strukturalnych, a w konsekwencji nieszczelności w gotowych wyrobach. Intersującą alternatywą dla powszechnie stosowanych materiałów izolacyjnych są polimoczniki lub układy poliuretanowo-polimocznikowe, które zostały pierwszy raz zastosowane w USA w latach 80. ubiegłego wieku, a w krajach europejskich w latach 90. Rynek zastosowań tej technologii zaczął się dynamicznie rozwijać na świecie na początku XXI w. i obecnie grupa polimoczników znajduje zastosowanie szczególnie jako powłoka zabezpieczająca przed korozją, izolacja przeciwwilgociowa, a także jako materiał chroniący przed uszkodzeniami mechanicznymi. Wymienione zastosowania pozwoliły na aplikację polimoczników podczas wykonywania posadzek, fundamentów, parkingów, ochrony rur, izolacji zbiorników, dachów, łazienek, a także w przemyśle motoryzacyjnym. Wielki potencjał aplikacyjny polimoczników wynika z możliwości sterowania składem, budową i funkcyjnością surowców wykorzystywanych do ich syntezy, tj. izocyjanianów, amin, polioli i innych środków pomocniczych. To właśnie możliwość projektowania budowy chemicznej polimoczników, w przeciwieństwie do tradycyjnych materiałów izolacyjnych, determinuje niesamowitą wytrzymałość, wodoszczelność, odporność mechaniczną, odporność na działanie substancji chemicznych i zmienne warunki atmosferyczne oraz elastyczność wyrobu, praktycznie niezależnie od warunków cieplno-wilgotnościowych podczas aplikacji.

Należy jednak podkreślić, że wadą powłok polimocznikowych jest wysoka wartość rezystancji ($>10^{10} \Omega$), co jest przyczyną pewnych ograniczeń aplikacyjnych, np. podczas ich stosowania w salach komputerowych, szpitalach, przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, rafineryjnym, petrochemicznym, magazynach rozpuszczalników, czy górnictwie. W przypadku pomieszczeń wymagających odprowadzenia ładunków elektrostatycznych, konieczne jest spełnianie wymagań zawartych w normie PN-EN (IEC) 61340-5-1, gdzie rezystancja upływu do uziemienia musi być niższa niż $1 \text{ G}\Omega$, natomiast w przestrzeniach zagrożonych pożarem oraz wybuchem opór upływu posadzki powinien być mniejszy niż $1 \text{ M}\Omega$.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Szymona Kosińskiego doskonale wpisuje się w nurt prac nad powyższymi zagadnieniami, w których myślą przewodnią jest opracowanie antyelektrostatycznych elastomerowych powłok polimocznikowych zawierających dodatki w postaci cieczy jonowych i materiałów węglowych. Poszukiwanie dodatków o optymalnych parametrach antystatycznych, przy jednoczesnym zapewnieniu niezbędnych cech wytrzymałościowych oraz właściwości reologicznych mieszczą się w aktualnym nurcie badań naukowych i w pełni uzasadniają celowość zaproponowanych i prowadzonych przez Doktoranta badań realizowanych w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji. Ten obszar badawczy jest również domeną aktywnych działań Profesor Iwony Rykowskiej, jak również obejmuje profil działalności firmy STI sp. z o.o. Podjęte przez Autora pracy i Promotora zagadnienie jest aktualne i istotne z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia.

2. Ocena układu rozprawy

Praca ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich. Rozprawa liczy 170 stron. Wg spisu treści (s. 5), praca ma 5 ponumerowanych rozdziałów, w tym cel i zakres pracy, przegląd literaturowy, część doświadczalną z metodyką badań i omówieniem wyników badań, podsumowanie, bibliografię oraz wykaz dorobku naukowego. Proporcja części eksperymentalnej i dyskusji wyników do przeglądu literaturowego jest właściwie zachowana. Spis literatury liczy 149 pozycji. W pracy umieszczono kolejno ponumerowanych 131 rysunków oraz 84 ponumerowane tabele. W końcowej części pracy Autor umieścił wykaz swojego dorobku naukowego o którym wspomnę w dalszej części recenzji.

