

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Krzywiana-Kaliszewskiej pt. *Koagenty sieciowania elastomerów nienasyconych*

Przedłożona do recenzji rozprawa jest obszernym dziełem składającym się z 240 stron maszynopisu. Podzielona jest na szereg rozdziałów, wśród których pięć zawiera merytoryczną część pracy. Są one uzupełnione dodatkowymi częściami, w sposób typowy dla tego rodzaju opracowań. Są to *Wykaz stosowanych symboli*, *Wstęp i cel pracy*, rozdział pt. *Załączniki*, zawierający spis dorobku naukowego autorki oraz *Streszczenie*. Rozdziały stanowiące początkową część rozprawy, zatytułowane: *Przegląd literatury* (45 str.), *Obiekt badań* (4 str.), *Metodyka badań* (13 str.) stanowią w istocie starannie zebraną wiedzę na temat przedmiotu badań, jaką nabyła Doktorantka przygotowując i realizując swoją pracę. Z kolei rozdziały: *Wyniki badań* (149 str.) wraz z *Podsumowaniem* (4 str.) są opisem pracy własnej Autorki i podstawą do sformułowania Wniosków (3 str.) wieńczących rozprawę. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Marian Zaborski, natomiast dr inż. Magdalena Maciejewska pełniła rolę promotora pomocniczego.

Swoją ocenę recenzowanej pracy podzieliłem na trzy elementy:

1. Ważność i aktualność podjętej tematyki badań oraz zakres zrealizowanych badań.
2. Dobór metod badawczych i sposób interpretacji uzyskanych wyników.
3. Sposób zredagowania pracy.

Ad. 1. Oceniana rozprawa dotyczy przetwórstwa elastomerów, w szczególności elastomerów złożonych z łańcuchów nie zawierających podwójnych wiązań. Wyroby wykonane z takiego typu materiałów pod niektórymi względami przewyższają tradycyjne, dienowe, nienasycone elastomery, które, jak wiadomo można usieciować/zwulkanizować, tj. przystosować do praktycznego wykorzystania w formie wyrobów gumowych, metodami rozwijanymi od czasu wynalazku Goodyeara, przy zastosowaniu układów zawierających siarkę. Badane przez Doktorantkę elastomery nasycone są bardziej odporne na utlenianie, w tym także na działanie ozonu, w porównaniu z tradycyjnymi wyrobami gumowymi. Wymagają jednak wulkanizacji przy zastosowaniu nadtlenków organicznych lub innych metod wytwarzających rodniki. Szczegółowym przedmiotem badań doktorantki było wszechstronne zbadanie roli tzw. koagentów sieciowania i ich wpływu na podstawowe właściwości uzyskanych

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina, prof. zw. PRz, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

produktów gumowych. Podstawowym utylitarnym celem pracy było uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy można z nasyconych elastomerów otrzymać wyroby gumowe posiadające cechy materiałów termokurczliwych, czyli czy nadają się one do wytwarzania wyrobów gumowych z pamięcią kształtu. Tak podjęte zadanie zawiera elementy nowości naukowej i technicznej. Należy przy tym podkreślić, że autorka uzyskała pozytywne odpowiedzi na tak postawione pytania. Dobór tematyki badawczej realizowanej w recenzowanej pracy uważam, zatem za interesujący i nowoczesny, zaś pozytywny wynik pracy, a także sposób jego uzyskania - za sukces doktorantki.

Ad 2. (*Dobór metod badawczych i sposób interpretacji uzyskanych wyników*). Zakres badań podjętych w recenzowanej pracy doktorskiej był obszerny. Z całym przekonaniem oceniam, że ilość i jakość wyników uzyskanych przez Autorkę, z nawiązką wypełnia oczekiwania wobec prac przedkładanych jako rozprawy doktorskie. Zakres prac przedstawionych w rozprawie można podzielić na pięć części. Pierwsza poświęcona jest otrzymaniu i dogłębnej charakterystyce dwóch typów napełniaczy-koagentów wulkanizacji, a mianowicie tlenkom wapnia i magnezu. Dobór taki uważam za jak najbardziej celowy z uwagi na zasadowy charakter tych substancji - istotny z uwagi na wybór nadtlenu dikumylu, jako środka sieciującego. Ziarna tlenków wapnia i magnezu o powierzchni właściwej $50 \text{ m}^2/\text{g}$ Doktorantka modyfikowała dwunastoma, a w przypadku CaO, trzynastoma nienasyconymi kwasami karboksylowymi o różnej budowie. Modyfikacja miała na celu zwiększenie powinowactwa ziaren koagentów do kauczuków i ograniczenie ich aglomeracji w usieciowanym produkcie. W tej części rozprawy Autorka przeprowadziła szczegółową analizę budowy i stabilności termicznej modyfikowanych tlenków wapnia i magnezu. Mierzyła, m.in. ich potencjał elektrokinetyczny w wodzie, ale najwięcej uwagi poświęciła wyznaczeniu zmian powierzchniowych właściwości koagentów wywołanych modyfikacją ich powierzchni. Posłużyła się w tym celu metodami wykorzystującymi odwróconą chromatografię gazową. Badania te prowadzone z użyciem serii reprezentatywnych sond molekularnych pozwoliły Jej na wyznaczenie parametrów opisujących energię adsorpcji, energię adsorpcji specyficzną wraz z udziałem składowej dyspersyjnej, współczynniki oddziaływań specyficznych z podziałem na oddziaływania donorowe i akceptorowe, entalpie adsorpcji sond na powierzchni ziaren niemodyfikowanych i modyfikowanych tlenków wapnia i magnezu, a także ich indeksy morfologiczne. Określiła również wielkość i rozkład średnicy ziaren aglomeratów modyfikowanych tlenków w wodzie oraz oleju parafinowym, a także reologiczne parametry zawiesiny koagentów w oleju parafinowym.

Trzy dalsze części rozprawy poświęcone są badaniom procesu sieciowania oraz właściwościom wulkanizatów otrzymanych z trzech nasyconych elastomerów: kopolimerów etylenu i propylenu, etylenu

i oktenu oraz uwodornionego kopolimeru butadienu i akrylonitrylu. Dla każdego spośród tych elastomerów Doktorantka przeprowadziła kompleksowe badania pod kątem wspomnianego wyżej potencjalnego zastosowania wulkanizatów tych polimerów do wyrobu kształtek termokurczliwych. Zakres badań obejmował wyznaczenie dla każdego z elastomerów:

- parametrów reometrycznych mieszanek zawierających badane koagenty podczas procesu wulkanizacji wobec nadtlenu dikumylu, w tym maksymalny i minimalny moment obrotowy w reometrze oraz czas wulkanizacji,
- liczby łańcuchów elastycznie aktywnych,
- efektów cieplnych towarzyszących wulkanizacji,
- podstawowych właściwości mechanicznych wulkanizatów,
- morfologii przełomów na podstawie mikrofotografii SEM,
- wskaźnika heterogeniczności sieci metodą analizy ciepła topnienia benzenu spęczniającego żel,
- parametrów relaksacji naprężeń w wulkanizatach,
- wskaźników opisujących odporność termiczną uzyskanych próbek,
- zmian właściwości wytrzymałościowych po starzeniu klimatycznym,
- wskaźników opisujących pamięć kształtu wulkanizatów,
- zmian udziału labilnych (jonowych) wiązań sieciujących metodą DMA.

Wreszcie w ostatniej, piątej części omówienia wyników Doktorantka opisuje układy, w których koagencem sieciowania uwodornionego kauczuku nitrylowego towarzyszyły wybrane ciecze jonowe i związki powierzchniowo-czynne. Zadaniem tych substancji było polepszenie stopnia rozproszenia cząstek napełniacza w matrycy elastomerowej. Dla wybranych układów tego typu, które, jak wskazały obserwacje mikroskopowe w oleju parafinowym, zapewniały doskonałe rozproszenie aglomeratów, Autorka przeprowadziła pełen zestaw badań podobnych, jakie wykonała dla elastomerów omawianych wcześniej. Niestety, w tym przypadku nie udało się uzyskać efektu pamięci kształtu dla próbek zawierających ciecze jonowe i substancje ułatwiające dyspergowanie koagenców w elastomerze.

Oceniając całość tej najobszerniejszej części pracy, która poświęcona jest omówieniu wyników, odnoszę wrażenie, że część „podstawowa” rozprawy, poświęcona badaniom właściwości powierzchniowych modyfikowanych koagenców, nie przekłada się, w sensie praktycznym, na sposób realizowania jej części użytecznej, mającej na celu otrzymanie elastomerów termokurczliwych. Przykładowo, czy potencjały elektrokinetyczne modyfikowanych tlenków wapnia i magnezu, mierzone w

wodzie, pomagają w jakiś sposób określić ich cechy po wprowadzeniu do mieszanek gumowych?

Odnoszę wrażenie, że obie części powstawały niezależnie od siebie i Autorka nie musiała wykorzystywać określonych przez Siebie danych o charakterze podstawowym do wytypowania układów elastomer-koagent-środek sieciujący, optymalnych z punktu widzenia uzyskania najkorzystniejszego celu pracy, tj. efektywnie funkcjonującego wyrobu termokurczliwego.

Ad.3. (*Sposób zredagowania pracy*).

Przedstawiona do recenzji rozprawa została zredagowana bardzo starannie. Jej szata graficzna jest bez zarzutu. W nieco nietypowy sposób Doktorantka cytowała literaturę - stosowała odnośniki na dole strony, podczas, gdy w większości prac doktorskich, jakie miałem przyjemność oceniać, stosowane były odnośniki na końcu dokumentu. Początkowo zastanawiałem się, czy udało Jej się uniknąć dwukrotnego cytowania tej samej pracy pod innym numerem (w sumie cytowanych było 209 pozycji), ale nie natrafiłem na fakt potwierdzający taki przypadek.

Jak każde opracowanie tego typu rozprawa nie jest wolna od drobnych uchybień, nieścisłości i niezręcznych sformułowań, aczkolwiek Autorce udało się uniknąć tzw. literówek – znalazłem ich w pracy tylko kilka. Studiując pracę, odniosłem także wrażenie, że znacznie więcej czasu i uwagi poświęciła Autorka opracowaniu części poświęconej omówieniu własnych wyników, gdyż więcej uwag krytycznych mam do sformułowań zawartych w części tzw. literaturowej. Autorka nieco zbyt często, moim zdaniem, wykorzystuje do określenia wielkości fizycznych słów *niski* lub *wysoki*, zamiast, odpowiednio, *mały* lub *duży*. Ten pierwszy zestaw przymiotników powinien być ograniczony do wzrostu człowieka i tradycyjnie stosowany jest do określenia temperatury (typowe termometry mają pionową skalę), natomiast wielkości fizyczne powinny być raczej odnoszone do poziomej osi liczbowej lub rozpatrywane niezależnie od jakiegokolwiek osi.

Przykładowe, szczegółowe uwagi dotyczące niejasności i uchybień, jakie znalazłem w tekście – zapewne niektóre są dyskusyjne – podaję poniżej.

Str. 49, l.⁴: *Aby otrzymać materiał (...) konieczna jest odpowiednia budowa materiału oraz zmiana entropii*; chodzi chyba raczej o taką budowę, która umożliwia przejściowe obniżenie entropii;

str. 51: przedostatnie zdanie na tej stronie jest niejasne.

str. 53, l.¹: (...) *odkształcenie wywołane krystalizacją może być inicjowane przez chłodzenie materiału powyżej T_{trans}* ; chyba lepiej brzmiałoby: przez ochłodzenie materiału do temperatury tzw. zimnej krystalizacji;

str. 53, l.₅: (...) *nie można uzyskać 100% krystaliczności, ponieważ (...) istnieją duże obszary amorficzne; ponieważ (?)*;

str. 54: zdanie o mikroporach w poliuretanach, które opisuje działanie materiału „oddychającego” jest niejasne;

str. 55, l.⁵: *zapobiegają przed (?)*;

str. 56, l.₁₁: niewyjaśniony skrót: PBA;

str. 56, l.₃: chodzi chyba nie o węzły sieci, ale splątania łańcuchów;

str. 59, l.⁷: co to jest *segregacja faz splątań łańcuchów (?)*;

str. 59, l.₆: *termodynamicznej niezgodności dwóch faz*: żargon

str. 61: Łatwe obliczenia wskazują, że cząstki (kuliste) o rozmiarach nanometrycznych, tj. cząstki o średnicy 100 nm mają powierzchnię właściwą $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$;

str. 65, l.¹⁵: *stosując nieskończenie małe stężenie sond*; jak Pani tego dokonała (?)

str. 65, l.₈: *Pomiar polegał na określeniu energii*; pomiar polegał na wyznaczeniu czasów retencji (...) i wyliczeniu energii;

str. 71, l.¹⁴: *Pomiar polega na oświetleniu próbki światłem lasera i odnosi je do wielkości cząstek*: chyba zbyt uproszczenie opisu zasady pomiaru w tej wyrafinowanej technice badawczej;

str. 75, tabela 6: nie jest podane źródło, z którego pochodzą cytowane wartości;

str. 109, tabela 29; str. 111, tabela 30; str. 115, tabela 32; str. 118, tabela 33: brakuje mi danych dla niemodyfikowanego kauczuku;

str. 119, ostatnie zdanie: *co prowadzi do pogorszenia parametrów wytrzymałościowych na skutek wcześniejszego pęknięcia próbki*; na skutek (?)

str. 122 i dalsze: w badaniach heterogeniczności sieci mierzy się ciepło topnienia zestalonego benzenu, a nie ciepło krzepnięcia –nie jest wszak próbka chłodzona, a ogrzewana;

str. 125, tabela 35 i podobne tabele na dalszych stronach; ani w części doświadczalnej, ani w omówieniu wyników Autorka nie opisuje procedury wyznaczania szybkości relaksacji naprężeń wulkanizatów; nie są zdefiniowane parametry $n_1 - n_3$;

str. 210, tabela 66: Autorka nie odnosi się do różnic w całkowitym ubytku masy próbki podczas degradacji; dlaczego dla kauczuków EPM ubytek masy nie przekracza 76% (str. 127, tabela 36), a dla wulkanizatów HNBR z dodatkiem substancji dyspergujących przekracza (za wyjątkiem jednej próbki) 91% (?)

Podsumowując uznaję, że przedstawiona do recenzji praca spełnia kryteria, jakich oczekuje się od tego typu opracowań. Autorka wykonała wielką pracę, zmierzającą do poszerzenia wiedzy na temat

możliwości otrzymywania elastomerów z funkcją pamięci kształtu. Poprzez zastosowanie kilkunastu modyfikatorów koagentów sieciowania, wykazała, że możliwe jest wprowadzenie do wulkanizatów prekursorów wiązań jonowych, które są przydatne, z punktu widzenia uzyskania pożądanej cechy, niezbędnej dla osiągnięcia pamięci kształtu. Wykorzystała przy tym szereg metod, typowych dla technologii elastomerów i z pewnością osiągnęła taki poziom biegłości w ich stosowaniu, jaki powinien charakteryzować badacza, podejmującego samodzielną pracę naukową.

Z tego też względu zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Krzywani-Kaliszewskiej i dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzeszów, 29 października 2014 r.

KIEROWNIK KATEDRY
Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego



Prof. dr hab. inż. Henryk Galina