
26.08.2024 r.

dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Anny Bryśkiewicz
pt. „Elastyczne pianki poliuretanowe i ich kompozyty otrzymywane z zastosowaniem
dotyków obniżających palność”

wykonana na podstawie Uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Warszawskiej z dnia 20 maja 2024 roku

1. Charakterystyka ogólna

Recenzowana rozprawa doktorska wykonana została pod kierunkiem promotora Pani prof. dr hab. inż. Joanny Ryszkowskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Praca została napisana w języku polskim i przedłożona w postaci manuskryptu liczącego 241 str. Treść zawarta jest w 10 rozdziałach, z których 2 pierwsze prezentują część literaturową a pozostałe założenia, cel pracy, metodykę badań oraz wyniki i ich interpretację. W treść manuskryptu włączone jest również streszczenie w języku angielskim i polskim oraz spis symboli i skrótów.

Wykaz literatury obejmuje 263 pozycje (w większości anglojęzycznej), opublikowane w czasopiśmie naukowych, głównie po roku 2010. Układ pracy jest poprawny, treść układa się w logiczną całość co bardzo ułatwia czytelnikowi jej zrozumienie.

2. Ocena merytoryczna

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr. inż. Anny Bryśkiewicz jest jednym z ważniejszych kierunków badań rozwijanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej w zespole Pani Prof. Joanny Ryszkowskiej, dotyczy bowiem tematyki poliuretanów, ich modyfikacji, m.in. w kierunku ograniczenia palności przez wprowadzenie antypirenow dostępnych komercyjnie, jak i substancji na bazie surowców roślinnych.

Materiały poliuretanowe cieszą się ogromnym zainteresowaniem już od wielu lat. Popularność zawdzięczają dobrym właściwościom użytkowemu, łatwości przetwórstwa,

obróbki i modyfikacji w celu pozyskiwania coraz to ciekawszych zastosowań. Aspekty ekologiczne jak i ekonomiczne ukierunkowują producentów coraz częściej do wykorzystywania oprócz polioli i izocyjanianów pochodzenia naturalnego także modyfikatorów pochodzących ze źródeł odnawialnych.

W ten trend wpisuje się praca pani Bryśkiewicz. Wykorzystała ona oprócz komercyjnie dostępnych środków uniepalniających (związków fosforowych, azotowych, wodorotlenków, związków boru, grafitu ekspandującego, nanorurek węglowych, nanokrzemionki) odpowiednio przygotowane dodatki pochodzenia roślinnego (włókna drzewne i odpady z przemysłu rolno-spożywczego – łupiny orzecha laskowego i włoskiego) do opracowania składów elastycznych pianek poliuretanowych o podwyższonej odporności na płomień. Prowadzone przez Doktorantkę prace są bardzo interesujące i odpowiadają na rosnące zapotrzebowania gospodarki na tzw. bezpieczne i ekologiczne produkty.

W czasie realizacji prac Doktorantka, przeprowadziła szereg badań, których celem było opracowanie składu oraz dobór metody wytwarzania elastycznych pianek poliuretanowych z zastosowaniem dodatków obniżających palność, a także ocena wpływu tych dodatków na strukturę i właściwości wytworzonych materiałów. Wnikliwa analiza literaturowa przeprowadzona na podstawie ponad 260 publikacji pozwoliła wytypować dodatki, z wykorzystaniem których pani Bryśkiewicz wytworzyła materiały do dalszych modyfikacji. Autorka badania podzieliła na dwie zasadnicze części. Pierwsza część obejmowała syntezę pianek z poszczególnymi, pojedynczymi dodatkami wytypowanymi do analizy, a następnie ocenę ich wpływu na strukturę i właściwości z wykorzystaniem takich technik badawczych jak: SEM, FTIR, TGA, DMA, badania fizykomechaniczne, badania palności. Na tej podstawie wytypowała kolejne modyfikatory do dalszych badań. W drugiej części pracy badawczej wytworzyła pianki, zawierające układy hybrydowe, składające się z dodatków wytypowanych w pierwszej części pracy. Następnie przeprowadziła badania wytworzonych pianek z zaproponowanymi modyfikatorami, by ocenić ich efektywność w ograniczaniu palności oraz ich wpływ na inne właściwości.

