RDJMa. RMT. 512-22-2023

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
Wydział Chemii
Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii

dr hab. Ewa Olewnik-Kruszkowska, prof. UMK
olewnik@umk.pl

Toruń, 17 kwietnia 2024r

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marcina Marczaka zatytułowanej „Optymalizacja własności eksploatacyjnych kompozytów na bazie terpolimeru EPDM napełnianych biokomponentami oraz funkcjonalizowanych nanostrukturalnymi dodatkami mineralnymi"

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Marczaka została przygotowana na Wydziale Mechanicznym Technologicznym, Politechniki Śląskiej. Opiekę nad realizacją badań sprawował promotor dr hab. inż. Grzegorz Matula, prof. PŚ oraz promotor pomocniczy dr inż. Piotr Sakiewicz.

Wybór tematyki pracy:

Już w treści wprowadzenia do rozprawy zobrazowano wielkość produkcji i konsumpcji kauczuku zarówno naturalnego jak i syntetycznego. Przedstawione informacje wskazują, że ilości te nieprzerwanie rosną, a kraje Unii Europejskiej mają w tym znaczący udział, głównie w wyniku zużycie opon. Proces zużycia pociąga za sobą wzrost ilości odpadów poużytkowych. Powstające odpady kauczukowe zmuszają wiodące gospodarki świata do podjęcia skutecznych kroków w kierunku poszukiwania procesów o obiegu zamkniętym. Wiąże się to z formowaniem materiałów biodegradowalnych lub takich, które dają możliwość ponownego wykorzystania w całości lub fragmentarycznie. Z tego względu analiza wpływu wyselekcjonowanych napełniaczy, zarówno pochodzenia naturalnego jak i pochodzących z recyklingu lub procesów spalania, na właściwości materiałów na bazie terpolimeru EPDM dotyka bardzo aktualnego obszaru badań, wpisującego się w koncepcję Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.

Cel rozprawy: Cel naukowy rozprawy skupił się na opracowaniu nowych materiałów kompozytowych gdzie osnowę stanowił EPDM, a wypełniacze to składniki pochodzenia roślinnego, nanostrukturalne dodatki mineralne oraz pozostałości po spaleniu nawierzchni sportowych lub biomasy leśnej. Wybrane i badane dodatki miały stanowić zamiennik dla obecnie stosowanego w dużych ilościach węglanu wapnia. Co istotne, wskazane dodatki

Biuro Dziekana
wpłynęło dnia 23.04.2024
RDJMa/RMT/361/512/2024
r. ..... zał. .....

miały nie tylko wpływać na poprawę właściwości nowootrzymanych kompozytów, ale również umożliwiać ponowne wykorzystanie nowoopracowanych materiałów po czasie ich eksploatacji jako surowców wtórnych. Należy podkreślić, iż nacisk położono na poprawę właściwości eksploatacyjnych otrzymywanych materiałów oraz dostosowanie do wymagań proekologicznych i planowanie cyklu ich życia wg zasad 3R (Reduce, Reuse, Recycle). Mając na uwadze, że rozprawa doktorska została przygotowana w ramach programu doktorat wdrożeniowy szczególnie ważne było opracowanie nowych materiałów nie tylko w skali laboratoryjnej, ale również sprawdzenie ich funkcjonowania w skali przemysłowej.

Ocena merytoryczna rozprawy: Rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Marczaka została przedstawiona na 252 stronach co wskazuje, iż stanowi ona bardzo obszerne opracowanie. Została podzielona na rozdziały z uwzględnieniem wprowadzenia do omawianej tematyki, przeglądu piśmiennictwa, celu rozprawy oraz omówienia wykorzystanych surowców, procesów wytwarzania kompozytów, przeprowadzenia analiz oraz omówienie wyników badań. W pracy zamieszczono również podsumowanie i wnioski oraz bibliografię, spis rysunków i tablic, a także streszczenia w języku polskim i angielskim.

