

Rzeszów, 15.07.2016 r.

Maciej Heneczkowski dr hab. inż., prof. PRz
Politechnika Rzeszowska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Potockiego

zatytułowanej „Wpływ modyfikacji sadzy kanałowej na właściwości kopolimeru butadienowo-styrenowego i kopolimeru butadienowo-akrylonitrylowego”

*Podstawą do opracowania niniejszej recenzji było pismo Pana Dziekana
Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej,
dr. hab. inż. Jerzego Gębickiego, prof. PŁ*

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Potockiego, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Marian Zaborski, została zatytułowana: „Wpływ modyfikacji sadzy kanałowej na właściwości kopolimeru butadienowo-styrenowego i kopolimeru butadienowo-akrylonitrylowego”. Opis przeprowadzonych badań jest poprzedzony wnikliwym i obszernym przeglądem literatury, liczącym 169 pozycji, dotyczącym badania oddziaływań pomiędzy cząstkami napełniaczy mieszanek gumowych (sadzy oraz krzemionki) a osnową kauczukową. Pozycje te mają różny ciężar gatunkowy i bardzo zróżnicowany czas publikacji – od pozycji bardzo starych, ale ważnych z punktu widzenia tematyki pracy (np.: Flory P., Rehner J.; J. Chem. Phys. **11**, 521 (1943)), do artykułów stosunkowo niedawnych, których rok publikacji nie przekracza 2010 r.

Zakres wykonanych badań dotyczył wpływu sposobu modyfikacji sadz kanałowych typu FW2, FW200 i FW285 na kinetykę wulkanizacji mieszanek otrzymywanych na ich podstawie oraz dwóch rodzajów kauczuków: niepolarnego – butadienowo-styrenowego (SBR) lub polarnego – butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów. Jako modyfikatory powierzchni napełniaczy (sadz kanałowych) zastosowane zostały: dietylenotriamina (DETA), N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksy-silan (U15) i 3-metakryloksypropylotrimetoksy-silan (U511). Autor oznaczał energię powierzchniową napełniaczy przed i po modyfikacji, a także oceniał

zawartość kauczuku związanego. Wyniki tych oznaczeń posłużyły Doktorantowi do powiązania wpływu rodzaju modyfikatora na wyżej wymienione właściwości mieszanek i wulkanizatów.

Doktorant jest współautorem 2 publikacji w czasopiśmie z listy JCR – Przemysł Chemiczny – w tym jednej z roku 2012, związanej bezpośrednio z tematyką doktoratu oraz 4 artykułów w miesięczniku Elastomery. Doktorant jest również współautorem, obok J. Magryty, C. Dębka i K. Makuły, monografii: "Napełniacze węglowe we wzmacnianiu elastomerów" wydanej przez Instytut Przemysłu Gumowego "Stomil" w 2014 r. W spisie publikacji zawartym w manuskrypcie Autor nie uwzględnił swego czynnego udziału w konferencjach związanych z tematyką prowadzonych przez siebie badań. Niestety nie mogłem ich uzupełnić na podstawie danych zawartych w dostępnych mi źródłach.

Merytoryczna ocena rozprawy

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej była analiza wpływu wybranych modyfikatorów napełniaczy – sadz kanałowych o różnej aktywności – na właściwości użytkowe wulkanizatów gumowych. Jako kauczukowe składniki mieszanek zastosowane zostały kauczuk niepolarny (SBR) oraz polarny (NBR). Modyfikatorami sadz Autor uczynił poliaminę (DETA) oraz wymienione wyżej 2 silany: jeden zawierający podstawnik z dwoma grupami aminowymi (U15), zaś drugi – z podstawnikiem zawierającym ugrupowanie z wiązaniem podwójnym (U511), a zatem zdolnym do udziału w reakcji wulkanizacji. Aminowe ugrupowania obecne w dwóch modyfikatorach miały im zapewnić możliwość reakcji z kwasowymi grupami (karboksylowymi) obecnymi na powierzchni sadzy, a przez to zmianę jej chemicznego charakteru. Zmianę polarności powierzchni napełniaczy przed i po modyfikacji oceniana była zmodyfikowaną metodą Owensa-Wendta po uwzględnieniu efektu kapilarnego dla sproszkowanego produktu o określonej porowatości. Na podstawie zastosowanej metodyki oraz określeniu kąta zwilżalności dla cieczy niepolarniej (dijodometan) i silnie polarnej (woda) obliczano wartość składową polarną energii powierzchniowej badanych napełniaczy, co posłużyło później do przeanalizowania wpływu aktywności ich powierzchni na właściwości wulkanizatów. Kolejnym badaniem, które wykonał Autor była dynamiczna analiza termomechaniczna (DMA) i uzyskane stąd wartości modułu G' (modułu zachowawczego). Autor powiązał zwiększenie wartości tego modułu ze wzrostem oddziaływania pomiędzy cząstkami sadzy modyfikowanej polarnymi związkami: DETA, U15 a makrocząsteczkami SBR. Podobny, a nawet wyraźniejszy efekt Doktorant uzyskał dla polarnego kauczuku NBR. Oznacza to, że zastosowane modyfikatory spełniają