Do układu dysertacji, który jest tradycyjny nie mam zastrzeżeń. Praca jest napisana starannie, chociaż Autor nie uniknął błędów literowych i językowych oraz dość często formułuje zdania stosując personifikację: np. „Próbka wykazała”. Szczegółowe wyliczanie błędów językowych, czy też mało precyzyjnych sformułowań uważam za zbędne, aczkolwiek poniżej przedstawiam kilka wybranych:

- 1) str. 12 – „...grupy mocznikowe, czyli struktura polimeru”. Myślę, że to dość duże uproszczenie.
- 2) str. 51 – podpis tabeli 10 - *Przybliżone proporcje surowców w składniku poli*. Wyraz „poli” jest mało precyzyjny.
- 3) str. 65 – „struktura natryskiwanych powłok” – o jaką strukturę chodzi?
- 4) str. 95 – „wyniki FTIR zidentyfikowano” – czy wyniki można identyfikować?
- 5) str. 101 – „między stroną izocyjanianową a żywiczną” – o jakie strony chodzi?
- 6) str. 106 – „może zaburzać stosunek mieszania” – czy mogę prosić o wyjaśnienie?

3. Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej znajdują się informacje dotyczące chemii poliuretanów i polimoczników, będących przedmiotem pracy. Szczególną uwagę w części teoretycznej Autor koncentruje na analizie surowców stosowanych do otrzymywania polimoczników, tj. izocyjanianów, polioli, poliamin, przedłużaczy łańcucha oraz dodatków i środków pomocniczych. Jest to ciekawe omówienie ważnych zagadnień związanych z wpływem budowy i funkcyjności stosowanych monomerów w reakcjach poliaddycji polimoczników. Uważam jednak, że zagadnienia związane z wpływem budowy merów (segmenty twarde i miękkie) na właściwości fizykochemiczne hybrydowych układów poliureatanowo-mocznikowych mogły być omówione bardziej szczegółowo. Kolejnym omawianym zagadnieniem w części teoretycznej są dodatki elektrostatyczne oraz kwestie związane z elektrycznością statyczną.

Część literaturowa zawarta na 40 stronach to spójny i przemyślany tekst. Reasumując zakres merytoryczny przedstawiony w tej części pracy stwierdzam, że ten fragment pracy jest dobrze napisanym przeglądem wymienionych zagadnień, świadczącym o umiejętności dokonywania selekcji rzeczy najistotniejszych z bogatej literatury dotyczącej polimerów polimocznikowych. Po szczegółowej analizie części teoretycznej pozwolę sobie jednak na trzy uwagi:

- 1) str. 41 – Autor napisał, że celem pracy jest „wytypowanie dodatków antystatycznych kompatybilnych z surowcami wykorzystywanymi do produkcji powłok”. Jednakże, na stronie 35 można przeczytać, że „ciecze o bardzo wysokiej kompatybilności z matrycą polimerową nie zawsze są odpowiednie”. Można również w tej części rozprawy przeczytać, że „połączenie materiałów o słabej kompatybilności nie daje trwałych produktów”. Czy Doktorant mógłby wyjaśnić te rozbieżności, a także zdefiniować wyrażenie „umiarkowana kompatybilność”?
- 2) str. 42 – Doktorant podał informację, że „...krótkie łańcuchy nie pozwolą na uzyskanie najlepszych parametrów elektrostatycznych, ponieważ czas połowicznego zaniku ładunku

elektrostatycznego i rezystancja powierzchniowa dramatycznie wzrastają”. Do tego zdania należy podchodzić bardzo ostrożnie, ponieważ dotyczy ono publikacji, w której badano folie polietylenowe. Wiadomo, że mechanizm powstawania ładunków elektrostatycznych uzależniony jest od rodzaju matrycy polimerowej, co doskonale można zaobserwować w szeregu tryboelektrycznym.