Celem prac Pani Bryśkiewicz było opracowanie nowych, uniepalnionych poliuretanów, które nie tylko poprawią bezpieczeństwo przeciwpożarowe, ale także przyczyniają się do świadomego ekologicznie podejścia do materiałów polimerowych. W pracy dowiedziono, że zastosowanie hybrydowego układu dodatków o różnych mechanizmach działania, pozwala efektywnie ograniczyć palność pianki poliuretanowej,

oceniając na podstawie co najmniej dwóch różnych badań palności. Dowiedziono również, że zastosowanie dodatków pochodzenia roślinnego w wieloskładnikowych systemach pozwala uzyskać piankę nie tylko o ograniczonej palności, ale i o korzystniejszych właściwościach fizykomechanicznych, w porównaniu z układami zawierającymi jedynie konwencjonalne środki ograniczające palność.

W mojej ocenie założenia i cel pracy są sformułowane prawidłowo w odniesieniu do tematu.

Doktorantka postawiła przed sobą następujące zadania badawcze:

- opracowanie składu mieszanek reakcyjnych pianek zawierających dodatki ograniczające palność,
- przeprowadzenie prób spieniania pianek z wytypowanymi napełniaczami,
- badanie struktury i właściwości pianek wytworzonych w trakcie prób laboratoryjnych (SEM, FTIR, TGA, DMA, badania fizykomechaniczne, badania palności),
- dobór metody dyspergowania napełniaczy i parametrów syntezy pianek o podwyższonej odporności termicznej.
- ocena wpływu modyfikacji na właściwości wytworzonych układów w odniesieniu do pianki wzorcowej.

W związku z powyższym część eksperymentalna pracy składała się z kilku etapów. W pierwszej kolejności Autorka wykonała przedmieszki antypirenowe z poliolem do wytworzenia elastycznych pianek poliuretanowych jak również wykonała wzorcową piankę elastyczną. W kolejnych etapach, według tej samej metody wykonywane były układy z wytypowanymi środkami ograniczającymi palność. Otrzymywane kolejne układy po dogłębnej analizie właściwości Autorka „dopuszczała” do dalszych etapów prac lub „odrzucała” je. Autorka wytworzyła i zbadała w ten sposób ponad 50 układów o zróżnicowanym składzie pod względem wprowadzonych środków zmniejszających palność. Systematyka, jaką przyjęła w swojej pracy opierała się na wprowadzaniu po kolei pojedynczych modyfikatorów w ilości 5, 10 i 15 części masowych (za wyjątkiem napełniaczy węglowych) i ocenie ich wpływu a następnie po wyeliminowaniu niekorzystnych układów opracowaniu hybrydowych układów modyfikujących odporność na ogień.

Na podstawie przeprowadzonych badań z tak dobranymi systemami Doktorantka stwierdziła, że istnieje możliwość znaczącego ograniczenia palności EPPUR, poprzez zastosowanie układów składających się z wytypowanych w pracy komercyjnych napełniaczy.

Badania palności układów zawierających Fyrol PNX+Grafit Ekspandujący wykazały synergiczne działanie tych związków w zakresie ograniczania palności. Zastosowanie połączenia tych związków pozwoliło znacznie zredukować wartość palności liniowej (szczególnie dla układu zawierającego 5FPNX+10GE) i jednocześnie Autorka stwierdziła, że połączenie tych dodatków pozwala na utworzenie struktury komórkowej pianki, zbliżonej do pianki niemodyfikowanej, ale niestety prowadzi to do znaczącego wydłużenia czasu spieniania.

