



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 22 marca 2023 roku

dr hab. inż. Magdalena Maciejewska, profesor uczelni
Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Stefanowskiego 16
90 – 537 Łódź
magdalena.maciejewska@p.lodz.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomieja Andrzeja Syrka
pt. „Właściwości termiczne oraz zagrożenie pożarowe kompozytów
elastomerowych, w tym kompozytów ceramizujących”**

Promotor: dr hab. inż. Przemysław Rybiński, prof. UJK

Recenzja została wykonana na podstawie uchwały Nr 4/2023 Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach z dnia 26 stycznia 2023 roku.

Opracowanie kompozytów polimerowych, w tym elastomerowych, niepalnych lub o ograniczonej palności jest od lat jednym z głównych priorytetów inżynierii materiałowej. Wynika to ze wzrastającej liczby ofiar śmiertelnych pożarów, spowodowanej użyciem polimerowych materiałów konstrukcyjnych, a także zawartych w nich środków pomocniczych, które palą się szybko, z wydzieleniem dużej ilości ciepła i dymów, a także z emisją dużej ilości toksycznych, gazowych produktów rozkładu, które mogą powodować śmiertelne zatrucia. Nie bez znaczenia jest również zanieczyszczenie środowiska naturalnego powodowane przez emisję dymów i toksycznych gazów powstałych w wyniku rozkładu termicznego i spalania kompozytów polimerowych. Biorąc pod uwagę powyższe względy, w celu redukcji zagrożenia pożarowego, fundamentalne znaczenie mają prace badawcze zmierzające do opracowania innowacyjnych kompozytów elastomerowych o podwyższonej stabilności termicznej, zredukowanej palności i emisyjności toksycznych gazów. Bez wątpienia proekologiczny charakter opracowanych rozwiązań i użytych środków pomocniczych stanowi tutaj dodatkową wartość.

Niezwykle ważną grupą materiałów z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego są kompozyty ceramizujące. Podstawowym problemem, ograniczającym ich przemysłowe zastosowanie jest nie tylko obniżona odporność na ogień w podwyższonych temperaturach, ale i niezadowalające właściwości mechaniczne, szczególnie wytrzymałość na ściskanie, utworzonej struktury ceramicznej. Stąd zasadne jest poszukiwanie rozwiązań, które z jednej strony poprawiłyby odporność ogniową



ul. Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź, budynek A8
tel. +48 42 631-32-10, e-mail: polbarw@info.p.lodz.pl, www.polimbarw.p.lodz.pl
Adres do korespondencji:
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



kompozytów ceramizujących, a z drugiej polepszyły parametry mechaniczne warstwy ceramicznej, powstającej w wyniku rozkładu termicznego tych kompozytów.

W tym kontekście przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Bartłomieja Syrka, pt. „Właściwości termiczne oraz zagrożenie pożarowe kompozytów elastomerowych, w tym kompozytów ceramizujących” bez wątpienia wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczące opracowania kompozycji elastomerowych, stabilnych termicznie, charakteryzujących się ograniczoną palnością i obniżoną emisyjnością toksycznych, gazowych destruktyw. Autor udowadnia, że poprzez odpowiedni dobór składu kompozycji elastomerowych, w szczególności zastosowanie włókien naturalnych, poliedrycznych i oligomerycznych silseskwioksanów (POSS), napełniacza cenoferyczno-metalicznego, a także napełniaczy bazaltowych i nanonapełniaczy węglowych, możliwe jest uzyskanie kompozytów elastomerowych o zredukowanym zagrożeniu pożarowym. Weryfikuje również użyteczność zaproponowanej metody oznaczania ilości toksycznych, gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania otrzymanych kompozycji.

Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie innowacyjnych układów zmniejszających palność materiałów elastomerowych, które posiadałyby potencjał wdrożeniowy. Nie bez znaczenia są zatem dla Doktoranta względy aplikacyjne opracowanych rozwiązań. By zrealizować cel pracy mgr inż. Bartłomiej Syrek skoncentrował się na następujących ścieżkach badawczych:

- 1) analiza możliwości wykorzystania surowców pochodzenia naturalnego jako napełniacza mieszanek elastomerowych z punktu widzenia zagrożenia pożarowego - opracowanie synergicznego układu napełniacz celulozowy - bezhalogenowy związek redukujący palność do zastosowania w kompozycji z kauczuku naturalnego napełnionej słomą zbożową;
- 2) opracowanie układu synergicznego POSS-związek fosforoorganiczny pozwalającego na uzyskanie kompozycji z kauczuku silikonowego o zredukowanej palności i toksyczności gazowych produktów rozkładu termicznego;
- 3) opracowanie kompozytów elastomerowych, w tym ceramizujących, o dużej odporności na działanie ognia, poprzez zastosowanie napełniacza cenoferyczno-metalicznego, napełniaczy bazaltowych i nanonapełniaczy węglowych w odniesieniu do kauczuku silikonowego i różnych kauczuków nienasyconych.

