



Dr hab. Beata Podkościelna prof. UMCS
Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych
Katedra Chemii Polimerów
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin
tel: +48 81 524 22 51 w. 131
e-mail: beata.podkoscielna@mail.umcs.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Andrzeja Syrka

pt.

„Właściwości termiczne oraz zagrożenie pożarowe kompozytów elastomerowych, w tym kompozytów ceramizujących”

Podstawa: uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach oraz pismo Przewodniczącej Rady Naukowej Instytutu Chemii dr hab. prof. UJK Sabiny Dołęgowskiej z dnia 3 lutego 2023 r.

Podstawa prawna: art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Syrka wykonana została w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach pod opieką naukową dr hab. inż. prof. UJK Przemysława Rybińskiego. Zasadniczym celem naukowym recenzowanej dysertacji było opracowanie nowych układów redukujących palność materiałów polimerowych. W ramach realizacji swojej pracy Autor wyznaczył kilka szczegółowych celów badawczych, do których możemy zaliczyć:

- badania dotyczące zastosowania materiałów lignocelulozowych w charakterze napelnaczy mieszanek elastomerowych oraz ocenę ich palności,
- opracowanie kompozytów polimerowych o zredukowanej palności w oparciu o poliedryczne oligomeryczne silseskwiksany,
- otrzymanie i badania kompozytów ceramizujących, w oparciu o polimery organiczne oraz innowacyjny napelniacz cenoferyczno-metaliczny.





- otrzymanie mieszanek elastomerowych na bazie kauczuku silikonowego oraz napełniaczy bazaltowych,
- otrzymanie odpornych na ogień materiałów kompozytowych z dodatkiem napełniaczy i nanonapełniaczy węglowych oraz bazaltowych.

W mojej opinii, tematyka rozprawy doktorskiej przedstawionej przez mgr inż. Bartłomieja A. Syrka jest jak najbardziej aktualna z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia. Tworzywa sztuczne otrzymane na bazie tradycyjnych polimerów pomimo wielu niezaprzeczalnych zalet posiadają także wady, do których niewątpliwie możemy zaliczyć niską odporność na promieniowanie UV oraz palność. Wszechobecność tworzyw sztucznych w bezpośrednim otoczeniu człowieka oraz duża elastyczność w możliwościach ich stosowania w bardzo wielu aplikacjach, narzuca konieczność ich uniepalniania.

Stosowane do tej pory dodatki obniżające palność na bazie chlorowych pochodnych, wraz z głównym polimerem o małej palności czyli poli(chlorkiem winylu), są wypierane przez inne, nowocześniejsze i bezpieczniejsze materiały. Trend ten jest związany z dużą toksycznością dymów wydzielających się podczas palenia chlorowych pochodnych. Dodatki na bazie związków fosforu, silanów czy modyfikowanych naturalnych uniepalniaczy zyskują w tym kontekście na popularności.

Dlatego też uważam, iż poszukiwania nowych układów uniepalniających tworzywa sztuczne czy kompozyty, mieści się w aktualnym nurcie badań naukowych i w pełni uzasadnia celowość badań zaproponowanych przez Doktoranta w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji.

Ocena układu rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Bartłomieja Syrka została napisana w języku polskim i przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru ośmiu artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z bazy JCR. Praca składa się z IX części, oraz aneksu w którym zostały przedstawione kopie prac na których oparta jest dysertacja. Praca liczy 202 strony, z czego zdecydowana większość to kopie załączonych manuskryptów (152 strony). W Części I przedstawiona jest lista publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej. Część druga to *Cel i zakres pracy*. W części trzeciej zatytułowanej *Aktualny stan wiedzy. Przegląd literaturowy*, liczącej 17 stron, zawarte są informacje związane tematycznie z



rozprawą doktorską m.in. spalanie materiałów polimerowych, ich rozkład termiczny, mechanizm palenia czy toksyczność gazów. Kolejny podrozdział opisuje środki zmniejszające palność materiałów polimerowych, m.in. środki na bazie pochodnych mineralnych, halogenowych, fosforowych, azotowych i nanonapełniaczy. Rozdział 4 to opis badań zawartych w pracach na których oparta jest dysertacja (12 stron).

Rozdział 5 to *Podsumowanie* (2 strony), oraz *Literatura* licząca 78 pozycji. Następnie, umieszczone jest Streszczenie w j. polskim (Rozdział 7) oraz w j. angielskim (Rozdział 8). Ostatni Rozdział 9 to omówienie pozostałych osiągnięć naukowych Doktoranta.

To co nasuwa mi się po przeczytaniu pracy w kontekście oceny jej układu to czuję pewien niedosyt odnośnie jej strony graficznej. W pracy przedstawione są tylko trzy rysunki i 5 wzorów, graficzna forma prezentacji np. sposobu tworzenia się materiałów ceramizujących czy mechanizmu rozkładu termicznego byłaby interesującym uzupełnieniem pracy i ułatwiła jej lekturę.

Niemniej jednak chcę podkreślić, że układ pracy jest poprawny i zawiera wszystkie niezbędne elementy.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Syrka została przedłożona jako opracowanie zawierające 8 opublikowanych artykułów naukowych w dobrych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu (IF). Artykuły ukazały się w latach 2018-2021 w następujących czasopismach: Journal of Polymers and the Environmental (IF=3,667 MNiSW=70); Materials (IF=3,623 MNiSW=140) (cztery publikacje); Journal of Composite Materials, (IF=3,623 MNiSW=140); Coatings (IF=2,881 MNiSW=100); oraz Polymer Testing (IF=4,282 MNiSW=100).

Sumaryczny IF prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wynosi: 28,945. Łączna liczba punktów MNiSW prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wynosi: 970.

Jest to bardzo wysoki wynik zarówno w przypadku *Impact factor* jak i punktów MEiN, znacznie wykraczający poza przyjęte zwyczajowo wartości.

W siedmiu artykułach autorem korespondencyjnym jest promotor pracy doktorskiej prof. UJK dr hab. inż. Przemysław Rybiński, w jednej pracy jest inny współautor. Wszystkie prace są pracami wieloautorskimi mają od 4 do 7 autorów. Analizując udział Doktoranta w tworzeniu prac to deklaruje on, że polegał na współredagowaniu manuskryptów,



zaplanowaniu i przeprowadzeniu modyfikacji, badań stabilności termicznej oraz palności otrzymanych materiałów. Doktorant deklaruje swój wkład w powstanie prac w granicach od 15 do 70 %. Wkład procentowy wszystkich współautorów został potwierdzony podpisanymi oświadczeniami. Załączone prace są tematycznie spójne z problematyką zawartą w przedłożonej do recenzji dysertacji. Do najważniejszych prac w których wiodący jest udział Doktoranta można zaliczyć prace nr. 1, 2 i 3 gdzie udział wynosi 50-70 %.

W publikacji nr. 1 (Rybiński P., Syrek B., Masłowski M., Miedzianowska J., Strzelec K., Żukowski W., Bradło D. Influence of lignocellulose fillers on properties natural rubber composites. *Journal of Polymers and the Environmental* 2018, 26(6), 2489-2501.) przedstawiona jest modyfikacja napelnacza lignocelulozowego, w postaci słomy pszenicznej oraz użycie go w charakterze uniepalniacza kompozytów na bazie kauczuku naturalnego. Naturalną słomę poddano alkalizacji za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu, a następnie uzyskana alkaliceluloza była poddana działaniu wodnego roztworu KH_2PO_4 . Uzyskane wyniki potwierdziły celowość badań i uzyskanie efektu uniepalniającego w stosunku do nie/modyfikowanego biomateriału. Zaproponowano także mechanizm działania każdego z badanych układów zmniejszających palność. Proszę o wyjaśnienie co oznacza że: „alkaliceluloza napawana była 15% wodnym roztworem KH_2PO_4 ”

W publikacji nr. 2 (Rybiński P., Syrek B., Bradło D., Żukowski W. Effect of POSS particles and synergism action of POSS and poly-(melamine phosphate) on the thermal properties and flame retardance of silicone rubber composites, *Materials* 2018, 11(8), 1298.) wyjaśniono mechanizm degradacji termicznej kauczuku silikonowego, jak również przedstawiono wpływ poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów zawierających różne grupy funkcyjne oraz dodatek polifosforanu melaminy na palność otrzymanych układów. Badania wykonane przy użyciu kalorymetru stożkowej potwierdziły, iż wszystkie zastosowane POSS, w znaczącym stopniu ograniczają palność kauczuku SR w wyniku tworzenia się ceramicznej bariery pomiędzy próbką a płomieniem.

W publikacji nr. 3 (Rybiński P., Syrek B., Bradło D., Żukowski W., Anyszka R., Imiela M. Influence of cenospheric fillers on the thermal properties, ceramisation and flammability of nitrile rubber composites. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(20) 2815-2827) przygotowano hybrydowy napelniaz cenosferyczny który otrzymano przy wykorzystaniu złoza fluidalnego, na cenosfery w fazie gazowej nanoszono żelazo. Wykonano analizę



termiczną oraz badania palności które dowiodły, dobrego zdyspergowania w matrycy elastomerowej wypełniacza cenosferycznego, oraz jego doskonałych właściwości barierowych. Udowodniono, iż żelazo znajdujące się na powierzchni cenosfery, może inhibować termooksydacyjne procesy degradacji kompozytu. Oceniono także przydatność wypełniacza cenosferycznego do otrzymania kompozytu ceramizującego.

W publikacji nr. 4 (Imiela M., Anyszka R., Bieliński D.M., Lipińska M., Rybiński P., Syrek B. Synergistic effect of mica, glass frit and melamine cyanurate for improving fire resistance of styrene-butadiene rubber composites destined for ceramizable coatings. *Coatings* 2019, 9(3), 170) zbadano wpływ cyjanuranu melaminy na palność kauczuku SBR. Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ układu cyjanuran melaminy - płatki miki - fryta szklana na proces ceramizacji badanych pochodnych na bazie kauczuku SBR.

W publikacji nr. 5 (Rybiński P., Syrek B., Żukowski W., Bradło D., Imiela M., Anyszka R., Blume A., Verbouwe W. Impact of basalt filler on thermal and mechanical properties, as well as fire hazard of silicone rubber composites including ceramizable composites. *Materials* 2019, 12(15), 2432) określono wpływ wypełniacza bazaltowego na właściwości termiczne, mechaniczne oraz zagrożenie pożarowe kompozytów kauczuku silikonowego. Wykazano, iż bazalt pochłania energię promieniowania cieplnego chroniąc polimer przed procesami degradacji i destrukcji termicznej. Jako związek zmniejszający palność wykorzystany został cyjanuran melaminy. Proszę o wyjaśnienie mechanizmu powstawania kompozytu ceramizującego.

W publikacji nr. 6 (Rybiński P., Bradło D., Żukowski W., Syrek B. Determination of toxic products emissions of polymers thermal decomposition using fluidised bed reactor and FTIR analysis. *Polymer Testing* 2019, 79, 106040) opisano innowacyjną metodę ilościowego oraz jakościowego oznaczania stężeń gazowych produktów rozkładu termicznego badanych materiałów. Metoda ta służy do precyzyjnego określenia toksyczności emitowanych gazów. Wykazano, iż wprowadzenie polifosforanu melaminy do matrycy kauczuku silikonowego, znacznie zwiększa toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego. Na podstawie wyciągniętych wniosków przez Doktoranta moje pytanie zatem brzmi: czy bezpieczne jest stosowanie tego uniepalniacza?

W publikacji nr. 7 (Rybiński P., Syrek B., Żukowski W., Bradło D.) Impact of basalt filler and ceramizable additives on the toxicity of gaseous products emitted from thermal



decomposition of silicone rubber composites. *Materials* 2019, 12(21), 1-16) oznaczono toksyczność gazowych produktów powstałych podczas rozkładu termicznego i spalania kompozytów na bazie kauczuku silikonowego z dodatkami. Wykazano, iż wartości wskaźników toksykometrycznych wskazują, iż kompozyty ceramizujące charakteryzują się zdecydowanie mniejszą toksycznością w stosunku do kompozytów z samym napełniaczem bazaltowym.

W publikacji nr. 8 (Rybiński P., Syrek B., Marzec A., Szadkowski B., Kuśmierek M., ŚliwkaKaszyńska M., Mirkhodjaev Ulugbek Zakirovich) Effect of basalt and carbon fillers on fire hazard, thermal and mechanical properties of EPDM rubber composites. *Materials* 2021, 14(18), 5245) przedstawiono kompleksowe badania obejmujące ocenę wpływu napełniaczy węglowych (nanorurki węglowe lub grafen), oraz napełniacza bazaltowego (cięte włókna oraz płatki bazaltowe) na właściwości kompozytów na bazie kauczuku EPDM. Podkreślono, że kompozyty z nanorurkami węglowymi i płatkami bazaltowymi charakteryzują się najwyższą stabilnością termiczną. Dodatkowo, napełniacze węglowe pozytywnie wpływają na parametry mechaniczne kompozytów.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej należy zaliczyć:

1. opracowanie innowacyjnej i proekologicznej metody redukcji zagrożenia pożarowego kompozytów elastomerowych przy użyciu napełniacza lignocelulozowego zarówno w postaci modyfikowanej jak i wyjściowej.
2. opracowanie układów na bazie poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów i wyjaśnienie mechanizmu tworzenia struktur ceramicznych w warstwie granicznej palącego się kompozytu na bazie kauczuku silikonowego.
3. badania z wykorzystaniem napełniacza cenosferycznego, z naniesionym powierzchniowo żelazem który skutkuje znacznym obniżeniem wydajności reakcji rozkładu oraz przeniesienia łańcucha. Dodatkowo, napełniacz cenosferyczno-metaliczny, w obecności wollastonitu, miki oraz topnika nieorganicznego, pozwala na wytworzenie efektywnej powłoki ceramicznej.
4. wykazanie przydatności bazaltu w procesie redukcji zagrożenia pożarowego kompozytów elastomerowych.





5. opracowanie innowacyjnych metod redukcji zagrożenia pożarowego kompozytów polimerowych, które obecnie znajdują już zastosowanie praktyczne m.in. w firmie Geyer&Hosaja, Doorpol.

Podsumowując, zaplanowane cele które postawił sobie pan mgr inż. Bartłomiej Andrzej Syrek zostały zrealizowane. Wyniki badań zostały zrecenzowane i opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych z danej dziedziny, co znacznie ułatwiło pracę Recenzenta. W ramach recenzowanej pracy doktorskiej zaprojektowano i przebadano nowe układy uniepalniacz-kompozyt o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym. Doktorant wykazał się umiejętnościami modyfikacji materiałów różnego typu oraz badaniami palności i termicznymi otrzymanych układów o obniżonej palności.

Nie mam zastrzeżeń co do przyjętej metodyki badawczej, sposobu wykonania eksperymentu, przedstawienia i dyskusji uzyskanych wyników.

Zachęcam Doktoranta do patentowania swoich pomysłów przed ich opublikowaniem.

To czego zabrakło mi w pracy to jasnego wskazania co stanowiło problem badawczy (konkretne hipotezy badawcze). Doktorant co prawda podaje *Cel pracy* ale Recenzent musi dokonać samodzielnie wyodrębnienia z niego problemu badawczego. Proszę o ustosunkowanie się do mojej uwagi podczas obrony pracy.

Ocena całego dorobku naukowego

Oprócz artykułów naukowych włączonych do rozprawy doktorskiej pan Syrek wykazuje się również innym dorobkiem naukowym, posiada 3 publikacje naukowe nie włączone do rozprawy (łącznie 11 artykułów z listy Journal Citation Reports (JCR) IF=40,198, bardzo dobry wynik). Dodatkowo, Doktorant brał udział w realizacji trzech projektów badawczych POIR w charakterze podwykonawcy. Zaprezentował także 7 wystąpień konferencyjnych.

Wniosek końcowy:

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że rozprawa doktorska mgr inż. Bartłomieja Andrzeja Syrka pt. „Właściwości termiczne oraz zagrożenie pożarowe kompozytów elastomerowych, w tym kompozytów ceramizujących” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, zgodne z Par.6.4 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu



habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z dnia 30 stycznia 2018). Mając to na uwadze, wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 21.03.2023

Podpis: Ireneusz Beete

Wniosek dotyczy postępowania o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z dnia 30 stycznia 2018). Mając to na uwadze, wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