Wyniki badań pianek zawierających GE+ Cyjanuran Melaminy wykazały także korzystne współdziałanie ze sobą w zakresie ograniczania palności. Co ciekawe, Pani Bryskiewicz zaobserwowała, że zastosowanie CM w tym układzie, pozwala ograniczyć czas spieniania do wartości zbliżonych dla pianki niemodyfikowanej, a także uzyskać podobną wielkość porów, co ma istotne znaczenie dla produkcji EPPUR w skali przemysłowej.

Przeprowadzone przez Doktorantkę badania wykazały również korzystne wyniki w zakresie ograniczenia palności dla układów zawierających jako dodatek 0,25części CNT. Pianki modyfikowane układami zawierającymi 15GE+0,25CNT oraz 1,25FPNX+13,5GE+0,25CNT uzyskały najkorzystniejsze wyniki badania palności liniowej, spośród wszystkich układów hybrydowych niezawierających dodatków roślinnych. Nie wykazały one również, jak twierdzi Autorka, istotnego pogorszenia właściwości fizykomechanicznych pianek. Zaznacza Ona jednak, że zastosowanie takiej modyfikacji, a w szczególności 15GE+0,25CNT, prowadzi do znacznego wydłużenia czasu wzrostu pianki oraz istotnie zwiększa wielkość porów powstałej struktury komórkowej.

W trakcie kolejnych badań z napełniaczami węglowymi Autorka stwierdza, że wprowadzenie dodatku 0,1 części masowych CNT do EPPUR nie wpływa na ograniczenie ich palności. W układach zawierających 0,1CNT (5FPNX+10GE+0,1CNT oraz 10GE+5CM+0,1CNT) wartości palności liniowej były wyższe, niż odpowiadających im układów nie zawierających tego dodatku. Zastosowanie tych układów pozwoliło jednak na uzyskanie korzystniejszych wyników badań wybranych właściwości fizykomechanicznych tych pianek, w porównaniu do pianek nie zawierających dodatku CNT (odpowiednio dla 5FPNX+10GE i 10GE+5CM).

W podsumowaniu tej części pracy Pani Anna Bryskiewicz stwierdza, że aby uzyskać istotny poziom ograniczenia palności, konieczne jest zastosowanie wysokiej zawartości dodatków. Wg Jej wiedzy teoretycznej i doświadczalnej pianki zawierające sumarycznie do 10 części

masowych wybranych napełniaczy nie osiągnęły satysfakcjonujących wyników w zakresie badań palności. Dopiero zastosowanie sumarycznie 15 lub więcej części masowych napełniaczy, pozwoliło na istotną zmianę wartości parametrów związanych z badaniami palności dla omawianych pianek.

W ostatnim rozdziale dysertacji Doktorantka zaprezentowała wyniki badań dla układów napełniaczy pochodzenia naturalnego. Wskazują one, że wykorzystywanie takiego rodzaju napełniaczy, a w szczególności łupin orzechów laskowych bądź włoskich, może stanowić interesującą alternatywę wobec powszechnie stosowanych obecnie środków ograniczających palność EPPUR. W przypadku stosowanych dodatków ograniczających palność, najczęściej obserwuje się znaczne pogorszenie właściwości fizykomechanicznych EPPUR pod wpływem ich zastosowania (np. melamina). Natomiast przedstawione w pracy badania wskazują na możliwość zapewnienia optymalnych właściwości fizykomechanicznych EPPUR, dzięki zastosowaniu w recepturze dodatków pochodzenia roślinnego, takich jak łupiny orzechów laskowych lub włoskich, przy jednoczesnym zredukowaniu właściwości palnych tych materiałów. Nie jest możliwe jednak zredukowanie palności EPPUR poprzez zastosowanie jedynie tego rodzaju dodatków. Autorka udowadnia, że mogą one być efektywnym dodatkiem w wieloskładnikowych systemach mających na celu ograniczenie palności EPPUR, przy zachowaniu odpowiednich parametrów fizykomechanicznych pianek. Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdziła istotnych różnic pomiędzy zastosowaniem łupin orzecha laskowego a orzecha włoskiego.