3) Pewnym mankamentem części teoretycznej jest dość skromna analiza aktualnych doniesień literaturowych obejmującym również bazę patentową w zakresie stosowanych dodatków antyelektrostatycznych.

W części doświadczalnej można wyróżnić dwa główne etapy pracy doktorskiej. **W pierwszym etapie** Doktorant prowadził badania laboratoryjne nad otrzymaniem powłok polimocznikowych oraz hybrydowych. Podczas badań opracowana została receptura referencyjna o optymalnym składzie zawierających poliole, diaminy, środki pomocnicze w postaci katalizatora bizmutowego, sit molekularnych, pigmentów i dodatków zwilżających oraz dyspergujących. Wytypowano 16 komercyjnych środków antystatycznych, wśród których znajdowały się czwartorzędowe sole amoniowe, imidazoliowe, jak również sadze i popiół lotny. Ważnym aspektem była analiza wpływu dodatków antystatycznych na rezystancję elektryczną powierzchniową oraz skrośną powłok polimerowych przy różnych wartościach wilgotności powietrza. W celu wytypowania środków antystatycznych o optymalnych właściwościach fizykochemicznych do prac przemysłowych przeprowadzono szczegółowe badania wytrzymałościowe, badania FTIR, mikroskopowe SEM oraz reologiczne.

W drugim etapie Autor przeprowadził badania w skali półtechnicznej nad otrzymywaniem powłok polimocznikowych zawierających pięć wytypowanych środków antystatycznych. Istotnym celem było przeprowadzenie badań przemysłowych z wykorzystaniem metody hydrodynamicznej za pomocą agregatu natryskowego. Ważnym elementem tych prac był dobór temperatury surowców oraz ciśnienia procesu natryskiwania. W tej części prac prowadzono pomiary rezystancji elektrycznej powierzchniowej oraz skrośnej przy trzech różnych wilgotnościach powietrza. Ponadto, przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie i twardości Shore’a, co pozwoliło na określenie potencjału aplikacyjnego otrzymanych powłok polimerowych.

Doktorant w sposób przejrzysty opisuje metodykę badań, a przedstawione metody analityczne nie budzą wątpliwości. Uważam, że zostały trafnie dobrane i są wystarczające do charakterystyki badanych powłok polimerowych w zakresie postawionego celu naukowego niniejszej dysertacji.

Do **najważniejszych osiągnięć Pana mgr inż. Szymona Kosińskiego** zaliczam:

- znalezienie istotnej zależności pomiędzy rezystancją elektryczną powłok polimocznikowych oraz hybrydowych zawierających dodatki antystatyczne a wilgotnością powietrza, w której znajdują się powłoki polimerowe. Uważam, że jest to warte podkreślenia, ponieważ efektywność działania dodatku antystatycznego w żywicy polimerowej będzie uzależniona od warunków „pracy” powłok polimocznikowych. Ta zależność jest kluczowa i w konsekwencji wskazuje na konieczność selektywnego doboru rodzaju oraz zawartości dodatków antystatycznych w zależności od obszarów zastosowań tego typu powłok elastomerowych.
- opracowanie kompozytów polimocznikowych, które mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki podłóg rozpraszających ładunek elektryczny (wg IEC/TC 60079-32-1:2013 uzyskano $R_s < 10^8 \Omega$), a w niektórych przypadkach uzyskano nawet właściwości przewodzące ($R_s < 10^5 \Omega$).
- opracowanie receptur kompozytów na bazie elastomerów polimocznikowych zawierających dodatki antystatyczne o odpowiedniej charakterystyce reologicznej umożliwiającej aplikację metodą natrysku hydrodynamicznego oraz zapewniającej otrzymanie powłok polimerowych o polepszonych cechach wytrzymałościowych, w szczególności wysokiej elastyczności.