Doktorant przeprowadził charakterystykę otrzymanych materiałów w kontekście ich przetwórstwa i podstawowych właściwości użytkowych. Zbadał zatem wpływ stosowanych dodatków zmniejszających palność na właściwości reometryczne i kinetykę wulkanizacji mieszanek, statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne wulkanizatów, ich twardość oraz gęstość usieciowania. Jednak głównym aspektem prac badawczych mgr inż. Bartłomieja Syrka, biorąc pod uwagę cel realizowanej rozprawy, były badania stabilności termicznej, palności i ceramizacji otrzymanych materiałów. Dodatkowo, co należy podkreślić, Doktorant wykorzystał innowacyjną metodę ilościowego i jakościowego oznaczania stężeń gazowych produktów rozkładu termicznego, co pozwoliło Mu na określenie potencjału toksycznego emitowanych

gazów. Przeprowadzone prace badawcze niewątpliwie poszerzają obecny stan wiedzy w zakresie otrzymywania, właściwości oraz potencjału aplikacyjnego badanych materiałów w kontekście redukcji zagrożenia pożarowego.

Recenzowana rozprawa to przewodnik po cyklu publikacji, na który składa się osiem spójnych tematycznie prac o charakterze eksperymentalnym. Wszystkie opublikowano w czasopismach o zasięgu międzynarodowym w latach 2018-2021. Są to prace wydane odpowiednio w *Journal of Polymers and the Environmental* (1 praca), *Materials* (4 prace), *Journal of Composite Materials* (1 praca), *Coatings* (1 praca) oraz *Polymer Testing* (1 praca). Wskaźniki scjentometryczne, w postaci sumarycznego współczynnika oddziaływań $IF=28,945$; punktacja MNiSW 970, świadczą o wysokim poziomie tych prac.

Przedstawiona praca doktorska mgr inż. Bartłomieja Syrka rozpoczyna się listą publikacji będących przedmiotem rozprawy. W dalszej części zawiera ona komentarz do rozprawy, na który składają się następujące rozdziały, 2. Cel i zakres pracy, oraz 3. Aktualny stan wiedzy. Przegląd literaturowy. W kolejnym rozdziale Autor omówił wyniki badań własnych (rozdział 4). Całość kończy podsumowanie (rozdział 5). Rozprawa zawiera również bibliografię (rozdział 6) oraz streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim (odpowiednio rozdział 7 i 8). W dalszej części rozprawy (rozdział 9) zamieszczony jest wykaz dorobku naukowego Doktoranta. Kolejną część rozprawy stanowi Aneks, w którym zamieszczone zostały pełne teksty publikacji stanowiących podstawę recenzowanej dysertacji.

Oświadczenia współautorów, poprzedzone listą publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej, zostały zebrane w postaci oddzielnego załącznika. Analiza tych oświadczeń potwierdza dominujący wkład autorski mgr inż. Bartłomieja Syrka zarówno w prace eksperymentalne jak i edytorskie wyselekcjonowanych publikacji. Dla porządku należy podać, iż wkład Doktoranta wynosi odpowiednio 70%, 60% i 50% po jednej publikacji, 40% - dwie publikacje, 35% - dwie publikacje i 1 publikacja wieloautorska, dla której wkład doktoranta wynosi 15%, aczkolwiek stanowi ona istotne dopełnienie przedłożonego cyklu publikacji w zakresie materiałów ceramizujących. Co jest istotne, w sześciu z ośmiu prac stanowiących monotematyczny cykl Pan mgr inż. Bartłomiej Syrek jest drugim autorem, w pozostałych dwóch odpowiednio czwartym i szóstym autorem. Z obowiązku recenzenta muszę nadmienić, że w przypadku publikacji nr 5 wśród przedłożonych oświadczeń nie znalazłam oświadczeń 2 współautorów, których wkład można wyliczyć w sumie na 15%, zaś w przypadku publikacji nr 8 nie załączono oświadczenia jednego współautora (wyliczony wkład 5%).

