

# Streszczenie

**Autor:** mgr inż. Małgorzata Nachman

**Promotor:** prof. dr hab. inż. Zbigniew Rosłaniec

**Promotor pomocniczy:** dr inż. Konrad Kwiatkowski

**Tytuł:** Budowa chemiczna, struktura fizyczna i zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu ETIUDA nr 2016/20/T/ST8/00190.

Przedmiotem badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej były multiblokowe elastomery uretanowe, wytwarzane z użyciem najpowszechniej stosowanych surowców. Oceniona została rola ich odmiennej budowy chemicznej w kształtowaniu struktury fizycznej (fazowej/domenowej) i jej wpływu na odporność na zużycie ścierne. Ponadto, badano wpływ innych czynników na odporność na zużycie ścierne, min.: nadmiar zastosowanego do syntezy izocyjanianu, masa cząsteczkowa oligomerolu, a także warunki wygrzewania.

W pracy przedstawiono ogólną wiedzę dotyczącą budowy chemicznej i struktury fizycznej poliuretanów oraz omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące zużywania tych materiałów. Zaprezentowano stan wiedzy dotyczącej czynników wpływających na kształtowanie morfologii elastomerów uretanowych i ich wpływu na właściwości fizyczne, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości zużyciowych. Wykazano lukę polegającą na braku doniesień literaturowych dotyczących powiązania budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomerów uretanowych z odpornością na zużycie ścierne.

W pracy badawczej wytworzono szereg elastomerów uretanowych o różnej zawartości segmentów sztywnych, z użyciem najczęściej stosowanych surowców o różnej budowie chemicznej. Syntezowane elastomery różniły się także nadmiarem izocyjanianu, masą cząsteczkową oligomerolu oraz temperaturą wygrzewania. Poznano morfologię wytworzonych elastomerów i powiązano ich budowę chemiczną oraz strukturę fazową z odpornością na zużycie ścierne. Zbadano twardość i zestawiono z odpornością na zużycie ścierne.

Uzyskane wyniki badań, posłużyły do potwierdzenia tezy, że decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych nie jest ich makroskopowa twardość lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna. Wykazano, że badane poliuretany pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ścierne. Ustalono, że różnice w zużyciu ściernym mogą być bardzo duże (nawet ponad

10-krotne). Dowiedziono zatem, że dla materiałów jakimi są elastomery uretanowe, nie powinno się wiązać twardości z odpornością na ścieranie. Wykazano, że największy wpływ na odporność na zużycie ścierne, wśród badanych czynników, ma nadmiar zastosowanego izocyjanianu. Udowodniono, że zdecydowany wpływ na zużycie ścierne mają oddziaływania międzycząsteczkowe, w szczególności wiązania wodorowe występujące pomiędzy segmentami sztywnymi a giętkimi na granicy faz. Struktura fazowa EPUR charakteryzująca się drobnymi wydzieleniami fazy twardej ma korzystny wpływ na odporność na zużycie ścierne.

Szczecin, 19.06.2018



Małgorzata Nachman

# Abstrakt

**Author:** Małgorzata Nachman, M.Sc. Eng.

**Supervisor:** Prof. Zbigniew Rosłaniec, PhD. Eng.

**Auxiliary supervisor:** Konrad Kwiatkowski, PhD. Eng.

**Title:** Chemical structure, physical structure and abrasive wear resistance of multiblock polyurethane elastomers

The PhD thesis was financially supported by National Science Centre in Poland, project ETIUDA 2016/20/T/ST8/00190.

The main goal of the PhD dissertation was to determine the effects of varying chemical composition of multiblock polyurethane elastomers on: their physical structure (microphase structure) and the resulting abrasive wear resistance properties. Moreover, the objective was the determination of the effect of many other factors on abrasion resistance, such as excess of the isocyanate, the molecular weight of a macrodiol or the annealing conditions. Furthermore, the goal was to prove that the macroscopic hardness, and therefore the content of hard segments in the polyurethane elastomers, is not a decisive factor affecting the abrasion resistance.