Na szczególne podkreślenie zasługuje potencjał aplikacyjny prowadzonych badań, co jest istotne dla specyfiki realizowanej pracy doktorskiej w ramach programu MEiN- „Doktorat wdrożeniowy”. Cel naukowo-badawczy niniejszej dysertacji został w pełni osiągnięty. Otrzymano produkty polimerowe o założonych parametrach antyelektrostatycznych. Doktorant wytypował dwa produkty o dużym potencjale wdrożeniowym (oznaczone w pracy jako nr 59 i 65), które charakteryzują się dobrą skutecznością odprowadzania ładunków elektrostatycznych przy zachowaniu doskonałej wytrzymałości mechanicznej. Dodatkowo, polimocznikowe kompozyty powłokowe mogą być użyte wraz z podkładem epoksydowym z domieszką popiołu lotnego, co jest przedmiotem zgłoszenia patentowego P.442238. Warto podkreślić, że wytypowany przez mgr inż. Szymona Kosińskiego system polimocznikowy zawierający dodatki elektrostatyczne spełniające wymogi dokumentu IEC/TS 60079-32-1:2013, po uzyskaniu pozytywnej aprobaty technicznej może z powodzeniem konkurować z dostępnymi produktami poliuretanowymi i epoksydowymi, zwłaszcza w aspekcie szybkości aplikacji oraz możliwości nieograniczonego stosowania na powierzchnie pionowe.

Spśród uwag merytorycznych oraz wątpliwości, które nasunęły się Autorowi niniejszej recenzji podczas czytania pracy, wymienię najważniejsze i proszę o ich skomentowanie:

- 1) Jakie było kryterium doboru komercyjnych dodatków antystatycznych przeznaczonych do prac badawczych?
- 2) Na stronie 51 napisano, że „Aby uzyskać hybrydę o parametrach najbardziej zbliżonych do czystego polimocznika, przygotowano recepturę na mieszaninę składnika żywicznego, opartą głównie na Rokopolu i dwóch aminowych przedłużaczach łańcucha”. Czy Doktorant może wyjaśnić w jaki sposób prowadzono optymalizację składu tej mieszaniny z uwzględnieniem tabeli 10?
- 3) Na stronie 64 napisano, że „Analiza FTIR pozwoliła zweryfikować prawidłowe wymieszanie składników, przebieg reakcji...” Nie znalazłem jednak w dyskusji wyników odpowiedzi na te założenia. W jaki sposób za pomocą metody FT-IR zweryfikowano wymieszanie składników?
- 4) Strona 78, drugi akapit. Jak wyjaśnić zwiększanie wartości rezystancji elektrycznej powłok polimerowych w miarę wzrostu stężenia niektórych dodatków antystatycznych?
- 5) Strona 80. Czy w przypadku zastosowania systemu złożonego z dwóch środków antystatycznych (popiół lotny i Bionics) można oczekiwać synergistycznego działania w kontekście rezystancji?
- 6) Strona 88. Generalnie zwiększenie zawartości dodatków antystatycznych w matrycy polimerowej wpływa na obniżenie wytrzymałości przy rozciąganiu. Dotyczy to wszystkich stosowanych dodatków, z wyjątkiem dodatku o nazwie Catafor MST (tabela 45). Jak to wyjaśnić?
- 7) Str. 95. Doktorant tłumaczy znaczące pogorszenie właściwości mechanicznych w przypadku układów zawierających sadze, między innymi „błędami w przeliczeniach receptur”. Muszę przyznać, że nie rozumiem tego argumentu.
- 8) Str. 101-106. Wyznaczenie lepkości w funkcji temperatury dla różnych układów kompozytowych jest interesujące, aczkolwiek zabrakło mi korelacji uzyskanych wyników lepkości z wynikami badań rezystancji.
- 9) W rozdziale 4.5.1. przedstawiono kilka wykresów zależności rezystancji od zawartości procentowej dodatków elektrostatycznych. Jednakże, sporządzenie zależności liniowej na podstawie dwóch punktów pomiarowych nie jest dobrym pomysłem.
- 10) Na stronach 150-153 przedstawiono podsumowanie i wnioski. To ważna część dysertacji, ale osobiście jestem zwolennikiem sformułowania bardziej syntetycznych wniosków, których moim zdaniem w pracy brakuje.
- 11) Poszczególne podrozdziały części doświadczalnej zawierają bardzo dużą liczbę rysunków dotyczących przeprowadzonych badań, które dodatkowo są powtarzane w zestawieniu