Zawarty w pracy dorobek naukowy Doktoranta wskazuje, iż oprócz cyklu stanowiącego podstawę rozprawy doktorskiej jest On współautorem trzech dodatkowych publikacji, które ukazały się w czasopismach znajdujących się w wykazie JCR (sumaryczny $IF=11,253$, MNiSW 380). Ponadto Doktorant wystąpił na siedmiu konferencjach o znaczeniu międzynarodowym i krajowym. Brał czynny udział jako podwykonawca w trzech projektach badawczych finansowanych ze źródeł zewnętrznych

w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój (POIR), przy czym jeden z nich zakończył się wdrożeniem.

Jest to moim zdaniem wyróżniający się dorobek naukowy na tym etapie drogi zawodowej, który odzwierciedla dojrzałość mgr inż. Bartłomieja Syrka jako naukowca i organizatora zaplecza finansowego prowadzonych badań.

Strona | 4

Komentarz do rozprawy napisany jest w sposób jasny i zrozumiały. Dokonany przegląd literatury w tematyce spalania i rozkładu termicznego materiałów polimerowych, toksyczności gazowych destruktyw, ceramizacji, a także związków zmniejszających palność z uwzględnieniem nanonapełniaczy, w oczywisty sposób prowadzi czytelnika do obecnego stanu wiedzy i porusza pokrótce wszystkie aspekty, które są przedmiotem dysertacji. Pomocne dla czytelnika jest również przedstawienie definicji podstawowych parametrów, którymi operuje Doktorant, w jednym miejscu rozprawy (rozdział 3.1. Spalanie materiałów polimerowych). Ta część pracy napisana została w mojej ocenie poprawnie, chociaż zabrakło mi krótkiego podsumowania i bezpośredniego odniesienia przedstawionego w przeglądzie literatury materiału do celu rozprawy doktorskiej. Warto byłoby już w tym miejscu wyartykułować i jasno podkreślić niezaprzeczalną nowość naukową przeprowadzonych badań i przygotowanej rozprawy na tle obecnego stanu wiedzy. Autor rozprawy czyni to dopiero w rozdziale 5 dysertacji.

Dalej w części dotyczącej wyników badań własnych, Autor kolejno streszcza poszczególne publikacje stanowiące podstawę recenzowanej pracy oraz opisuje swój wkład w wykonanie każdej z nich. W komentarzu mgr inż. Bartłomiej Syrek odwołuje się do 78 odnośników literaturowych, głównie z ostatniej dekady. Świadczy to o dobrej znajomości aktualnego stanu wiedzy w zakresie prowadzonych badań.

Odnosząc się do poszczególnych stadiów badań, w początkowym etapie Doktorant skupił się na zbadaniu wpływu coraz bardziej popularnych napełniaczy lignocelulozowych w postaci zmielonej słomy pszenicznej, na właściwości termiczne i palność, a także właściwości mechaniczne i wulkanizację kauczuku naturalnego (NR) (publikacja nr 1). Celulozę poddano modyfikacji poprzez alkalizację lub fosforylację, dodatkowo zastosowano opóźniacze palenia, np. mieszaniny poli(fosforanu amonu) z tritlenkiem antymonu, wodorotlenkiem glinu, czy boranem cynku. Autor rozprawy udowodnił, że napełniacz lignocelulozowy, szczególnie fosforylowany, wyraźnie redukuje palność kompozytów NR. Co więcej, radykalne zmniejszenie palności można uzyskać dzięki synergizmowi działania opóźniaczy palenia, szczególnie poli(fosforanu amonu) i wodorotlenku glinu, co Doktorant przypisuje przebiegającej poniżej 400°C reakcji grupy amoniowej polifosforanu z grupą hydroksylową wodorotlenku prowadzącej do powstania fosforanu glinu, stabilizującego warstwę graniczną palącego się kompozytu. W przytoczonej publikacji Autor opisuje rozkład termiczny niemodyfikowanej słomy pszenicznej jako dwuetapowy, przy czym pierwszy etap, związany jest z odparowaniem wody. Na krzywej DTG widoczny jest jednak trzeci pik w zakresie temperatury 385-500°C, który nie jest interpretowany. Proszę Doktoranta o interpretację, wynikiem jakiej przemiany/procesu jest ten pik? Co ciekawe wulkanizaty zawierające opóźniacze palenia charakteryzowały się większą gęstością usieciowania w

stosunku do kompozytu bez nich. Zdaję sobie sprawę, że wpływ opóźniaczy palenia na gęstość usieciowania nie był głównym przedmiotem zainteresowania Doktoranta, proszę jednak o podjęcie próby wyjaśnienia, co może być przyczyną uzyskanego wzrostu gęstości usieciowania.

Kolejny etap prac eksperymentalnych dotyczył zastosowania POSS z różnymi grupami funkcyjnymi, także w układzie synergicznym z polifosforanem melaminy (MPP), celem uzyskania kompozytów z kauczuku silikonowego o zredukowanym zagrożeniu pożarowym. Procedura sporządzania, charakterystyka stabilności termicznej i palności tych kompozytów została opisana w publikacji nr 2, natomiast w publikacji nr 6 mgr inż. Bartłomiej Syrek wykorzystał w odniesieniu do tych kompozytów innowacyjną metodę ilościowego i jakościowego oznaczania stężeń i potencjału toksycznego gazowych produktów rozkładu termicznego materiałów w warunkach pomiaru pozwalających na odwzorowanie warunków rozwiniętego pożaru. Warto nadmienić, że synergizm działania układów POSS-antypiren fosforowy nie był do tej pory wyjaśniony w literaturze przedmiotu. Doktorant udowodnił, że POSS skutecznie redukuje palność kompozycji kauczuku silikonowego na skutek powstawania podczas rozkładu termicznego i spalania ceramicznej powłoki, która ogranicza przepływ masy i energii między materiałem a płomieniem. Synergiczne działanie POSS w układzie z polifosforanem melaminy dodatkowo obniża palność kompozytów. Co ważne, POSS w zakresie wysokich temperatur, korespondujących z warunkami rozwiniętego pożaru, skutecznie redukuje ilość emitowanych toksycznych produktów gazowych, co ma niebagatelne znaczenie w kontekście bezpieczeństwa pożarowego. W odniesieniu do powyższego zakresu badań proszę Doktoranta o sprecyzowanie, co rozumie pod pojęciem temperatury rozpoczęcia rozkładu termicznego. Czy jest to temperatura początku piku na krzywej DTG, czy też często przyjmowane w literaturze przedmiotu $T_{5\%}$? W publikacji nr 2 w odniesieniu do Rys. 3 i 4 Autor stwierdza bowiem, że temperatura rozpoczęcia rozkładu termicznego dla usieciowanego SR jest o 50°C wyższa niż dla nieusieciowanego, natomiast w mojej ocenie, $T_{5\%}$ dla kompozytu usieciowanego byłaby wyraźnie niższa niż dla SR nieusieciowanego. Proszę również o wyjaśnienie czym różni się w sposobie wyznaczenia i interpretacji parametr P_w określony przez Doktoranta jako pozostałość po rozkładzie termicznym od pozostałości w temperaturze, w której pomiar ulegał zakończeniu.

W kolejnym etapie prac badawczych mgr inż. Bartłomiej Syrek skupił się na kompozytach ceramizujących. Wyniki eksperymentalne otrzymane w tym zakresie zostały opisane w publikacjach nr 3-5 oraz 7 i 8. W wyniku tej części eksperymentów Doktorant opracował hybrydowy napełniacz cenosferyczny pokryty żelazem, którego zastosowanie skutkowało wyraźną poprawą właściwości termicznych i zmniejszeniem palności kompozytów z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) dzięki powstawaniu powłoki ceramicznej, zapobiegającej rozprzestrzenianiu się płomienia. Udowodniono także, że zastosowanie napełniacza cenosferycznego w obecności np. wollastonitu i topnika nieorganicznego pozwala na otrzymanie niepalnych w powietrzu kompozytów NBR. Temat kompozytów ceramizujących kontynuowano z powodzeniem

w pracy nr 6 w odniesieniu do kauczuku butadienowo-styrenowego zawierającego cyjanuran melaminy w układzie z płatkami miki i/lub topnikiem organicznym.

W kolejnych pracach mgr inż. Bartłomiej Syrek wraca do kauczuku silikonowego, skupiając się na zbadaniu wpływu napełniacza bazaltowego w postaci płatków lub włókien na właściwości termiczne, mechaniczne i zagrożenie pożarowe kompozytów, w tym ceramizujących, z uwzględnieniem oznaczeń toksyczności gazowych destruktyw. Jest to podejście nowe, bowiem w literaturze przedmiotu nie znajduje się doniesień na temat kompozytów ceramizujących zawierających taki napełniacz. Doktorant udowadnia, że bazalt pochłaniając energię promieniowania cieplnego działa jak tarcza, zabezpieczając polimer przed reakcjami degradacji i destrukcji termicznej. Skutkiem tego jest wyraźna redukcja palności kompozytów. Podkreśla również istotne znaczenie dużej stabilności termicznej bazaltu i jego podatności do tworzenia izolującej warstwy granicznej oraz jednorodnej warstwy ceramicznej. Ponadto, wykazuje, że napełniacz bazaltowy skutecznie ogranicza całkowitą emisję gazowych destruktyw podczas rozkładu termicznego kompozytów bez dodatków ceramizujących, natomiast jego wpływ na toksyczność powstających gazów zależy od temperatury i obecności tychże dodatków.

Cykl publikacji zamyka praca dotycząca zastosowania napełniacza bazaltowego oraz napełniaczy węglowych w postaci nanorurek lub grafenu, w tym w układzie synergicznym, w kompozytach z kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM). Również w tym przypadku zastosowane napełniacze pozwalają uzyskać elastomery o podwyższonej stabilności termicznej i wyraźnie zredukowanej palności, zapewniając ponadto podwyższone właściwości mechaniczne. Co ciekawe, najlepszą stabilność termiczną wykazywał kompozyt zawierający pocięte włókno bazaltowe i nanorurki węglowe, co Doktorant wyjaśnił powstawaniem jednorodnej izolującej warstwy granicznej utrudniającej przepływ masy i energii pomiędzy materiałem a płomieniem. Przyczyny tworzenia takiej warstwy dokładnie opisał w przytoczonej pracy. W odniesieniu do tejże publikacji proszę Doktoranta o wyjaśnienie następującej kwestii: na krzywych TG kompozytów EPDM (Rys. 3) widoczny jest dwuetapowy rozkład termiczny. Główny ubytek masy widoczny jest w temperaturze 400-460°C i zaraz po nim obserwuje się drugi etap w 460-530°C. Potwierdza to mały pik na krzywych DTG w tym zakresie temperatury. Doktorant przypisuje ten ubytek masy spalaniu pozostałości po rozkładzie, tylko czy możemy mówić stricte o spalaniu, jeżeli zgodnie z opisem zawartym w metodyce pomiar wykonany został w gazie obojętnym (azocie)?

Przechodząc do oceny końcowej recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartłomiej Syrka należy wyraźnie podkreślić, iż w powyższej pracy, podobnie jak i pozostałych publikacjach nie ograniczono się jedynie do przeprowadzenia dyskusji wyników badań, ale zaproponowano przekonujące wyjaśnienia dotyczące przyczyn obserwowanych zależności i mechanizmu działania badanych związków i napełniaczy, w tym przyczyn ich synergicznego działania, w kontekście redukcji palności kompozytów. Doktorant podjął w pracy ciekawy, ale również uciążliwy temat badawczy, a mianowicie opracowanie kompozytów o zredukowanym zagrożeniu pożarowym, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia ochrony środowiska, a także zdrowia i życia



ludzkiego. Doktorant wykazał się konsekwencją w wykonaniu eksperymentów, prace badawcze wykonane są metodycznie, przeprowadzono dużą liczbę eksperymentów, aby udowodnić postawioną tezę i osiągnąć założone cele badawcze. Ponadto Doktorant wykazał się dobrą znajomością stanu wiedzy w tematyce o czym świadczy przegląd literatury zawarty zarówno w dysertacji jak i w każdej z publikacji. Wszystkie te elementy świadczą o dobrym przygotowaniu Doktoranta do prowadzenia badań naukowych.

Typowo dla tak obszernych prac badawczych Doktorant nie uniknął literówek, czy kilku błędów stylistycznych, bądź pewnych niefortunnych, potocznych sformułowań, np. na str. 9 rozprawy – sformułowanie „endotermiczna temperatura rozkładu” to raczej zwrot potoczny bowiem endotermiczna może być reakcja, przemiana termiczna czy sam rozkład, trudno natomiast powiedzieć to o temperaturze. Dodatkowo, oznaczenia kompozytów w publikacjach w żaden sposób nie nawiązują do ich składu, co stwarza czytelnikowi podczas analizy wyników przedstawionych w tabelach, lub na rysunkach konieczność ciągłego odwoływania się do tabeli ze składem zamieszczonym kilka stron wcześniej. Pragnę jednak zaznaczyć, że powyższe uwagi nie mają wpływu na wartość merytoryczną przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Na podstawie powyższej dyskusji uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie Pana mgr inż. Bartłomieja Syrka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Magdalena Maciejewska

