

Prof.dr hab.inż. Krzysztof Haberk  
Em.prof. zwyczajny  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kraków dnia 29. sierpnia 2014

Opinia  
o rozprawie doktorskiej pt.: „Elastomerowe kompozyty ceramizujące”  
Autorstwa mgr inż. Rafała Anyszki

**Wstęp**

Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny. Wiąże, bowiem dwa odrębne zagadnienia: technologię elastomerów, ich domieszkowanie wypełniaczami ceramicznymi w taki sposób, aby z jednej strony nie popsuć ich właściwości reologicznych, z drugiej zaś, aby produkty reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy tymi elementami charakteryzowały się w miarę dobrymi cechami mechanicznymi i zarazem stanowiły izolację elektryczną. Wymagania te wynikają z potencjalnych zastosowań tych kompozytów: odpowiednie właściwości reologiczne powinny umożliwić nakładanie tych materiałów na metalowe przewody elektryczne a ponadto w warunkach pożaru muszą przez pewien okres czasu zapewnić przesyłanie energii elektrycznej i/lub informacji cyfrowej. Złożoność tego zagadnienia sytuuje je w dziedzinie inżynierii materiałowej. Z praktycznego punktu widzenia trudno przecenić korzyści płynące z pozytywnego rozwiązania tego problemu. Zastosowanie takich materiałów w szeroko rozumianym transporcie, gdzie ochrona dostarczania energii elektrycznej podczas pożaru a także informacji ma fundamentalne znaczenie dla bezpieczeństwa ludzi i sprzętu.

Na zakończenie wstępu zaznaczam, iż przedstawioną niżej wersję opinii przygotowuję po uzyskaniu od Doktoranta dodatkowych wyjaśnień na przesłane Mu wcześniej uwagi.

**Cel i zakres pracy**

Pierwsze trzy rozdziały poświęcono sformułowaniu problemu poprzez omówienie zagadnienia palności i stabilności termicznej polimerów, zagadnieniom uniepalnienia polimerów a w następnej kolejności problematyce ceramizacji kompozytów silikonowych. W końcu Autor omawia stosowane przez siebie metody preparatyki kompozytów i ich badań. W tym zakresie przedstawiono sposoby przygotowania mieszanek kompozytowych, wyznaczenie ich właściwości reologicznych i kinetyki wulkanizacji mieszanek, oznaczenia odporności kompozytów na zużycie ścierne i w końcu detekcji efektów cieplnych

towarzyszących procesom zachodzącym w podwyższonych temperaturach. Ważną częścią badań była charakteryzacja właściwości mechanicznych produktów ceramizacji. Do pierwszych z wymienionych zagadnień nie zgłaszam uwag. Natomiast do ostatnich dwóch mam uwagi polemiczne, które zawarte są w dalszej części opinii.

Najobszerniejszą część badań własnych poświęcono kompozytom na bazie silikonów. W tym zakresie Autor badał wpływ rozmaitych napełniaczy na właściwości kompozytów zarówno przed procesem obróbki cieplnej jak i po procesie ceramizacji. Dotyczy to różnych napełniaczy także takich, które w podwyższonych temperaturach tworzą fazę ciekłą. Były to niskotopliwe stopy a dalej tlenek boru. Pojawienie się fazy ciekłej sprzyja tworzeniu się trwałej termicznie i mechanicznie skorupy otaczającej przewód elektryczny. Kolejne badania objęły zastosowanie obok  $B_2O_3$  montmoryllonitu, którego powierzchnię modyfikowano w rozmaity sposób. Ta część pracy ma wyraźne elementy nowości, przybliżając wyniki do zastosowań praktycznych.

Kolejne badania z wykorzystaniem kauczuku silikonowego miały na celu poprawę właściwości mechanicznych poprzez zastosowanie dodatków w postaci wollastonitu, włókna mineralnego, włókna węglowego i włókna poliamidowego. W tej części pracy również zastosowano składnik tworzący fazę ciekłą. Był to jednak stop o innym składzie niż w poprzednio. Trochę to utrudnia porównanie właściwości materiałów poddanych ceramizacji z otrzymanymi z wyżej wspomnianymi. Tym niemniej, również ta część badań przybliżyła wyniki do zastosowań praktycznych. Jako oryginalny aspekt doświadczeń uznaję zastosowanie pomiarów rozkładu wielkości porów w materiałach poddanych ceramizacji. Wyniki te rzucają pewne światło na przebieg tego procesu a także na właściwości materiałów jako izolatora cieplnego.

Dalsze badania, już nie tak obszerne jak w przypadku kauczuku silikonowego, objęły kompozyty na bazie kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego, kauczuku chloroprenowego, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego i kauczuku butadienowo-styrenowego. Ten ostatni jest podstawowym kauczukiem stosowanym w technologii gumy, co ma istotne znaczenie dla praktycznego wykorzystania wyników badań. Trochę szkoda, iż tych przypadkach skład napełniaczy był zróżnicowany, co utrudnia uzyskanie w „czystej postaci” informacji o wpływie każdego z tych polimerów na właściwości kompozytów przed i po ceramizacji. Opierając się jednak na wyjaśnieniach Doktoranta rozumiem, że przyświecał tu cel użyteczny: chodziło o zapewnienie mieszance napełniacza i polimeru właściwości reologicznych umożliwiających poprawną jego przeróbkę.

Tak szerokie potraktowanie problematyki ceramizacji tworzyw godne jest podkreślenia. Literatura tego trudnego technicznie tematu nie jest obszerna. Dlatego spora część cytowanych przez Autora prac obejmuje literaturę patentową. Dokonanie w ramach tej rozprawy badania pozwalają mieć nadzieję na praktyczne ich zastosowanie.

Trudno mi natomiast zrozumieć dlaczego w spisie publikacji cytowanych w rozprawie brakuje prac Doktoranta. Wykaz prac współautorstwa mgr Rafała Anyszki otrzymałem w terminie późniejszym niż samą rozprawę. Część z tych publikacji z całą pewnością dotyczy przedmiotu dysertacji.

### **Uwagi polemiczne**

Lektura rozprawy nasuwa mi szereg uwag o charakterze polemicznym, ogólnych oraz szczegółowych:

#### ***Uwagi ogólne***

W badaniach Autor stosował różne metody pomiarowe. Niestety zabrakło wśród nich dyfrakcji rentgenowskiej. Jej użycie pozwoliłoby identyfikować produkty reakcji zachodzącej w podwyższonych temperaturach pomiędzy stosowanymi elastomerami a wypełniaczami. Informacje na ten temat Autor czerpie jedynie z obserwacji morfologii produktu obróbki termicznej pod mikroskopem scanningowym, uzupełnionych w niektórych przypadkach punktową analizą chemiczną (EDS). Może to prowadzić to do wątpliwych wniosków. Np. na str.84 Autor interpretuje pojawienie się węgla w analizie EDS, jako tworzenie się „związków węglkowych”. Tymczasem warto pamiętać, że jednym z etapów przygotowania nieprzewodzących próbek do obserwacji pod scanningowym mikroskopem elektronowym jest pokrywanie ich powierzchni warstwą przewodzącą. Często jest nią napyłany w próżni węgiel. Dlatego zapewne w każdej z prezentowanych analiz EDS pojawia się węgiel. Wielkość sygnału od węgla nie jest dowodem na istnienie faz węglkowych. W cytowanej przez Autora pracy Dong Yang i inn. powierzchnię próbek traktowano płomieniem palnika acetylenowo-tlenowego, którego temperatura była zapewne znacznie wyższa od warunków użytych w tej pracy. Dlatego w warstwie powierzchniowej pojawia się SiC stwierdzony właśnie metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Sądzę również, iż dobrym narzędziem identyfikacji procesów zachodzących podczas pirolizy elastomerów mogłaby być spektroskopia w podczerwieni. Zastosowanie wspomnianych technik uwolniłoby Autora od snucia przypuszczeń nie do końca udokumentowanych faktami eksperymentalnymi.

Kolejna uwaga o charakterze ogólnym dotyczy całości pracy: Wszystkie, bardzo liczne pomiary, co warto podkreślić, jako pozytywny aspekt prezentowanych badań, pozbawione są

jednak statystycznej oceny ich dokładności. Utrudnia to wnioskowanie odnośnie wpływu czynników zmiennych na właściwości produktu. Jednym z przykładów mogą być wyniki pomiaru twardości zawarte w Tabeli 6, gdzie cecha ta zmienia się w zakresie 62-71°ShA. Czy obserwowane różnice są statystycznie istotne? Z wyjaśnień Pana Doktoranta dowiaduję się, że taka statystyczna ocena wyników pomiarów była jednak dokonywana. Szkoda, że rezultatów nie pokazano, choćby w postaci przedziałów ufności lub oszacowanej wartości odchyłeń standardowych.

Jak wspomniałem, praca obejmuje bardzo szeroki zakres badań własnych Autora. Natomiast w podsumowaniu odczuwam brak odniesienia Jego wyników do właściwości produktów komercyjnych występujących na rynku. Wyraźne uwypuklenie tego zagadnienia niewątpliwie podniosło by walor pracy

### ***Uwagi szczególne***

Str.17; Tlenek antymonu na drugim stopniu utlenienia nie występuje (SbO)

Str.20; Nie można mówić o fizycznie związanej wodzie w kaolinicie (nie kaolinie) i haloizycie. W minerałach tych występują grupy hydroksylowe ( $\text{OH}^{-1}$ ). W związku z tym mamy do czynienia z dehydroksylacją a nie z dehydratacją. Podobnie z resztą sprawa się ma w przypadku  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlOOH}$  (także na str. 43)

Str.22; Minerały ilaste, takie jak kaolinit, montmorylonit są krzemianami glinu a nie glinokrzemianami. Wynika to z liczby koordynacyjnej glinu w ich strukturze.

Str.27; Nie bardzo rozumiem, co oznacza, że szkliwo tlenkowe powinno charakteryzować się „zbliżonym charakterem energii powierzchni do zastosowanych napelniaczy mineralnych”.

Str.30; Co znaczy, że „ubytek masy ma charakter liniowy”?

Str.53; Opis warunków pomiaru TG/DSC (czy DTA – jak w dalszym tekście?) jest niepełny. Brakuje informacji o atmosferze pomiaru, rodzaju gazu, szybkości jego przepływu, szybkości wzrostu temperatury. Podobne uwagi dotyczą warunków ceramizacji: w przypadku procesu dynamicznego brakuje informacji o tym jak długo przetrzymywano próbki w wybranych temperaturach, w jakiej atmosferze zachodził proces, czy piec był wentylowany? Jeśli nie, jaka była objętość komory w stosunku do rozmiarów próbek. W przypadku procesu statycznego, oprócz powyższego należy podać szybkość wzrostu temperatury do zadanego poziomu. Pan Doktorant udzielił w przesłanym mi tekście wyczerpującej odpowiedzi na tę uwagę.

Str.54; Próbką o kształcie jak na rys.39 nie może służyć do pomiaru, (czego?) w warunkach trójpunktowego zginania. W pracy Autor stosuje dwa określenia „odporność mechaniczna” i

„wytrzymałość mechaniczna” (str.98), brak natomiast definicji sposobu oznaczania tej (tych?) właściwości. A przecież cechy mechaniczne produktu ceramizacji mają istotne znaczenie z punktu widzenia celu pracy. Przyjmuję wyjaśnienie sposobu oznaczenia cech mechanicznych próbek podanych ceramizacji, aczkolwiek opis jest nadal niejasny: czy próbki kruszono wzdłuż ich osi czy średnicy?

