

dr hab. inż. Piotr Czub, prof. PK
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Recenzja
pracy doktorskiej mgr inż. Marka Moczyńskiego
pt. „Wpływ struktury poliuretanu na właściwości kompozytów poliuretanowo-gumowych”

Podstawa opracowania recenzji:

Uchwała Rady Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej z dn. 18 października 2017 r. (pismo Dziekana Wydziału z dn. 18 października 2017 r.)

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Marka Moczyńskiego pt. „Wpływ struktury poliuretanu na właściwości kompozytów poliuretanowo-gumowych” została wykonana na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego, pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Wiesława W. Sułkowskiego, prof. UŚ. Oceny pracy dokonałem w roku 2013, rekomendując jej odesłanie Doktorantowi w celu poprawy i uzupełnienia, a następnie przedstawienia ponownie do oceny. Niniejsza recenzja jest oceną poprawionej wersji rozprawy doktorskiej, przedstawionej w roku bieżącym.

Praca obecnie liczy 148 stron (pierwotnie liczyła 140 stron), z czego część literaturowa, poprzedzona wykazem najważniejszych skrótów i 3-stronicowym wprowadzeniem, zajmuje 50 stron (poprzednio obejmowała 43 strony). Układ pracy jest poprawny i typowy. Zachowane zostały właściwe proporcje objętości części literaturowej i doświadczalnej. Praca zawiera 140 odnośników literaturowych (o 11 więcej niż pierwsza wersja).

Celem pracy było otrzymanie kompozytów gumowo-poliuretanowych na bazie miazgi i granulatu otrzymanego ze zużytych opon samochodowych, a następnie zbadanie ich wybranych właściwości fizyko-chemicznych i użytkowych oraz określenie zależności pomiędzy budową izocyjanianów zastosowanych do otrzymania spoiwa poliuretanowego, a strukturą i właściwościami kompozytów. Pomimo upływu kilku lat od przygotowania pracy, jej tematyka pozostaje wciąż aktualna i ważna, wiąże się bowiem z zagadnieniem zagospodarowania odpadów poużytkowych z tworzyw sztucznych. Jest to ciągle istotny problem, nie tylko ekologiczny, ale też gospodarczy i społeczny, a o aktualności tego zagadnienia, szczególnie w naszym kraju, świadczą dane na temat stopy odzysku odpadów z tworzyw sztucznych. Pod tym względem Polska wciąż znajduje się na dalekim miejscu w Europie.

Ocena części literaturowej

We wprowadzeniu do rozprawy Autor nakreślił problematykę odpadów z wyrobów gumowych, których znaczną część stanowią zużyte opony samochodowe. Zwrócił uwagę na zagrożenia wynikające ze składowania tego typu odpadów, które nie tylko powstają w ogromnych ilościach i zajmują dużą objętość, ale w dodatku charakteryzują się bardzo długim czasem degradacji oraz zdolnością do samozapłonu. Dalej nie zgadzam się jednak ze stwierdzeniem Autora (powtórzonym w obecnej wersji pracy), że większość odpadów gumowych jest składowana. Nie potwierdzają tego także dane przytoczone w części literaturowej, np. w odniesieniu do sytuacji w USA (str. 12 i 13, tab. 5; już w roku 2005 poziom ponownego zagospodarowania zużytych opon w tym kraju wynosił 82%). Wydaje się, że problem składowania

SEKRETARIAT WIITCH

Wpłynęło dnia... 2.10.18.....

L.Dz. ... 1/2018.....

(przynajmniej na większą skalę) zużytych opon w Polsce właściwie można uznać za rozwiązany. Już ustawa z dn. 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami i o opłacie produktowej nakładała na producentów obowiązek odzysku wyprodukowanych opon, a od roku 2007 wymagany poziom odzysku wynosi 75% masy nowych opon. Minimum 15% tej odzyskanej masy musi podlegać recyklingowi materiałowemu. Ustawa zobowiązuje także przedsiębiorców z branży motoryzacyjnej do składowania, a następnie przekazywania do odzysku zużytych opon. Poza tym, zgodnie art. 122 ustawy z dn. 14 grudnia 2012 r. o odpadach, przechowywanie na składowiskach śmieci opon i ich części (a więc i granulatu z opon) jest zabronione. Ważnym aspektem, na który bardzo słusznie zwrócił uwagę Autor, jest kwestia ekonomiczna, czyli mówiąc wprost – marnowanie cennego surowca, który odznacza się bardzo dużą wartością opałową, ale może przede wszystkim, nadaje się do wykorzystania na drodze recyklingu materiałowego. Po krótkiej charakterystyce wyrobów gumowych, Autor omówił znane metody zagospodarowania poużytkowych wyrobów z gumy, ze szczególnym naciskiem na zużyte opony. Wymienił przy tym procesy regeneracji opon i dewulkanizacji, możliwości wykorzystania zużytych opon w całości oraz procesy recyklingu chemicznego i energetycznego. Dalej Autor krótko omówił podstawowe metody rozdrabniania zużytych wyrobów gumowych, natomiast szczegółowo przedstawił możliwości wykorzystania otrzymanych granulatów gumowych. Zwrócił przy tym uwagę na wymagania stawiane granulatom (m.in. odnośnie stopnia rozdrobnienia, kształtu, czy wielkości powierzchni właściwej) pod kątem konkretnego ich wykorzystania. Kolejne fragmenty przeglądu literaturowego zawierają krótką charakterystykę: materiałów poliuretanowych (w tym najczęściej stosowanych do ich syntezy surowców) i kompozycji polimerowych. Ze względu na wyznaczony cel pracy, najważniejszymi fragmentami części literaturowej są rozdziały poświęcone omówieniu zagadnień otrzymywania kompozytów gumowo-poliuretanowych, ich właściwości oraz metod badania tych materiałów. Na licznych przykładach z literatury Autor szczegółowo przedstawił możliwości wykorzystania metod analizy termicznej oraz termomechanicznej do określenia składu materiałów gumowych, śledzenia procesów ich termicznej degradacji i wyznaczenia właściwości lepko-sprężystych. Szkoda jednak, a niestety, muszą to stwierdzić ponownie, że część literaturowa nie kończy się podsumowaniem, które szczegółowo nakreśliłoby potrzebę przeprowadzenia zaplanowanych badań w świetle przedstawionego stanu wiedzy naukowej i technicznej. Przegląd literaturowy w ocenianej pracy liczy o 11 pozycji więcej, niż w wersji pierwotnej. Niestety, tylko dwie nowe pozycje pochodzą z lat 2012 i 2014, natomiast większość cytowanych prac ukazała się do roku 2007. Jak już zaznaczyłem na wstępie, praca dotyczy wciąż aktualnego zagadnienia, więc trudno jest uwierzyć, że w ciągu ostatnich 10 lat nie ukazało się w tematyce recyklingu wyrobów gumowych więcej wartych przytoczenia publikacji.

Inne szczegółowe uwagi przedstawiam poniżej:

- skoro praca rozpoczyna się od wykazu najważniejszych skrótów, Autor nie powinien ich wyjaśniać kolejny raz (lub nawet wielokrotnie) w tekście, a tym bardziej umieszczać w tytułach rozdziałów pełnej nazwy i skrótu w nawiasie; poza tym w niektórych nazwach są błędy, np. błędna jest nazwa diizocyjaninotoluen w odniesieniu do skrótu TDI, a poprawna nazwa to 4,4'-diizocyjanian tolilenu; brakuje również konsekwencji w stosowaniu skrótów – w wykazie widnieje: DMA – dynamiczna analiza mechaniczna i DMTA – dynamiczna analiza termomechaniczna), w tytule na str. 57 jest DMTA, natomiast w podpisie do rys. 23, w tym samym rozdziale – DMA,
- str. 14, o co chodziło Autorowi w zdaniu: „*Pod zmniejszonym ciśnieniem można prowadzić pirolizę próżniową*”?

- str. 24, rys. 5: co to są „rodniki monomerów”?
- str. 26, biorąc pod uwagę tematykę pracy – szkoda, że Autor nie podał, jakie fragmenty struktury poliuretanu tworzą segmenty sztywne, a jakie – segmenty elastyczne,
- str. 31, w zdaniu: „Kompozycje poliuretanowo-gumowe początkowo były otrzymywane...” brakuje odnośnika literaturowego, bez którego nie wiadomo, o jaki okres chodzi Autorowi,
- str. 53, wiersze 5 i 4 od dołu, chyba chodzi raczej o wpływ budowy izocyjanianów na wyniki badań, a nie na analizę wyników badań.

Podsumowując ocenę części literaturowej muszę stwierdzić, że nie mam zastrzeżeń co do jej zawartości merytorycznej. Chciałbym również podkreślić, że Autor uwzględnił większość z moich uwag szczegółowych, zgłoszonych w recenzji pierwszej wersji pracy (m.in. uzupełnił brakujące dane liczbowe, zmienił sposób cytowania literatury na bardziej użyteczny dla czytelnika, skorygował znaczną część błędów w nazewnictwie chemicznym, a także poprawił jakość i opis przedstawianych wykresów).

Ocena części doświadczalnej

Część doświadczalna rozpoczyna się od charakterystyki surowców użytych do otrzymania spoiw poliuretanowych, podania składu przygotowanych kompozycji oraz wykazu zastosowanych metod badawczych. Bardzo istotnym mankamentem tej części pracy, w jej wersji pierwotnej, był brak charakterystyki zastosowanego w badaniach miazgi i granulatu gumowego, ale informacje te zostały przez Autora uzupełnione. Szkoda, że charakterystykę wybranych klejów poliuretanowych Autor oparł najprawdopodobniej tylko na danych otrzymanych od producenta i z treści pracy nie wynika, żeby samemu sprawdził chociażby zawartość wolnych grup izocyjanianowych. Natomiast w przypadku dwuskładnikowego kleju Chemolan M brakuje informacji o składzie zastosowanego utwardzacza aminowego (podana jest tylko nazwa handlowa). Powyższe uwagi odnośnie klejów zamieściłem w pierwszej recenzji i pozostają one, niestety, aktualne. Mam jednak świadomość, że w tym przypadku, po kilku latach od zakończenia badań, Autor nie miał już możliwości uzupełnienia brakujących danych oraz wykonania dodatkowych analiz wskazanych materiałów. Za to dodał wyjaśnienia odnośnie wykorzystania w badaniach dwóch klejów (Monothane A50 i A60) o nieznanym składzie, co budziło pewne wątpliwości skoro celem pracy było określenie zależności pomiędzy budową izocyjanianów w spoiwie poliuretanowym, a strukturą oraz właściwościami kompozytów. Autor podał informację o zastrzeżeniu przez producenta składu tych klejów oraz użyciu ich w tej sytuacji jedynie do badań wstępnych. Szkoda jednak, że Autor i tym razem nie wyjaśnił, czym się kierował przy wyborze spoiw poliuretanowych. Warto podkreślić, że uzupełnione zostały bardzo ważne informacje na temat warunków (temperatura, ciśnienie i czas) oraz procedury przygotowania kompozytów, a także sposobu wykonywania oznaczeń wybranych właściwości. Brak tych informacji uważałem za bardzo ważny mankament pierwszej wersji ocenianej rozprawy doktorskiej.

Omówienie wyników zaczyna się od przedstawienia wybranych właściwości kompozytów otrzymanych z użyciem jednoskładnikowych klejów poliuretanowych. Dodatkowego komentarza wymaga rozdział 2.1., w którym Autor powołuje się na wyniki wcześniejszych badań, przedstawione w opublikowanych pracach. Należałoby doprecyzować, czy cały ten rozdział stanowi omówienie tylko wyników wcześniejszych badań, czy też i badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej (np. nie wiadomo jak w tym kontekście traktować zamiesz-

czony w tym rozdziale rys. 26 – 28)? Poza tym, chciałbym, żeby Doktorant wytłumaczył, jak rozumie pojęcie homogeniczności w odniesieniu do badanych kompozytów.

Kolejne rozdziały zawierają przedstawienie i omówienie wyników badań twardości, elastyczności, ścieralności i temperatury zeszklenia (wyznaczonej metodą DSC). Aby sens przeprowadzonych badań był bardziej zrozumiały, omówienie uzyskanych wyników można byłoby poprzedzić wprowadzeniem z uzasadnieniem wyboru metod badawczych oraz przedstawieniem konkretnych celów poszczególnych etapów zaplanowanych prac na tle znanego stanu wiedzy o badanych materiałach. Szkoda, że w pracy zabrakło zarówno podsumowania części literaturowej, jak i wprowadzenia do części badawczej. Dlatego też nie wiadomo, czym kierował się Autor wybierając do przebadania akurat takie, a nie inne, właściwości mechaniczne, pomijając przy tym chociażby wytrzymałość na rozciąganie. Niestety, tej uwagi z mojej pierwszej recenzji Autor nie uwzględnił.

W następnym rozdziale Autor przedstawił wyniki badań stabilności termicznej i procesu degradacji termicznej przygotowanych kompozytów. Na podstawie informacji o przebiegu degradacji termicznej można wysnuć wnioski na temat składu kompozytów, a zwłaszcza gumy, z której otrzymano granulaty. Dane z pomiarów metodą termogravimetryczną zostały również wykorzystane do wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu degradacji, przy założeniu, że reakcje rozkładu są reakcjami pierwszego rzędu. Sposób wyznaczenia parametrów kinetycznych został szczegółowo objaśniony na przykładzie kompozycji z miazem gumowym (tab. 32 i rys. 38). Autor nie podał jednak informacji, o którą konkretnie kompozycję chodzi, ani nie wyjaśnił, dlaczego obliczenia wykonano na podstawie danych w zakresie temperaturowym 337 – 451°C (poza informacją, że analizę przeprowadzono dla „piku niskotemperaturowego”). Pomocne byłoby przedstawienie wyników analizy TG/DTG dla tej kompozycji (prawdopodobnie jest to któryś z rys. 34 – 36). W dalszej części pracy, Autor prezentuje kolejne wyniki badań kinetyki procesu degradacji, zakładając inną rzędowość reakcji oraz rozpatrując reakcje pierwotne i wtórne. Na podstawie obserwowanych różnic pomiędzy wartościami pozornej energii aktywacji, wyznaczonymi dla kompozycji i obliczonymi teoretycznie, Autor wysnuwa wniosek (nie wyjaśniając jednak dlaczego), że podczas otrzymywania kompozytów dochodziło do reakcji pomiędzy poliuretanem stanowiącym spoiwo i gumą. Proszę zatem o wyjaśnienie tej kwestii. Ten fragment badań przeprowadzonych przez Doktoranta uważam za interesujący pod względem poznawczym. Chociaż zapewne trudno mówić o wartości aplikacyjnej uzyskanych wyników, ponieważ badane kompozyty raczej nie będą użytkowane w tak wysokich temperaturach, aby zachodziła ich degradacja termiczna.

Ostatni fragment części doświadczalnej poświęcony jest badaniom kompozytów metodami dynamicznej analizy termomechanicznej. Autor wyznaczył temperatury zeszklenia dla badanych kompozycji i prześledził zachodzące w nich procesy relaksacyjne. Również na podstawie przesunięcia wartości temperatur zeszklenia dla poszczególnych składników kompozytów, Autor wysnuł wniosek na temat możliwości przebiegu reakcji pomiędzy wolnymi grupami izocyjanianowymi w poliuretanie, a grupami siarczkowymi w gumie. Ten fragment badań także uważam za interesujący, wartościowy pod względem naukowym oraz przynajmniej częściowo przydatny pod kątem praktycznego zastosowania kompozytów gumowo-poliuretanowych.