Oceniając całość przeprowadzonych badań i otrzymanych rezultatów stwierdzam, że cel i założenia pracy zostały osiągnięte. Doktorantka dokonała tabelarycznego podsumowania właściwości pianek, które zapewniają najlepsze rezultaty pod względem wybranych właściwości. Ponadto w sposób bardzo przejrzysty i jednoznaczny określiła **wpływ zastosowanych dodatków na przebieg procesu spieniania, na strukturę, właściwości fizykomechaniczne oraz na palność pianek.**

Pani Anna Bryskiewicz dowiodła w swojej pracy, że możliwe jest wytworzenie elastycznych pianek poliuretanowych o obniżonej palności przy zachowaniu pozostałych właściwości fizykomechanicznych zbliżonych do pianek niemodyfikowanych, poprzez zastosowanie układów składających się z kilku wytypowanych dodatków, co pozwoliło zrealizować cel recenzowanej rozprawy.

Z pełną świadomością stwierdziła Ona, że zastosowanie jednego dodatku spośród wszystkich dodatków omawianych w ramach niniejszej pracy, tak by uzyskać elastyczną piankę poliuretanową o ograniczonej palności, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednich parametrów fizykomechanicznych jest nieefektywne. Z przeprowadzonych badań wynika, że żaden dodatek nie pozwolił uzyskać pianki o wymaganym stopniu ograniczenia palności przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednich parametrów fizykomechanicznych i wytwórczych. Przeprowadzenie badań z tymi dodatkami pozwoliło jednak na poznanie ich wpływu na inne właściwości pianki, co może stanowić cenne wskazówki podczas poszukiwania możliwości modyfikacji elastycznych pianek poliuretanowych do ściśle dedykowanych aplikacji.

Podsumowując moją opinię zgodzę się z Doktorantką, że ocena palności elastycznych pianek poliuretanowych jest niezwykle trudna z uwagi na bardzo złożony mechanizm palenia się materiałów porowatych. Wyniki zawarte w rozprawie pozwoliły stwierdzić, że tworzenie wieloskładnikowych układów uniepalniających jest dobrym kierunkiem w poszukiwaniu rozwiązań mogących poprawić palność EPPUR.

Interesujące jest również wykorzystanie w modyfikacji elastycznej pianki poliuretanowej dodatków pochodzących z odpadów poprodukcyjnych przemysłu spożywczego. Dodatki te z uwagi na swoje pochodzenie są łatwo dostępne, tanie i pozwalają na zwiększenie aspektu ekologicznego i ekonomicznego wytwarzanych materiałów, poprawiając jednocześnie parametry wytwarzanych z ich dodatkiem elastycznych pianek poliuretanowych. Ponadto napelniacze roślinne doskonale wpisują się w aktualne trendy zagospodarowywania i wykorzystywania odpadów pochodzenia roślinnego, co jest związane z rosnącą świadomością społeczeństwa dotyczącą proekologicznych działań.

Oceniając całość przeprowadzonych badań i otrzymanych rezultatów stwierdzam, że cel i założenia pracy zostały osiągnięte. Doktorantka dokonała tabelarycznego podsumowania właściwości pianek, które zapewniają najlepsze rezultaty pod względem wybranych właściwości. Ponadto w sposób bardzo przejrzysty i jednoznaczny określiła **wpływ zastosowanych dodatków na przebieg procesu spieniania, na strukturę, właściwości fizykomechaniczne oraz na palność pianek.**

3. Uwagi dodatkowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa w sposób uporządkowany i zwięzły prezentuje drogę od postawionego celu do jego zrealizowania. Zarówno tematyka, jak i badania są posadowione w tematyce modyfikacji materiałów polimerowych jakimi są poliuretany.

Praca napisana jest starannie, trudno doszukać się błędów i niedociągnięć.