W części teoretycznej Doktorant wprowadza nas do zagadnienia recyklingu ze szczególnym uwzględnieniem możliwości i sposobów recyklingu opon, jako źródła materiałów gumowych lub wykorzystania w cementowniach jako materiału opałowego. Innym prezentowanym w tej części pracy rozwiązaniem problemu omawianych odpadów jest zastosowanie gumowych materiałów recyklingowych jako napełniaczy dla poliuretanów czy dodatków do pianobetonu. W kolejnych punktach Doktorant przedstawił podział materiałów polimerowych, a następnie uwzględnił składniki, jakie wchodzą w skład mieszanki gumowej. Swój opis poprowadził od prezentacji lateksu poprzez produkcję kauczuku syntetycznego i jego rodzaje, skład mieszanek kauczukowych i opis poszczególnych składników takich jak plastyfikatory, oraz popularne napełniacze. W części teoretycznej opisano także, bardzo istotne z punktu widzenia otrzymywania gumy, czynnik sieciujące. Nie ominięto również koagentów, które istotnie wpływają na wydajność sieciowania, a także przyspieszaczy wulkanizacji, antyutleniaczy i antyozonantów. Mając na uwadze, że praca poświęcona jest materiałom kompozytowym, nie mogło zabraknąć omówienia również tego zagadnienia w części literaturowej rozprawy. Nie mogę jednak w tym miejscu zgodzić się ze stwierdzeniem, iż *„Główną zaletą materiałów kompozytowych są bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe i ich niska masa"* (str. 37) bowiem nie wszystkie dodatki prowadzą do obniżenie masy finalnego kompozytu.

Ostatni, rozbudowany fragment tej części pracy stanowią wypełniacze, wraz z opisem możliwości ich zastosowania głównie w materiałach gumowych.

Część doświadczalną Doktorant rozpoczął od charakterystyki wykorzystanych w pracy surowców takich jak surowce bazowe do wytworzenia mieszanki gumowej, haloizyt surowy i kalcynowany, włókna z konopi indyjskich, uboczny produkt spalania biomasy leśnej i poużytkowej nawierzchni sportowej, a także dodatki przeciwdrobnoustrojowe w postaci imbiru, kurkumy, chrzanu oraz ditlenku tytanu. Charakterystyka ta była konieczna dla przybliżenia możliwych konsekwencji dodania wspomnianych komponentów.

Znaczącą część pracy stanowi opis przygotowywania materiałów na bazie wcześniej wymienionych dodatków oraz opis przeprowadzonych badań wytworzonych kompozytów polimerowych EPDM. Ilość otrzymanych materiałów jak również wykorzystanych technik w ramach realizacji doktoratu jest imponująca. Należy podkreślić, że prześledzeniu poszczególnych analiz pomocny jest schemat przeprowadzonych badań dla wytworzonych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych kompozytów.

Analizę właściwości otrzymanych materiałów Pan mgr inż. Marczak rozpoczął od oceny wizualnej i analizy kolorymetrycznej otrzymanych kompozytów. Nie jest to może najważniejsza cecha brana pod uwagę podczas wyboru materiału, za to w szybki i tani sposób pozwala wstępnie ocenić możliwe wady w postaci smug, większych pęknięć lub słabej dyspersji napełniaczy w osnowie polimerowej.

Kolejnym parametrem wziętym pod uwagę była zmiana właściwości reologicznych mieszanek gumowych w wyniku wprowadzenia napełniaczy i bio-dodatków. Pozwoliło to ustalić kinetykę sieciowania badanych materiałów i wytypować wstępnie najbardziej obiecujące układy. Ponadto ustalono, że wielkość skali produkcji i związanego z tym innego oprzyrządowania ma istotny wpływ na właściwości reologiczne badanych układów. Mając na uwadze, że Doktorant podejmuje się nie tylko ustalenia, który układ badawczy jest w stanie spełnić wymagania rynkowe należałoby się pokusić o wyjaśnienie przyczyn zachodzących zmian pod wpływem wprowadzanych napełniaczy, a zwłaszcza o odpowiedź na pytanie dlaczego próbki z chrzanem mają tak znacząco krótszy czas wulkanizacji t90 w porównaniu do innych dodatków przeciwbakteryjnych.

W kolejnym rozdziale rozprawy Doktorant ocenił wpływ poszczególnych napełniaczy na lepkość kinematyczną wytworzonych kompozytów. W tej części pracy zostały wyjaśnione przyczyny wzrostu lepkości kinematycznej materiałów zawierających zarówno haloizyt surowy jak i kalcynowany. Na szczególną uwagę zasługuje analiza wpływu wielkości frakcji na zmianę lepkości poszczególnych układów oraz dyskusja wyników dotycząca materiałów

otrzymywanych zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. To dowodzi, że takie badania są konieczne przy projektowaniu nowych materiałów. Jednakże w tej części pracy trudno ustalić, dlaczego przedstawione w tabelach wartości parametrów reologicznych próbki M00 posiadają różne wartości. Podobnie, w przypadku lepkości kinematycznej próbki M00 analizowane parametry na różnych rysunkach posiadają różne wartości – na rysunkach od 5.18 do 5.24 i rysunku 5.26 wartość 43 MU, na rysunku 5.25 wartość 39, a na rysunku 5.27 wartość 49. Która zatem wartość lepkości jest właściwa? Czy poszczególne parametry na rysunkach i w tabelach dla próbki odniesienia nie powinny posiadać tych samych wartości? Ponadto pojawia się pytanie: dlaczego większy dodatek ditlenku tytanu powoduje obniżenie wartości lepkości kinematycznej?

Kolejnym istotnym badaniem jest analiza twardości otrzymanych kompozytów, która znacząco wzrasta dopiero po wprowadzeniu napełniaczy haloizytowych w dużych ilościach. Dodanie pozostałych napełniaczy również nie pozostaje bez wpływu na twardość otrzymanych układów. W tym miejscu również oczekuję wyjaśnienia dlaczego twardość próbki M00 w zależności od przedstawionych układów mieści się w zakresie od 55-56 do 62-62.2 co stanowi istotną różnice wartości. Ponadto obserwuje się, iż dla próbek poddanych starzeniu twardość wzrasta po zadanym czasie degradacji (rysunek 5.42). Konieczne zatem jest w tym punkcie wskazanie przyczyny takiego stanu rzeczy. Podobnie jak twardość tak również ścieralność materiałów gumowych to istotny parametr użytkowy, który został zbadany dla wybranych materiałów i stanowi ważny punkt badań zwłaszcza, że mamy do czynienia z rozprawą o charakterze aplikacyjnym. W pracy analizowano również wpływ napełniaczy krzemianowych, na zmianę wytrzymałości przy zerwaniu oraz wydłużenia przy zerwaniu. Ustalono, że niewielkie ilości haloizytu w zależności od wielkości cząstek powoduje wzrost wytrzymałości oraz elastyczności badanych kompozytów. Natomiast wprowadzenie do układów włókien konopnych powoduje znaczący spadek wytrzymałości na rozciąganie ale jednocześnie poprawia wydłużenie przy zerwaniu. Układy zawierające produkty spalania biomasy leśnej również nie poprawiają wytrzymałości na zerwanie, jednakże, poza pewnymi wyjątkami, powodują wzrost wydłużenia przy zerwaniu zarówno w przypadku próbek formowanych laboratoryjnie jak i tych otrzymywanych w skali przemysłowej. Analizowano również zmiany właściwości mechanicznych kompozytów po procesie starzenia termicznego, zawierających produkt spalania biomasy leśnej oraz dodatki przeciwdrobnoustrojowe. Tutaj również wyjątkowe okazały się próbki zawierające chrzan, bowiem tylko dla tych materiałów zaobserwowano wzrost wartości wytrzymałości na zerwanie. W pracy zwrócono uwagę, że przyczyną takiego zachowania powyższych

materiałów może być niedowulkanizowanie mieszanki z dodatkiem przed starzeniem i jej dosieciowanie podczas procesu starzenia. Natomiast zaobserwowano brak wyraźnej zależności w przypadku zmiany wytrzymałości na rozciąganie po starzeniu materiałów zawierających produkty spalania nawierzchni sportowych co może świadczyć o zróżnicowanej dyspersji napełniacza w osnowie.

Doktorant poza oceną właściwości mechanicznych kompozytów wyjściowych i po degradacji termicznej przeprowadził badania trwałości kompozytów z dodatkiem materiału organicznego w warunkach środowiskowych. W tej części pracy Pan mgr inż. Marczak błędnie wskazuje, że *„Jedynie próbka po teście degradacji w wodzie miała twardość zbliżoną do twardości próbki wyjściowej"* (str. 147) podczas gdy zbliżone wartości do próbki wyjściowej otrzymano dla materiału degradowanego w kompoście. Przedstawione wyniki nie pokazują również prostej zależności między twardością a współczynnikiem tarcia po procesach degradacji. Interesującym jest, że materiał przechowywany w kompoście charakteryzujący się twardością porównywalną do wartości materiału wyjściowego, osiąga największe wartości współczynnika tarcia. Pomocne w porównaniu właściwości materiałów degradowanych w różnych warunkach jest zestawienie wyników w tablicy 5.21. Pozwala ono stwierdzić, że materiał poddany degradacji w glebie cechuje się najkorzystniejszymi właściwościami z pośród materiałów poddanych rozkładowi w różnych warunkach otoczenia.

Imponujący zakres badań został poszerzony o analizy mikrobiologiczne dla materiału z dodatkiem konopi indyjskich przed i po degradacji w kompoście, a także analizę chromatograficzną. Szkoda, że podobnych badań nie przeprowadzono dla materiałów zawierających związki przeciwdrobnoustrojowe.

Z punktu widzenia praktycznego, a co za tym idzie wdrożeniowego znaczące są przeprowadzone badania wpływu kompresji wytworzonych kompozytów na właściwości użytkowe nawierzchni rekreacyjno-sportowych.

Analizowano również strukturę i morfologię otrzymanych materiałów. Nietypowo przedstawiono wyniki analiz SEM i FTIR niemal na końcu rozprawy. Zazwyczaj zamieszcza się je na początku pracy, bowiem to właśnie te właściwości decydują o pozostałych parametrach formowanych kompozytów. Istotnymi analizami, o które pokusił się Doktorant są badanie właściwości termicznych z wykorzystaniem technik termograwimetrycznej DSC. Analiza termograwimetryczna dostarcza interesujących danych na temat stabilności termicznej materiałów jak również możliwych produktów rozkładu otrzymanych kompozytów. Przypuszczam, że przez pomyłkę Doktorant podpisał rysunek 5.124 *„widma"*

bowiem kolejne rysunki przedstawiające wyniki analizy TG i DTG posiadają już prawidłową nazwę „*termogramy*".

Bardzo wartościowy fragment rozprawy stanowi rozdział zatytułowany *Podsumowanie*. W tej części pracy otrzymane wyniki zostały wyjaśnione i poddane krytycznej ocenie. Ponadto udowodniono, że przeprowadzone analizy dostarczyły cennych wskazówek dotyczących wyboru napełniacza i pozwoliły wytyczyć dalszą drogę rozwoju zmierzającą do otrzymania nowych kompozytów gumowych.

Uwagi merytoryczne i edytorskie do rozprawy: Po zapoznaniu się z rozprawą chciałabym przekazać następujące komentarze i wątpliwości, które również mogą być przedyskutowane lub wyjaśnione podczas obrony rozprawy doktorskiej:

1. Co Autor miał na myśli pisząc następujące sformułowania:

- *Ekologiczna toksyczność ZnO*, (str. 33)
- „*Wpływ zawartości nadtlenku nie miał istotnego wpływu na wytrzymałość na rozciąganie.*" (str. 34)
- „*Przy wysokim napełnieniu, osnowa polimerowa nie jest w stanie zwilżyć wszystkich cząstek napełniacza.*" (str. 105).
- „*Przesunięcia fazowe*" (str. 215)
- „*Prostopadłym drganiom rozciągającym Si–O–Si*" (str. 183)
- „*Przesunięcia fazowe świadczą o zachodzącej w materiałach reorganizacji*" (str. 215)
- *Pojawia się niewielki pik, który można przypisać absorpcji ketonów przy liczbie falowej 1795 cm^{-1}.*"
- „*drgania rozciągające o charakterze alkenów*" (str. 190)
- „*W tym przypadku wzrasta średni kąt wiązania Si–O–Si związany z zaburzeniem układu mineralnego*"
- „*Rysunek 5.124 przedstawia profile analizy TGA*" (str. 195)

2. Ponadto co autor miał na myśli pisząc o „*kompozytach hybrydowych*" w przypadku materiałów zawierających haloizyt?

3. w rozprawie wspomniano o Efekcie Payne'a (str. 28) proszę wyjaśnić na czym ten efekt polega.

4. Proszę omówić parametr ΔE – jak się go liczy, na czym opierano się ustalając granice na po poziomie 2 przy ocenie różnicy kolorów pomiędzy badaną próbką a wzorcem?

5. Proszę wskazać powód dla którego analizowano zmianę barwy otrzymanych kompozytów.

6. Czy można pokusić się o wyjaśnienia dlaczego próbki z chrzanem mają tak znacząco krótsze czas wulkanizacji t90 w porównaniu do innych dodatków przeciwbakteryjnych?

7. Na wykresach brakuje jakiejkolwiek analizy statystycznej, chociażby słupków błędów. Czy zatem badania wykonano jednokrotnie czy były one powtarzane dla poszczególnych materiałów?

8. Podpis rysunku 5.134. wskazuje na obecność dwóch krzywych DSC podczas gdy widoczna jest tyko jedna.

9. Proszę wymienić jakie przejścia fazowe obserwowane są podczas ogrzewania próbki M00.

10. Rysunek 5.137. – proszę wskazać która krzywa odpowiada granulatowi w postaci sypkiej a która mieszance przed wulkanizacją

11. Proszę zaznaczyć na rysunku 5.139 temperatury zeszklenia dodatków przeciwdrobnoustrojowych: kurkumy, imbiru i chrzanu

Inne nieprecyzyjne sformułowania lub nieścisłości, które nie wymagają komentarza ze strony Doktoranta:

– opisy części rysunków przygotowano w języku angielskim, a powinny być jednolicie przygotowane w języku polskim,

- w analizie FTIR mówimy o pasmach nie o pikach,
- w kilku miejscach błędne nazwy np.: tlenek tytanu, dwutlenek węgla
- wypełniacza organicznego w postaci HK. (str. 101)
- grupa $C0_3^{2-}$ zamiast CO_3^{2-}.

Spis literatury nie został wykonany jednolicie, co utrudnia analizę poszczególnych materiałów źródłowych.

Podsumowanie i wnioski końcowe:

Podsumowując, pan mgr inż. Marcin Marczak podjął się realizacji trudnego zagadnienia, polegającego na modyfikacji terpolimeru EPDM za pomocą biokomponentów oraz funkcjonalizowanych nanostrukturalnych dodatków mineralnych w celu wyeliminowania stosowania węglanu wapnia. Doktorant wytypował grupę napełniaczy, które wprowadzone w różnym rozdrobnieniu oraz ilości do osnowy polimerowej pozwoliły na otrzymanie ogromnej liczby materiału badawczego. Ponadto przebadał otrzymane kompozyty pod kątem właściwości istotnych dla tego typu materiałów, wykorzystując do tego celu imponującą ilość metod badawczych co dowodzi, że Doktorant bardzo dobrze opanowała procedury eksperymentalne. Ilość przedstawionych wyników jest bardzo obszerna, a ich podsumowanie dojrzałe. W związku z tym potwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Marczaka

„Optymalizacja własności eksploatacyjnych kompozytów na bazie terpolimeru EPDM napełnianych biokomponentami oraz funkcjonalizowanych nanostrukturalnymi dodatkami mineralnymi" spełnia wymagania ustawy "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" i wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. E. Olewnik-Kruszkowska

/podpis odręczny/

*wyłączenie jawności w zakresie danych osobowych oraz ochrony prywatności osoby fizycznej na podstawie art. 5 ust. 2 ustawy z dnia 6 września 2001 r. o dostępie do informacji publicznej (tj. Dz.U. z 2016 r., poz. 1764)