

R e c e n z j a

rozprawy doktorskiej p. t. „Wpływ pigmentów na stabilność termiczną i palność kompozytów i nanokompozytów elastomerowych” autorstwa mgr inż. Agnieszki Pająk

Rozprawę wykonano w Instytucie Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, zaś jej zakres łączy ze sobą zagadnienia z obu wymienionych dziedzin. Doktorantka podjęła pionierskie badania mające na celu modyfikację elastomerów butadienowo - styrenowego (SBR) oraz butadienowo -akrylonitrylowego (NBR) za pomocą pigmentów ftalocyjaninowych, w celu nadania uzyskanym produktom lepszej stabilności termicznej oraz zmniejszenia ich palności, a zatem poprawy bezpieczeństwa pożarowego. Autorka oczekuje, że tak zmodyfikowane kauczuki SBR i NBR będą mieć dobre właściwości mechaniczne oraz odpowiednie walory estetyczne. Rozprawa stanowi obszerne studium tematu i składa się z części literaturowej, opisu metodyki badań, zestawienia wyników oraz dyskusji. Opracowanie zawiera ponadto wstęp, syntetycznie ujęte wnioski oraz streszczenie. Literatura przedmiotu, na którą powołuje się Autorka liczy 148 pozycji, pochodzących w większości z ostatniego dwudziestolecia. Wyodrębniono też spis opracowań, których współautorką była Doktorantka, tematycznie związanych z rozprawą. Mgr inż. Agnieszka Pająk jest współautorką sześciu publikacji w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, pięciu rozdziałów w opracowaniach monograficznych, dziesięciu prac opublikowanych jako pełnotekstowe w materiałach konferencyjnych, dwu prac przedstawionych w postaci streszczeń w materiałach konferencyjnych, jednego udzielonego patentu oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Ten pokaźny już dorobek naukowy Doktorantki dobrze świadczy zarówno o jej osobistym zaangażowaniu w prowadzone badania, jak również o trafności wyboru tematyki stwarzającej tak liczne możliwości badawcze.

Doktorantka przeprowadziła syntezy ftalocyjanin: cynkowej (FZ) i chloroglinowej (FC) oraz modyfikację otrzymanych pigmentów w obecności nanonapełniacza, którym był

glinokrzemianowy haloizyt. Uzyskane pigmenty stały się składnikami mieszanek kauczukowych, zawierających ponadto odpowiednie aktywatory (tlenek i nanotlenek cynku), a także napelnicze w postaci bentonitu, haloizytu oraz tritlenku antymonu, który jest również antypirenem. Mieszanki elastomerowe z udziałem kauczuków NBR i SBR poddawano wulkanizacji, otrzymując materiały o różnych odcieniach barwy niebieskiej. Próbkki uzyskanych produktów charakteryzowano przy zastosowaniu badań mikroskopowych. Przeprowadzono także badania właściwości termicznych, mechanicznych, pęcznienia równowagowego, a także palności i zagrożenia pożarowego. Warto zwrócić uwagę na olbrzymi zakres wykonanych prac, z czego przeważającą część przeprowadziła osobiście Doktorantka. Niektóre badania wykonano w specjalistycznych laboratoriach poza Politechniką Łódzką: w Uniwersytecie Przyrodniczym im. Jana Kochanowskiego w Kielcach (część badań mikroskopowych oraz mikrokalorymetrię) oraz w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie (toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania elastomerów). Analizę elementarną próbek pigmentów wykonano w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych w Łodzi. Uwzględniając liczbę rodzajów testów, jakim poddawano próbki (DTA, TG, DTG, DSC, wskaźnik tlenowy, czas spalania, temperatura zapłonu, wskaźniki toksymetryczne oraz te, wynikające z badań mikrokalorymetrycznych) można stwierdzić, że elastomery uzyskane przez Doktorantkę zostały wszechstronnie zbadane i ocenione w aspekcie swych właściwości termicznych i ogniowych. Badania te przeprowadzono z wielką starannością, posługując się ustalonymi procedurami, co w pełni uwiarygodnia otrzymane wyniki.

Najważniejszą częścią rozprawy jest jej Rozdział IV (103 strony) zatytułowany „Wyniki badań i dyskusja”. Należy przyznać, że Doktorantka oceniając przebieg i wyniki zmian w modyfikowanych elastomerach poddawanych próbom termicznym i ogniowym poczyniła wiele spostrzeżeń o mniejszej i większej wadze oraz potrafiła je zinterpretować w sposób niebudzący żadnych moich wątpliwości. W szczególności wyniki badań uzyskanych pigmentów ftalocyjaninowych FZ i FC wskazują, iż są to materiały o znacznej stabilności termicznej. Za bardzo istotny uważam wpływający z badań wniosek o większej stabilności termicznej hybrydowego pigmentu HC od mieszaniny haloizytu z pigmentem FC. Upoważnia to Doktorantkę do stwierdzenia, że w wyniku syntezy HC, jak również HZ następuje trwałe połączenie pigmentu z haloizytem, co potwierdzają również badania metodą SEM oraz mikroskopii stereoskopowej. Interesujące wyniki uzyskała Doktorantka dla kauczuku butadienowo-styrenowego SBR. Poprawa stabilności termicznej tego elastomeru w rezultacie

wprowadzenia pigmentu powoduje zmniejszenie szybkości procesu spalania w powietrzu oraz wzrost wartości wskaźnika tlenowego. Dalszymi dowodami na korzystne działanie pigmentów obecnych w elastomerach jest podwyższenie temperatury zapłonu oraz znaczące obniżenie wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła HRR_{max} , która to wielkość obliczana z badań mikrokalorymetrycznych słusznie jest określana w rozprawie jako główna siła napędowa pożaru. Badane dla potrzeb rozprawy wskaźniki toksykometryczne, charakteryzujące gazowe produkty pirolizy elastomerów w wyniku ogrzewania, podlegają zróżnicowanym zmianom w zależności od rodzaju kauczuku (SBR i NBR). Rozumiejąc, że każdy składnik mieszanki polimerowej wpływa na właściwości końcowego produktu, Doktorantka docenia również możliwość negatywnego działania wprowadzonego składnika na proces przetwarzania polimeru lub właściwości gotowego wyrobu, np. pogorszenie jego właściwości mechanicznych. Ugruntowana znajomość struktury molekularnej i nadmolekularnej poszczególnych elementów i ich wzajemnych oddziaływań pozwoliła jednak Doktorantce tak zaplanować eksperymenty, że ich końcowy, pozytywny efekt stał się potwierdzeniem jej wcześniejszych przewidywań.

Doktorantka starając się dokonać wszechstronnej analizy wpływu obecności pochodnych ftalocyjaninowych na właściwości kauczuków SBR i NBR znacznie poszerzyła zakres prowadzonych badań. I tak sieciowanie elastomerów prowadziła zarówno przy wykorzystaniu nadtlenkowego, jak i siarkowego zespołu sieciującego, wykazując różnice w ich wpływie na właściwości elastomerów. Dzięki zastosowaniu kompleksowo związanego cynku we ftalocyjaninie stało się możliwe ograniczenie zawartości ZnO , który jest aktywatorem procesu sieciowania kauczuków, lecz podczas eksploatacji w środowisku wodnym wymywa się z nich i może szkodzić otoczeniu. Częściowe zastąpienie ZnO przez pigment FZ ogranicza to zagrożenie, zaś produkt końcowy odznacza się obniżoną palnością i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Niewątpliwy sukces w ograniczaniu palności kompozytów SBR i NBR z pochodnymi ftalocyjaninowymi skłonił Doktorantkę do dalszych poszukiwań o charakterze optymalizacyjnym. Była to m. in. modyfikacja składu barwnych mieszanek przez dodatek tritlenku antymonu. Modyfikacja taka doprowadziła do zwiększenia wartości wskaźnika tlenowego, a w przypadku mieszanek z udziałem NBR do otrzymania materiałów samowygaszających się przy zaledwie 5 %-wym udziale tritlenku antymonu. Okazało się, że wspólne działania pigmentów ftalocyjaninowych z tym dodatkowym antypiretycznym napełniaczem prowadzi do zdecydowanej poprawy użytkowych właściwości elastomerów NBR i SBR.

Warto nadmienić, że Doktorantka w znacznym stopniu oparła swoje badania na zastosowaniu nanomateriałów. Występujące w naturze lub syntetyczne nanozwiązki znajdują w ostatnim czasie liczne zastosowania w wielu dziedzinach. Hybrydowe pigmenty HZ i HC otrzymane odpowiednio z pigmentów FZ i FC zawierają w sobie haloizyt, czyli glinokrzemianowy nanonapełniacz w formie nanorurek. Pigmenty FZ i FC posłużyły Doktorantce również do modyfikacji kauczuków SBR i NBR zawierających w swym składzie montmorylonity (Nanobenty). I w tym przypadku okazało się, że barwne kompozyty wykazują lepszą odporność termiczną i obniżoną palność w porównaniu z próbkami niebarwionymi. W wielu przypadkach zapoczątkowane przez Doktorantkę badania mogą stać się punktem wyjścia do dalszych poszukiwań, np. zbadanie wpływu zmian proporcji w mieszaninach składników dodawanych do elastomerów lub zmiana temperatury reakcji i in.

Różne pochodne ftalocyjaninowe stosowane głównie jako substancje barwiące mają wiele innych, bardzo interesujących właściwości, które wykorzystuje się w licznych dziedzinach, jak to przedstawiono w literaturowej części rozprawy. Są to jednak zastosowania dla których nie są wymagane znaczące ilości tych materiałów. Nieco inaczej jest w przypadku użycia którejs z nich jako składnika poprawiającego stabilność termiczną i obniżającego palność materiałów elastomerowych takich jak NBR i SBR. Tu wymagany jest co najmniej kilkuprocentowy udział ftalocyjaniny, co być może spowodowałoby wzrost kosztów wytwarzania modyfikowanego kauczuku. W rozprawie nie znalazłem informacji na temat kosztów proponowanej modyfikacji elastomerów oprócz stwierdzenia (str.46), że pigmenty na bazie ftalocyjaniny palladowej są bardzo drogie. Z pewnością ftalocyjaniny cynkowa i chloroglinowa są znacznie tańsze od palladowej, tym niemniej ich zastosowanie w charakterze antypirenow może skutkować wzrostem kosztów.

Sformułowanie celu i zakresu prowadzonych badań, część eksperymentalna, dyskusja wyników i przedstawione wnioski świadczą o wysokim poziomie naukowym Doktorantki, zaś część literaturowa wskazuje na jej ugruntowaną wiedzę z zakresu tematyki rozprawy. Przeprowadzenie i opisanie eksperymentów wymagało od Doktorantki ogromnego zaangażowania i wkładu pracy. Mgr inż. Agnieszka Pajak połączyła w spójną całość osobiście przeprowadzone doświadczenia z badaniami zleconymi do innych ośrodków. Zarówno interpretacja poszczególnych rezultatów i obserwacji, jak i ich ocena oraz wnioski ogólne są w pełni uzasadnione i udokumentowane.

Rozprawa została napisana dobrą polszczyzną, jej tekst jest niemal całkowicie wolny od wszechobecnych zapożyczeń z języka angielskiego, nie zawiera też błędów ortograficznych i gramatycznych. W nielicznych przypadkach można by dyskutować o niedoskonałości szyku wyrazów w zdaniach. Komputeropis poddano starannej korekcie, nie zawiera on prawie żadnych literówek. Czytelnik rozprawy może dostrzec dbałość Doktorantki o jasność i zrozumiałość opisów – zarówno podczas prezentacji literatury przedmiotu, jak i w przypadku prowadzonych eksperymentów. Autorka używa czasem pierwszej osoby, co pogłębia przekonanie czytelnika o jej pełnej kompetencji w zakresie poruszanych kwestii. Oprócz wiedzy dotyczącej przedmiotu swoich badań, Doktorantka wykazała się dużymi zdolnościami jej przekazywania. Jestem przekonany, że mgr inż. Agnieszka Pająk byłaby dobrym wykładowcą i jako nauczyciel akademicki mogłaby rozwijać swoje kwalifikacje naukowe i niewątpliwy talent popularyzatorski, który dał się poznać w znakomicie napisanej części literaturowej, która jest swoistą encyklopedią problematyki stabilności termicznej i ograniczania palności, a także budowy i zastosowania pigmentów ftalocyjaninowych. Na niespełna czterdziestu stronach tekstu pomieściła wyczerpujący przegląd wymienionych tematów poczynając od podstawowych definicji, poprzez charakterystykę procesów spalania polimerów, stosowanych rodzajów substancji o właściwościach antypiretycznych, a szczególnie nanonapełniaczy, aż do przeglądu ich zastosowań z uwzględnieniem najnowszych doniesień literaturowych.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Pająk pod każdym względem z nadmiarem spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, dlatego wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony, równocześnie w oddzielnym piśmie składam wniosek na ręce Pana Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o wyróżnienie jej rozprawy.



Stefan Boryniec

Dr hab. inż. Stefan Boryniec
Em. prof. ATH w Bielsku-Białej

Łódź, 28 sierpień 2014 r.

W N I O S E K

o wyróżnienie rozprawy doktorskiej p. t. „Wpływ pigmentów na stabilność termiczną i palność kompozytów i nanokompozytów elastomerowych” autorstwa
mgr inż. Agnieszki Pająk

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Pająk przedstawia sobą poważne studium naukowe i udziela odpowiedzi na szereg pytań ważnych zarówno pod względem poznawczym, jak i praktycznym. Wysoko oceniam zasób wiedzy Doktorantki oraz jej wkład pracy w wykonanie części eksperymentalnej, jasne sformułowanie celu badań, przejrzystą prezentację otrzymanych wyników, prawidłowość wyprowadzanych wniosków i ich pełne udokumentowanie.

W badaniach przedstawionych w rozprawie wykorzystano współczesne techniki eksperymentalne dostępne w macierzystym instytucie Doktorantki, ale także wyspecjalizowane metody analityczne we współpracy z innymi ośrodkami. Własna aktywność Doktorantki i jej umiejętność współpracy zaowocowały znaczącym dorobkiem naukowym. Sześć publikacji w recenzowanych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, pięć rozdziałów w monografiach, dziesięć pełnotekstowych prac w materiałach konferencyjnych, patent i zgłoszenia patentowe w ciągu sześciu lat budzi szacunek.

Rozprawę napisano dobrą polszczyzną. Autorka posiada umiejętność wyrażania myśli językiem prostym i zrozumiałym, odznacza się zdolnością przekazywania wiedzy innym, uważam, że byłaby znakomitym nauczycielem akademickim.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Pająk powinna zostać wyróżniona przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej.


Stefan Boryniec