Uwagi szczegółowe odnośnie części doświadczalnej przedstawiam poniżej:

- str. 67, p. 1.3.2.3. „Termiczna dynamiczna analiza mechaniczna” (powinno być: dynamiczna analiza termomechaniczna): niestety, dalej brakuje danych o wielkości próbek do badań (natomiast uzupełniono informacje o sposobie ich przygotowania),

- str. 99, pierwszy akapit od dołu (i w dalszej części pracy również): stwierdzenie o obliczeniu parametrów kinetycznych miału oraz granulatu gumowego, itd., jest nieprawidłowe, obliczono parametry kinetyczne dla reakcji degradacji miału oraz granulatu, itd.,
- str. 112, wiersz 4 od dołu: jak założony rząd reakcji degradacji może mieć wpływ na strukturę supermolekularną poliuretanu?

W recenzji pierwszej wersji pracy zwracałem uwagę na nieodciągnięcia w zakresie dyskusji uzyskanych wyników. Doktorant uzupełnił tą część pracy, jednak wciąż brakuje przede wszystkim całościowej analizy tych wyników, ze szczególnym uwzględnieniem zależności pomiędzy budową surowców zastosowanych do otrzymania spoiwa poliuretanowego (nie tylko izocyjanianów), a właściwościami kompozytów. Każdy podrozdział z fragmentem badań kończy się wprowadzającymi wnioskami, ale brakuje jednak zbiorczej analizy wyników otrzymanych w wyniku badań prowadzonych przy użyciu różnych metod. Badania powinny też zostać zakończone konkluzją odnośnie trwałości przygotowanych materiałów, ze wskazaniem nie tylko, który klej, ale i jaki sposób przygotowania kompozytów zapewniły im największą trwałość. Jednak w pierwszej kolejności Autor powinien zdefiniować, o jaką trwałość chodzi: mechaniczną, czy rozumianą jako stabilność termiczna; tym bardziej, że we wnioskach zamiennie używa terminu trwałość i stabilność. Wniosek odnośnie kompozycji o największej trwałości znalazłem dopiero w streszczeniu. Prosiłbym o wyjaśnienie kwestii trwałości przebadanych kompozytów, jak również wskazania ich potencjalnego zastosowania.

Podsumowując, pomimo różnych uwag, zaprezentowanych powyżej, pozytywnie oceniam część doświadczalną.

Podsumowanie

Stwierdzam, że Pan mgr inż. Marek Moczyński przeprowadził badania wybranych właściwości kompozytów gumowo-poliuretanowych, a na podstawie uzyskanych wyników podjął próbę określenia zależności pomiędzy budową surowców, użytych do otrzymania spoiwa poliuretanowego, a właściwościami kompozytów. Praca zawiera pewne elementy nowości naukowej, a część z uzyskanych w toku badań wyników może mieć potencjalne znaczenie aplikacyjne, o czym świadczy m.in. załączony do pracy list intencyjny firmy SEMEAG sp. z o.o. sp.k. o chęci współpracy z Autorem rozprawy i gotowości wdrożenia wyników przeprowadzonych badań do bieżącej działalności gospodarczej. Oceniana rozprawa została przygotowana bardziej starannie, pod względem redakcyjnym i edytorskim, niż jej pierwotna wersja. Przede wszystkim jednak uzupełniono w niej szereg bardzo istotnych informacji odnośnie przeprowadzonych badań. Pozostały pewne niedociągnięcia, na które zwróciłem uwagę powyżej, ale w obecnej postaci oceniana rozprawa nie odbiega w znaczący sposób od innych prac doktorskich, z jakimi miałem okazję się zapoznać w różnych sytuacjach. Należy przy tym podkreślić, że przynajmniej część uzyskanych wyników została już opublikowana w 4 artykułach, których Doktorant jest współautorem, i które ukazały się w cenionych czasopiśmie z listy Journal Citation Reports: *Journal of Applied Polymer Science* (IF₂₀₁₆ = 1,860) oraz *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (IF₂₀₁₆ = 1,953).

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule nau-

kowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dn. 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 596, wraz z późniejszymi zmianami). Dlatego też składam wniosek do Rady Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Marka Moczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, dn. 20.12.2017