Str.57-59; Myślę, że czytelnikowi przydałby się jakiś komentarz do zdjęć na rys.42-47. Co wynika z tych obrazów i jaką techniką były uzyskane? Przyjmuję wyjaśnienie odnośnie sposobu otrzymania wymienionych obrazów, natomiast chciałbym wiedzieć co z nich wynika dla zrozumienia mechanizmu niszczenia kompozytów, czy da się obrazy te skorelować z pomiarami siły tarcia?

Str.68; W tabeli 6 brak wartości  $\Delta M$ , na którą powołuje się Autor w tekście rozprawy. Przyjmuję wyjaśnienie powodu tego braku.

Str.74; Nie jest jasne, co oznacza uwaga o ”wysokiej energii powierzchni higroskopijnego tlenku wapnia”. Termin „energia powierzchniowa” ma zdefiniowane znaczenie w termodynamice chemicznej. Jego użycie w tym kontekście nie wydaje mi się szczęśliwe.

Str.75; Lepiej nie mówić o „wytrzymałości mechanicznej faz ceramicznych” (także str.77). Wytrzymałość charakteryzuje materiał, w skład którego może wchodzić jedna lub kilka faz.

Str.85; Tabela 19,  $Al_2O_3$  to nie wodorotlenek glinu.

Str.90; Nie jest jasne, co oznacza stwierdzenie, że wymienione w tekście napełniacze „prezentują nie najlepsze powinowactwo do fazy szklistej”. Prócz tego do „ilościowej analizy powstałych faz ceramicznych” nie służą pomiary porozymetryczne.

Str.123-125; Czy da się jakoś zinterpretować zróżnicowanie efektów DTA/TG na rys.108-110? Czy zróżnicowanie to wynika z wpływu napełniaczy na rozkład kauczuku EPDM? Pomiar DTA/TG czystego kauczuku rzuciłby światło na to zagadnienie. Przyjmuję wyjaśnienie zawarte w odpowiedzi na tę uwagę.

Str.126; „Testy mechaniczne dowiodły...” brak wyników. W odpowiedzi na tę uwagę Autor powołuje się na dane w Tab.42. Mam pytanie czy wartość odpowiadająca próbce 1000S nie jest omyłkowo zawyżona?

Str.127; Tabela 44 a także 53; Czego dotyczą wartości pH podane przy niektórych napełniaczach? Czy chodzi o pH zawiesin wodnych tych napełniaczy? Jak ta informacja się ma do ich zastosowania z kauczukiem? Przyjmuję wyjaśnienia Autora.

Str.146; Ostatnim wnioskiem na tej stronie odnośnie związku pomiędzy wytrzymałością kompozytów przed i po ceramizacji od energii powierzchniowej napełniaczy, moim zdaniem nie wynika z przedstawionych w pracy badań. Pominięto opis sposobu wyznaczania energii

powierzchniowej napełniaczy. Dotyczy to np. wyników przedstawionych w Tabeli 25 (str. 94). Przyjmuję wyjaśnienia Autora.

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Podstawowym walorem rozprawy jest szerokie potraktowanie tematu ceramizacji różnych kauczuków z różnymi wypełniaczami. Liczba zastosowanych kauczuków i wypełniaczy jest znaczna, całość dodatkowo wzrasta poprzez dobrze przemyślaną kombinację tych dwóch części składowych układu. Takie potraktowanie tematu ma charakter interdyscyplinarny i obok walorów poznawczych przybliża praktyczne wykorzystaniu wyników badań.

Przedstawioną mi do zaopiniowania rozprawę mgr inż. Rafała Anyszki oceniam jako wartościową. Nie mam wątpliwości, że rozprawa ta spełnia wymagania stawiane przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 **o stopniach naukowych i tytule naukowym** osobom ubiegającym się o stopień doktora. Dlatego wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie mgr inż. Rafała Anyszki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.