swoją rolę, dzięki czemu oddziaływania ziarna modyfikowanego DETA lub U15 napelniacza-makrocząsteczki kauczuku stają się silniejsze niż oddziaływania pomiędzy ziarnami niemodyfikowanego napelniacza zmniejszając ich tendencję do aglomeracji. Dzięki temu następuje poprawa wytrzymałości wulkanizatów. Z tego punktu widzenia modyfikator U511 okazał się mało skuteczny. Sądzę, że w tym przypadku wyjaśnienie zaobserwowanego efektu małą polarnością modyfikatora może być zbytnim uproszczeniem. Być może nienasycony podstawnik obecny w tym związku, wbudowujący się w wulkanizującą sieć kauczuku stanowi jakby elastyczny pomost, który powoduje zmniejszenie sztywności połączenia makrocząsteczka-ziarno napelniacza. Powodować to może zmniejszenie wartości modułu G' .

Autor oznaczył ponadto podstawowe właściwości wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie przy wydłużeniu 300 %, wytrzymałość na rozdzieranie, twardość) wulkanizatów badanych kauczuków z dodatkiem 10-40 phr niemodyfikowanych i modyfikowanych sadz. Uzyskane wyniki stanowią istotny praktyczny wynik recenzowanej rozprawy, gdyż pozwalają na ulepszenie właściwości wulkanizatów przez dokonanie niezbyt kłopotliwej i kosztownej operacji – modyfikacji łatwo dostępnymi związkami najbardziej popularnego napelniacza mieszanek gumowych, jaką jest sadza.

Interesującym podsumowaniem uzyskanych wyników badań mogłyby się okazać sporządzone zależności pomiędzy cechami wytrzymałościowymi wulkanizatów (wytrzymałością na rozciąganie, naprężeniem przy wydłużeniu 300 %, wytrzymałością na rozdzieranie) a modułem zachowawczym (G') uwidocznione na rys. 71-76. Zależności te obarczone są jednak dużym rozrzutem, o czym świadczy znacznie mniejsza od 1,0 wartość współczynnika korelacji (R^2). Jakościowy, rosnący charakter tych funkcji jest widoczny, jednakże trudno tutaj mówić o ilościowej zależności, która, mam nadzieję nie z tego powodu, jest przedstawiona na omawianych rysunkach w sposób bardzo nieczytelny. Sądzę, że lepszą korelację można byłoby uzyskać uzależniając właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów od procentowej zawartości kauczuku związanego przez napelniacz, które to wielkości Autor wyznaczał dla mieszanek o 40 phr dodatku sadzy (podrozdział 5.1, str.46 oraz wyniki zawarte w tabelach .15-17).

Podobnie, dla wyników oznaczonej gęstości usieciowania wulkanizatów oraz czasów wulkanizacji i podwulkanizacji nie dokonano pogłębionej analizy ani w podrozdziale 17, str. 67 i 19, ani 29, str. 110. Poważnym ograniczeniem był brak podania w treści pracy rodzaju i składu użytego układu wulkanizującego. Dzięki informacji e-mailowej, jaką uzyskałem od Doktoranta dowiedziałem się, że jako układ wulkanizujący stosował On siarkę, a jako

przyśpieszczacz – TBBS (N-tert-butylo-2-benzotiazolosulfenamid). Oba związki użyto w ilościach po 2 phr. Nie ulega wątpliwości, że badane modyfikatory sadz, zwłaszcza te zawierające w swej cząsteczce grupy aminowe, mogą i wpływają w istotny sposób na kinetykę wulkanizacji i gęstość usieciowania kauczuku. W omówieniu wskazanych wyników brakuje mi tych rozważań.

Ocena formalnej strony pracy

Praca jest napisana w sposób jasny, układ rozdziałów jest na ogół poprawny. Jedynym mankamentem utrudniającym śledzenie uzyskanych wyników badań oraz ich analizę jest umieszczenie rezultatów oznaczeń właściwości wytrzymałościowych wulkanizatów (podrozdział 5.8. Obliczanie niepewności właściwości wulkanizatów SBR i NBR, tabele 2-7) przed rozdziałem 6, w którym opisano materiały i odczynniki zastosowane do otrzymania próbek do badań. Logiczniejsza wydaje mi się odwrotna kolejność tych rozdziałów. W tym miejscu wypada zaznaczyć, że tytuł podrozdziału 5.7. sugeruje, iż będą w nim opisane sposoby oznaczania właściwości fizycznych wulkanizatów, podczas gdy jego treść dotyczy określania właściwości wytrzymałościowych próbek.

Jak wspomniałem w poprzedniej części recenzji rys. 71-76 zawierają legendę o bardzo małych literach, co praktycznie uniemożliwia jej odczytanie.

Uwagi szczegółowe

W trakcie lektury rozprawy zauważyłem pewne niedokładności opisu, na które obecnie chciałbym zwrócić tu uwagę:

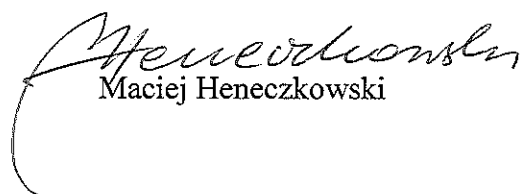
- str. 10, zdanie w drugim wierszu, II akapitu: „Ze względów praktycznych, jako wskaźnik wielkości (*proponuję użyć tutaj wyraz „rozmiarów”*) cząstek stosuje się wielkość (*lub zapewne lepiej wartość*) powierzchni właściwej...”
- str. 12, wzór (1) – brak źródła z którego Autor wziął ten wzór,
- str. 14, tytuł rys. 3 – zła pisownia modułu Younga,
- str. 17. Niejasne jest zdanie w drugim akapicie: „Stwierdzono, że w kauczuku związanym zawartość frakcji o wyższej masie cząsteczkowej jest wyższa niż w kauczuku przed zmieszaniem z napełniaczem.”,
- str. 18, w opisie pozycji literaturowej nie podano o jaki napełniacz chodzi. Procesy wiązania kauczuku przez napełniacz nie mają charakteru ogólnego, zachodzą w różny sposób w zależności od charakteru napełniacza oraz polimeru,

- str. 50, II zdanie w podrozdziale powinno brzmieć: Próbki sadzy znajdowały się w pastylkach KBr
- str. 70 – rys. 27 i 28. Zaprezentowane widma FTIR wyglądają dość nietypowo, gdyż brak w nich bardzo ważnego dla grup -OH i -NH₂ zakresu 3000-3600 cm⁻¹. W tym bowiem zakresie pojawiają się diagnostyczne pasma rozciągające wiązań N-H i O-H. Autor użył jako modyfikatorów związków z grupami aminowymi, zaś w cząstkach sadzy występują grupy -OH, dlatego widma te powinny być zarejestrowane w szerszym zakresie liczb falowych. Autor z konieczności korzysta więc z innego pasma: 1505 cm⁻¹, przypisując je drganiom rozciągającym wiązania N-H, które w rzeczywistości są drganiami deformacyjnymi (zginającymi). W widmach tych nie można nie zauważyć bardzo intensywnego pasma ~2400 cm⁻¹, które jest zapewne związane z drganiami CO₂ zaabsorbowanego przez pastylkę KBr.

Konkluzja

Po uwzględnieniu wymienionych wcześniej istotnych nowości technologicznych, jakie wnosi do technologii gumy recenzowane opracowanie mogę stwierdzić, że spełnia ono wymagania ustawowe i zwyczajowe przynależne rozprawom doktorskim. W związku z tym wnioskuję, aby Rada Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej dopuściła mgr. inż. Krzysztofa Potockiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzeszów, 15.07.2016 r.


Maciej Heneczowski