Autorka udowodniła umiejętność dogłębnej analizy stanu wiedzy jak również sprawne posługiwanie się w obszarze interpretacji wyników badań. Pani Bryskiewicz jako autorka badań sama sugeruje czytelnikowi jak można jeszcze udoskonalić to, co Ona osiągnęła podczas realizacji celu, przedstawiając w końcowej części pracy kierunki możliwych dalszych badań. Wskazuje na dojrzałość naukową i skromność Autorki .

W tekście recenzowanej pracy natknęłam się na kilka nieścisłości, które nie umniejszają mojej wysokiej ocenie tej pracy ani wartości.

Autorka m.in. na rys.13 str. 67 przedstawia dane dla pianek z zawartością 2,5 FPNX i Exolit a deklaruje udział 5, 10 i 15 w swoich opisach czy też na rysunku 62 str. 118 fot.c widoczne jest zaznaczenie, czy to błąd drukarski, bo nie jest to nigdzie wyartykułowane w opisie?

Podczas lektury pracy nasunęły mi się również pytania:

- czy Doktorantka podejmowała próbę wyeliminowania wody z modyfikatorów naturalnych, która pełniła rolę dodatkowego środka spieniającego i wpłynęła na strukturę pianki poprzez zwiększenie rozmiaru komórek i zmianę gęstości, co miało wpływ na inne właściwości?

- w przedstawionych wartościach z badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego występują duże rozbieżności dla wartości wyznaczonych z tego badania dla pianki bazowej (Tab. 43 i 44) z czego to może wynikać?

- w piance z 10% udziałem Ecopirenu wyraźnie zauważono obniżenie czasu wzrostu pianki, czy wynik ten był powtarzalny czy jednorazowy?

Wniosek końcowy

Praca Pani Anny Bryskiewicz mieści się w dyscyplinie inżynieria materiałowa, w zakresie technologicznych aspektów kształtowania właściwości użytkowych poprzez modyfikację w procesie syntezy poliuretanów. Postawiony cel pracy został osiągnięty.

Doktorantka wykazała w pełni swoją wiedzę teoretyczną i praktyczną zwłaszcza w zakresie syntezy pianek poliuretanowych, planowania eksperymentu, doboru technik badawczych oraz umiejętnością wnioskowania, co pozwala stwierdzić, że posiada predyspozycje do prowadzenia samodzielnych badań naukowych.

Wobec powyższego mogę stwierdzić, że praca spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Bryskiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Niniejszym wnioskuję również do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o przyznanie wyróżnienia przedłożonej mi do recenzji rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Anny Bryskiewicz, pt. „**Elastyczne pianki poliuretanowe i ich kompozyty otrzymywane z zastosowaniem dodatków obniżających palność**”. Tematyka badawcza pracy doktorskiej stanowi ważną część badań nad wytworzeniem uniepalnionych, elastycznych pianek poliuretanowych z wykorzystaniem konwencjonalnych uniepalniaczy oraz napełniaczy pochodzenia roślinnego, będących odpadami przemysłu rolno-spożywczego oraz określenie wpływu zastosowanych układów na strukturę i właściwości pianek. Doktorantka zajęła się również charakterystyką struktury otrzymanych materiałów jak i opisała wpływ wybranych napełniaczy naturalnych na właściwości użytkowe otrzymanych materiałów. Prowadzenie takich badań ma duże znaczenie dla wielu gałęzi przemysłu. Ponadto na wyróżnienie zasługuje wysoki poziom badań z zakresu materiałów poliuretanowych oraz biegłość i wnikliwość Doktorantki w interpretacji wyników. Potwierdzeniem dobrego warsztatu badawczego z pewnością jest lista publikacji wydanych w czasopismach z listy JCR, lista 26 konferencji w których brała czynny udział oraz wykaz realizowanych projektów badawczych.

Podsumowując, moim zdaniem praca Pani mgr inż. Anny Bryskiewicz wyraźnie przewyższa wymogi stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk technicznych.

Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT

