



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Potockiego zatytułowanej  
„Wpływ modyfikacji sadzy kanałowej na właściwości kopolimeru butadienowo-  
styrenowego i kopolimeru butadienowo-akrylonitrylowego”,  
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mariana Zaborskiego**

Recenzja została wykonana na formalne zlecenie Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej dr hab. inż. Jerzego Gębickiego, prof. PŁ (pismo z dn. 11-04-2016 r.).

## **1. Wprowadzenie**

Sadza jest oprócz krzemionki najbardziej popularnym napełniaczem stosowanym w technologii gumy. Jej właściwości wzmacniające stanowią o możliwości wykorzystania gumy w szeregu zastosowań technicznych takich jak opony, uszczelnienia, amortyzatory, węże, pasy pędne czy transmisyjne. Pomimo ogromnego postępu w obszarze nanonapełniaczy węglowych, jakiego jesteśmy świadkami na przestrzeni ostatnich lat, zainteresowanie sadzą, z uwagi na jej unikalne właściwości i potencjał aplikacyjny nie słabnie z uwagi na ekonomiczną konkurencyjność. Działanie wzmacniające sadzy w matrycy kauczukowej jest generalnie wypadkową dwóch czynników: 1. powierzchni właściwej oraz 2. ilości i rodzaju grup funkcyjnych obecnych na powierzchni cząstek sadzy, warunkujących jej energetyczny charakter. Obydwa mają wpływ na oddziaływanie pomiędzy cząstkami napełniacza oraz pomiędzy cząstkami napełniacza a matrycą kauczukową, decydując o zdolności sadzy do tworzenia tzw. struktury, aglomeracji i dyspersji w kauczuku. Na przestrzeni kilkadziesiąt ostatnich lat przeprowadzono ogromną liczbę badań dotyczących modyfikacji powierzchni sadzy pod kątem jej chemicznej reaktywności (N. Roy et al., Prog. Polym. Sci. 2012, 37, 781-819). W tym celu najczęściej, po wstępnej aktywacji silnymi środkami utleniającymi, szczepiono na powierzchni sadzy różne grupy organiczne czy całe makrocząsteczki, zdolne do modyfikacji oddziaływań wewnętrznych i na granicy faz kauczuk – napełniacz.

Badania zrealizowane przez Doktoranta miały na celu wykazanie, że modyfikacja sadzy kanałowej za pomocą związków zawierających grupy aminowe wpłynie na zmianę oddziaływań napelniaz – napelniaz i napelniaz – kauczuk, co przełoży się na właściwości wytrzymałościowe gumy. Jako obiekt swoich badań p. mgr inż. Potocki wybrał trzy gatunki sadzy kanałowej, różniące się wielkością powierzchni właściwej, które zmodyfikował za pomocą dietylenotriaminy lub N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksyilanu. Z dokonanego przez Doktoranta przeglądu literatury wynika, że środki te nie były dotychczas stosowane w celu modyfikacji powierzchni sadzy kanałowej.

## **2. Formalna ocena pracy**

Przedstawiona mi do recenzji praca została napisana w języku polskim, liczy 132 strony, zawiera 76 rysunków i 29 tabel. Prezentowany materiał został podzielony na wstęp, część literaturową i część doświadczalną, do których dołączono wykaz użytych skrótów, spis dorobku naukowego Doktoranta oraz streszczenie pracy.

### ***2.1 Część literaturowa***

W tej części pracy p. mgr inż. Potocki omówił efekt wzmocnienia w elastomerach, wywołany wprowadzeniem do kauczuku sadzy. Przedstawił aktualny stan wiedzy w obszarze budowy cząstek napelniaz, szczególnie ich powierzchni, agregacji i aglomeracji oraz metody analityczne służące oznaczaniu podstawowych parametrów, decydujących o aktywności sadzy, takich jak powierzchnia właściwa i struktura agregatów. Korzystając z dostępnych modeli omówił oddziaływania napelniaz-polimer oraz napelniaz-napelniaz z punktu widzenia ich wpływu na właściwości reologiczne i morfologię mieszanki kauczukowej, oraz konsekwencje w postaci właściwości fizycznych gumy. Doktorant dokonał obszernej analizy literatury przedmiotu (ponad 100 pozycji bibliograficznych) dotyczącej wpływu stopnia napelnienia, wielkości cząstek sadzy, energii ich powierzchni i struktury na dyspersję i dystrybucję napelniaz w matrycy kauczukowej, oddziaływania napelniaz - kauczuk oraz wynikające z morfologii mieszanek właściwości mechaniczne wulkanizatów mierzone w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Są to wprawdzie informacje ogólnie znane, pochodzące w większości sprzed ponad 20 lat, jednak zgromadzenie ich w jednym miejscu i krytyczna analiza posiada pewien walor dydaktyczny oraz stanowi dobrą bazę do dyskusji efektów modyfikacji powierzchni sadzy.

Przegląd literatury w obszarze modyfikacji powierzchni sadzy i jej wpływu na właściwości napelnionych nią wulkanizatów – Rozdział 10.3 (liczący blisko 50 pozycji bibliograficznych)

pomimo, że jest dużo bardziej aktualny, zawiera tylko jedną pozycję pochodzącą z ostatnich 5 lat. Na przykład, jeśli chodzi o plazmochemiczną modyfikację powierzchni sadzy, w literaturze przedmiotu można znaleźć prace Noordermeeyera i współpracowników o ok. 10 lat późniejsze od cytowanych w rozprawie. Szkoda, że Doktorant nie dotarł do artykułu przeglądowego na temat modyfikacji powierzchni sadzy, który ukazał się w *Progress in Polymer Science* w 2012 r.

Wykresy i rysunki znajdujące się w tej części pracy, zostały zamieszczone z reguły w formie przedruków z oryginalnych publikacji i są w większości przypadków słabo czytelne.

## **2.2 Część doświadczalna**

W tej części rozprawy p. mgr inż. Potocki opisuje w jaki sposób zamierza zrealizować główny cel pracy. Aby określić jaki wpływ na oddziaływania napełniacz – napełniacz i napełniacz – kauczuk miała modyfikacja sadz kanałowych, oznaczono energię powierzchniową sadzy oraz przeprowadzono badania właściwości będących miarą tych oddziaływań. Uzyskane wyniki skorelowano następnie z parametrami kinetyki wulkanizacji, gęstością usieciowania oraz wybranymi właściwościami wytrzymałościowymi wulkanizatów. W badaniach wykorzystano z reguły typowe techniki eksperymentalne. Na uwagę zasługuje wykorzystanie tensjometrii oraz spektrometrii w podczerwieni w celu oznaczenia zmian zachodzących na powierzchni sadzy w następstwie poddania jej modyfikacji za pomocą związków posiadających grupy aminowe.

Opis metodyki badawczej jest niekompletny. W Rozdziale 5.1 Doktorant opisując metodykę oznaczeń ilości kauczuku związanego powołuje się na normę zakładową. Przywołana norma nie jest powszechnie dostępna i dlatego sposób postępowania powinien zostać opisany. Wzór (16) ze str. 46, na gęstość usieciowania wulkanizatów jest nieprawidłowy. Ponadto przyrównanie wzoru (16) do wzoru (19) wcale nie prowadzi do otrzymania zależności opisanej we wzorze (20). Sposób oznaczania energii powierzchniowej sadzy – Rozdział 5.3 nie bierze pod uwagę koniecznego warunku zwilżalności powierzchni proszku cieczą badawczą. Maksymalna wartość składowej dyspersyjnej ciała stałego nie może być większa od składowej dyspersyjnej cieczy użytej do badań, co stawia pod znakiem zapytania prawidłowość zastosowania diiodometanu do badań sadzy. Z moich doświadczeń wynika, że o wiele lepiej sprawdza się w tej roli heksan lub heptan. Przedstawiona w Rozdziale 5.4 metodyka oznaczania grup funkcyjnych metodą FT-IR jest praktycznie nie do odtworzenia. Nie podano bowiem ani szczegółów dotyczących przygotowania próbek ani sposobu analizy widm. Rodzi się dodatkowo pytanie o interpretację zjawisk zachodzących na

powierzchni cząstek sadzy na podstawie analizy widm transmisyjnych. Zmiany zarejestrowane na widmach w podczerwieni – rysunki 27 i 28, str. 70 są dużo mniejsze od sygnału pochodzącego od CO<sub>2</sub>. Podobne uwagi mam do opisu metodyki badań w Rozdziale 5.5. Z uwagi na bardzo mały zakres odkształceń stosowanych w badaniach dynamicznych w opisie powinny znaleźć się informacje dotyczące sposobu mocowania próbek w uchwycie pomiarowym. Nie podano z jaką dokładnością wyznaczano składową rzeczywistą modułu sprężystości wulkanizatów ( $G'$ ) przy odkształceniach rzędu 0,01% czy 0,05%. Jak mają się uzyskane wartości  $G'$  do wartości przy zerowym odkształceniu, też wymagającym wstępnego naprężenia, jakiego? Rozdział 5.8 oprócz niefortunnego tytułu (Doktorantowi chodziło zapewne o niepewność pomiarów a nie właściwości materiałów) jest bardzo trudny do analizy z uwagi na brak objaśnień dotyczących metod „A” i „B” zastosowanych do statystycznej obróbki wyników. Nie znalazłem również informacji co to jest „R” (rozstęp?) Nie rozumiem dlaczego przyjmując średnie odchylenia mierzonych wielkości na poziomie 2% w tabelach 2-7 na str. 52-55 Autor wyliczył niepewności pomiarów na zupełnie innym poziomie. Nie potrafię również podać dobrego uzasadnienia, dla którego zdecydował się on podać kompletne wyniki badań mechanicznych w tym miejscu, nawet przed informacją na temat surowców czy składów mieszanek kauczukowych. Moim zdaniem należałoby oddzielić metodykę od części eksperymentalnej pracy. Dodatkowo, odsyłanie Czytelnika do objaśnień zastosowanych symboli na koniec pracy, utrudnia jej lekturę.

Wyniki badań energii powierzchniowej sadzy, ilości kauczuku związanego w mieszankach, gęstości usieciowania ich wulkanizatów czy modułów sprężystości, podane w tabelach 10-17, nie zawierają analizy statystycznej, która została ograniczona jedynie do oznaczeń właściwości mechanicznych wulkanizatów w warunkach statycznych (tabele 2-7). Utrudnia to analizę wyników pod kątem ich istotności, szczególnie w odniesieniu do pomiarów energii powierzchniowej, której składowe nierzadko zmieniają się w wyniku modyfikacji w sposób bardzo subtelny.

W Rozdziale 6, poświęconym surowcom i odczynnikom użytym w badaniach, brakuje podstawowej charakterystyki sadzy: powierzchnia właściwa, struktura, pH (można byłoby chociażby w tym celu skorzystać z informacji producenta, czy uzupełnić dane o wyniki badań własnych) oraz opisu sposobu sporządzania mieszanek kauczukowych.

Niepotrzebnie w kilku przypadkach dane eksperymentalne zamieszczone w tabelach zostały powtórzone w formie wykresów (rysunki 29-46 odpowiadają tabelom 2-4 a rysunki 47-64 tabelom 5-7). Zamiast tego przydałoby się uzupełnić zestaw wyników o badania wulkanizatów nienapełnionych. Podobnie dane z tabel 12-14 i 15-17 zostały powielone w

formie wykresów, odpowiednio 65-67 oraz 68-70. Dodatkowo Doktorant pomyłkowo zamieścił na rysunkach 66 i 67 te same wykresy. Z uwagi na bardzo małe rozmiary wykresów na rysunkach 65-76, opisy na osiach są bardzo słabo czytelne. Szkoda, że opisując wyniki badań właściwości wulkanizatów – Rozdziały 26 i 28, Autor nie odwołuje się do rysunków, co znacznie ułatwiłoby Czytelnikowi śledzenie toku dyskusji. Poza tym dyskusja wyników nie przebiega w tej samej kolejności co ich prezentacja na rysunkach, wprowadzając dodatkowe zamieszanie. Dane podane w tabelach 25 i 26, str. 75 w odniesieniu do mieszanek odpowiednio D4 i EX4 błędnie sugerują bardzo długi czas ich wulkanizacji.

Szkoda, że Podsumowanie pracy zostało w bardzo mało widoczny sposób oddzielone od reszty rozprawy (str. 121).

Przedstawiona do recenzji praca została napisana poprawną polszczyzną, nie zawiera błędów ortograficznych a ilość błędów interpunkcyjnych, stylistycznych czy literówek mieści się w granicach zwyczajowej normy. Doktorant, zapewne z wygody, powszechnie stosuje angielski skrót „phr” zamiast rozbudowanego polskiego odpowiednika.

### **3. Uwagi szczegółowe i dyskusja**

Na podstawie lektury eksperymentalnej części rozprawy nasunęły mi się następujące pytania:

1. W niektórych przypadkach uzyskano bardzo wysokie wartości gęstości usieciowania wulkanizatów, np. próbka DZ1 prawie  $3 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>. Czym może to być spowodowane i dlaczego nie znajduje odzwierciedlenia w wynikach badań mechanicznych? Czy silan nie brał udziału w reakcji sieciowania kauczuków? Należałoby moim zdaniem sprawdzić, czy nie pełni on roli koagenta sieciowania nienapełnionych kauczuków.
2. W dyskusji wyników w Rozdziale 29 Doktorant odnosi się do pH sadz, których wartości ani nie przedstawił ani nie oznaczył. Ilość centrów aktywnych na powierzchni sadzy nie odnosi się li tylko do ilości obecnych grup funkcyjnych o kwaśnym charakterze, mierzonych za pomocą oznaczeń składowej polarnej energii powierzchniowej napełniacza. Równie istotne są moim zdaniem takie parametry jak wielkość i rozkład wielkości cząstek napełniacza oraz ich struktura. Doktorant tłumaczy wzrost czasu wulkanizacji SBR napełnionego sadzą FW2 czy FW200 modyfikowaną silanem U511, postępujący wraz ze wzrostem napełnienia, zbyt małą zmianą pH sadzy w następstwie silanizacji (str. 113, w. 10d). Według mnie, równie dobrze za taki stan rzeczy mogłaby być odpowiedzialna aglomeracja napełniacza. Na str. 112, w. 14g Autor pisze, że ilość kauczuku związanego (BdR) w mieszkankach na bazie NBR, zawierających sadze modyfikowaną za pomocą DETA czy U15 jest podobna do ilości BdR w

mieszankach napełnionych sadzą niemodyfikowaną. Spodziewać by się należało obniżenia BdR. Albo modyfikacja jest nieefektywna – czemu przeczą wyniki oznaczeń energii powierzchniowej, albo mamy do czynienia z aglomeracją cząstek sadzy w wyniku modyfikacji. Za taką interpretacją przemawiał by fakt istotnej zależności wielkości oddziaływań napełniacz – napełniacz od zawartości sadzy w mieszance kauczukowej. Brak badań morfologii wulkanizatów (wysokorozdzielczymi metodami SEM czy AFM) uniemożliwia jednoznaczne wyciągnięcie wniosków.

3. Autor tłumaczy mniejszy efekt modyfikacji sadzy aminą na skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek na bazie NBR niż SBR (str 111, w. 22d), słabszym wpływem grup aminowych obecnych na powierzchni napełniacza, z których część tworzy wiązania wodorowe z grupami cyjanowymi kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Jaki ma na to dowód i dlaczego na potwierdzenie takich oddziaływań nie wykonano np. badań FT-IR powierzchni sadzy w poszukiwaniu przesunięcia położenia pasma absorpcji grup CN?

4. Co miał na myśli Doktorant twierdząc (str. 113, w. 12-13g), że większe oddziaływania pomiędzy sadzą a kuczukiem mogą zwiększyć oddziaływania napełniacz – napełniacz. Wydaje się, że im więcej kauczuku związanego w mieszance tym koncentracja cząstek sadzy jest trudniejsza. Czy nie powinno się w kontekście rozważań na temat oddziaływań napełniacz – napełniacz mówić raczej o modyfikacji struktury sadzy?

5. To, że modyfikatory zawierające grupy aminowe zneutralizowały grupy polarne obecne na powierzchni sadzy natywnej nie prowadzi tylko, jak twierdzi Autor, do słabszych oddziaływań z kauczukiem, ale również do osłabienia oddziaływań pomiędzy cząstkami napełniacza. Rodzi się pytanie, która sytuacja jest korzystniejsza z punktu widzenia właściwości mechanicznych wulkanizatów: większe oddziaływania z kauczukiem kosztem słabszej dyspersji napełniacza czy na odwrót?

6. Chciałbym zapytać Doktoranta o sens poszukiwania zależności pomiędzy wartościami naprężeń przy odkształceniach rzędu 0,01 czy 0,05% a naprężeniami przy wydłużeniach 300% czy przy zerwaniu. Oprócz odmiennego charakteru obciążeń: odpowiednio ścinanie (naprężenia styczne) i rozciąganie (naprężenia normalne), w pierwszym przypadku za wielkość naprężeń odpowiedzialne są oddziaływania napełniacz – napełniacz, podczas gdy w drugim raczej napełniacz-kauczuk. Obliczony współczynnik korelacji  $R^2 = 05-07$ , jest według mnie, inaczej niż twierdzi Autor, na bardzo niskim poziomie i świadczy o braku korelacji pomiędzy w/w wielkościami. Podobnie ma się sprawa, jeśli chodzi o korelację pomiędzy gęstością usieciowania a naprężeniem przy odkształceniu względnym 300% w przypadku wulkanizatów o dominującym udziale krótkich węzłów w strukturze sieci przestrzennej ( $R^2 =$

0,46). Wydaje się, że należałoby raczej szukać zależności pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi gumy a zawartością kauczuku związanego.

7. Gdzieś pomiędzy 30 – 40 cz. wag. sadzy/100 cz. wag. kauczuku występuje próg perkolacji w wulkanizatach napełnionych sadzą, dlatego właściwości gumy przy największych z badanych zawartościach sadzy mało różnią się od siebie, ale za to bardzo od pozostałych – mniej napełnionych. Dlaczego nie porównano efektów modyfikacji dla próbek mniej napełnionych, dla których mogły się one lepiej przejawiać?

#### 4. Konkluzja

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant wyciągnął prawidłowe wnioski, które można sprowadzić do następujących punktów szczegółowych:

1. Za pomocą użytej aminy alifatycznej (dietylenotriaminy) lub aminoetylo propylotrietoksy silanu można efektywnie zmodyfikować powierzchnie sadzy kanałowej. Uzyskany efekt jest tym większy im bardziej polarna powierzchnia sadzy.
2. Modyfikacja powierzchni sadzy grupami aminowymi poprawia właściwości mechaniczne gumy na bazie SBR. Efekt jest związany ze wzrostem oddziaływań pomiędzy cząstkami sadzy. Oddziaływania napełniacz – napełniacz rosną bardziej w gumie z niepolarnego kauczuku SBR niż w polarnym NBR.
3. Nawet w przypadku polarnego NBR oddziaływania międzyfazowe (napełniacz – kauczuk) mają mniejsze znaczenie niż oddziaływania między cząstkami fazy rozproszonej.

Autor wykazał, że przy wzroście napełnienia, któremu towarzyszy jednocześnie wzrost oddziaływań pomiędzy cząstkami napełniacza, albo przy mniejszym napełnianiu, ale z udziałem większych oddziaływań międzyfazowych (większa zawartość BdR) dochodzi do mechanicznego wzmocnienia gumy. Stanowi to istotny postęp w obszarze inżynierii materiałowej i technologii gumy, wytyczając kierunki optymalizacji jej właściwości mechanicznych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorant uzyskał interesujące wyniki za pomocą stosunkowo prostych metod analitycznych, wykorzystując bardzo dobrze zaplanowany eksperyment. Pomimo licznych uwag krytycznych i sugestii uzupełnień z mojej strony uważam, że praca spełnia zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim z obszaru technologii chemicznej, określone w Ustawie z dn. 14-03-2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.) i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego o dopuszczenie p. mgr inż. Krzysztofa Potockiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