tabelarycznym. Jednakże, największym mankamentem rozdziałów dotyczących uzyskanych wyników jest ich słabe omówienie i właściwe brak dyskusji. Doktorant najczęściej w sposób bardzo ogólnikowy, w formie kilku zdań komentuje uzyskane wyniki bez próby ich interpretacji. Omówienie wyników ogranicza się do opisu tego, co jest widoczne na rysunkach. Niektóre z prezentowanych w pracy wyników są naprawdę interesujące i dziwię się, że nie skłoniły Doktoranta do refleksji i głębszej dyskusji. W moim przekonaniu próba ich interpretacji mają większą wartość niż przeprowadzenie kolejnych pomiarów w ogromnej ilości.

Przytoczone uwagi czy komentarze wynikają raczej z obowiązku Recenzenta i mam nadzieję, że mogą być traktowane jako pewnego rodzaju wskazówki w dalszym etapie kariery zawodowej Doktoranta. Wszystkie przedstawione przeze mnie uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny i nie pomniejszają wartości merytorycznej rozprawy. Na tej podstawie stwierdzam, że większość przytoczonych powyżej uchybień nie ma istotnego znaczenia i nie podważa w żaden sposób uzyskanych wyników i wartości merytorycznej przedstawionej do recenzji rozprawy. W mojej ocenie Pan mgr inż. Szymon Kosiński wykonał sumienną pracę eksperymentalną, która wymagała od Niego dogłębnej wiedzy z zakresu chemii i technologii polimerów. Uzyskane wyniki stawiają przed czytelnikiem wiele interesujących pytań, które niewątpliwie umożliwią dalszy rozwój tego obszaru tematycznego.

W swoim dorobku Pan mgr inż. Szymon Kosiński posiada 2 publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Ponadto, brał udział w trzech konferencjach naukowych podczas których przedstawił 1 wystąpienie ustne oraz dwa postery. Na podkreślenie zasługuje również jedno zgłoszenie patentowe związane z tematyką niniejszej pracy doktorskiej.

Wniosek końcowy:

Na podstawie przedstawionych w rozprawie wyników badań można stwierdzić, że mgr inż. Szymon Kosiński w pełni osiągnął nakreślone cele badawcze. Jego pracę oceniam pod względem merytorycznym bardzo pozytywnie, a przedstawione moje uwagi/komentarze nie umniejszają mego przekonania, że praca jest wartościowa i ciekawa pod kątem zarówno naukowym, jak i aplikacyjnym. Jest to wielka zaleta tej pracy i jestem przekonany, że uzyskanie pozytywnej aprobaty technicznej pozwoli na wdrożenie opracowanego systemu polimocznikowego o działaniu antystatycznym. Przedstawiona charakterystyka właściwości fizykochemicznych nowatorskich elastomerowych kompozytów polimerowych gwarantuje dużą konkurencyjność na rynku takich produktów, w szczególności w porównaniu do znanych

produktów poliuretanowych i epoksydowych. Praca zawiera elementy nowości naukowej z aspektami praktycznymi i wnosi znaczący wkład w rozwój szeroko rozumianej technologii chemicznej i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników, świadczą o dużych kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgr Szymona Kosińskiego „*Nowe antyelektrostatyczne kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych*” oraz przedstawionej aktywności naukowej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Dz.U. z 2018 r., poz. 1668. **Upoważnia mnie to do postawienia wniosku o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