The general knowledge about the chemical structure and microphase structure of polyurethanes and the basic issues of friction and wear are presented. Moreover, the state of knowledge on the factors affecting the morphology of polyurethane elastomers and their influence on physical properties is presented. It has been shown that in the literature there is a lack of information describing the effect of chemical composition of polyurethane elastomers and the resulting physical structure on abrasive wear resistance.

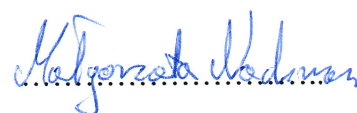
In the study a number of segmented polyurethane elastomers with different content of soft segments were synthesized, using the most common raw materials of various chemical structure. The synthesized elastomers also differed in excess of the isocyanate, the molecular weight of a macrodiol and the annealing temperature. The microstructure and abrasive wear resistance were characterized and related to the chemical composition. This allowed the determination of the relationship between the chemical structure, physical structure and abrasive wear.

The obtained test results confirmed the thesis that the decisive factor affecting the wear resistance of multiblock urethane elastomers is not their macroscopic hardness but chemical and physical structure. The results of the study showed that polyurethane elastomers, with the same hardness, strongly differ with the wear resistance. It has been shown that the differences in abrasive wear are substantial (even more than 10 times for materials with the same hardness). It has been



proved that for materials such as urethane elastomers, hardness should not be related to abrasion resistance. It has been shown that among the studied factors, the excess of the isocyanate has the greatest influence on the abrasive wear performance. It has been proved that the intermolecular interactions have a decisive influence on abrasive wear, in particular hydrogen bonding occurring between rigid and flexible segments at the interface. Therefore, the microphase structure characterized by small and fine hard phase domains has a beneficial effect on abrasion resistance.

Szczecin, 19.06.2018



Małgorzata Nachman



Warszawa, 25.05.2018 r.

dr hab. inż. Joanna Ryszkowska, prof. PW  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Warszawska  
02-507 Warszawa  
ul. Wołoska 141



## Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Nachman  
pt. „Budowa chemiczna, struktura fizyczna i zużycie ściernie multiblokowych elastomerów  
uretanowych ”  
przygotowanej na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego  
Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie  
wykonanej pod kierunkiem Pana Profesora dr hab. inż. Zbigniewa Rosłańca i Pana Doktora  
inż. Konrada Kwiatkowskiego

Podstawą do wykonania recenzji była uchwała Rady Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki  
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Szczecińskiego z dnia 15.05.2018 r i wynikające stąd Pismo Pana  
Dziekana tego Wydziału dr hab. inż. Mirosława Pajora prof. nadzw. z dnia 16.05.2018 r.

### Wartość merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Nachman dotyczy elastomerów poliuretanowych (EPUR). Materiały te są powszechnie stosowane w takich branżach jak: medycyna, górnictwo, przemysł maszynowy, rolnictwo, poligrafia i wiele innych. Często EPUR są stosowane do wytwarzania wyrobów, od których wymagana jest wysoka odporność na zużycie ściernie. Większość naukowców i użytkowników EPUR uznaje, że im większa ich twardość i moduł sprężystości tym wyższa odporność na zużycie ściernie. Jednakże nie zawsze tak jest. Ponadto systematycznie wzrasta ilość nowych substratów do produkcji EPUR, dlatego korzystne jest poznawanie relacji pomiędzy strukturą a właściwościami użytkowymi tych materiałów, a zwłaszcza zużyciem ściernym. Relacjom pomiędzy budową chemiczną, strukturą fizyczną i zużyciem ściernym elastomerów PUR poświęcona jest praca doktorska przedstawiona do recenzji.

Celem prac autorki była synteza i charakterystyka budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomerów poliuretanowych, aby wyjaśnić ich wpływ na zużycie ściernie tych materiałów. W ramach pracy doktorantka podjęła próbę wyjaśnienia wpływu na odporność na zużycie ściernie: budowy chemicznej substratów zastosowanych do syntezy EPUR, indeksu izocyjanianowego, warunków wygrzewania, masy cząsteczkowej oligomerolu, oraz zawartości segmentów sztywnych w EPUR.

Autorka pracy postawiła hipotezę, że decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ściernie multiblokowych elastomerów uretanowych nie jest ich makroskopowa twardość lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna.

Aby zweryfikować poprawność postawionej hipotezy badawczej autorka rozprawy zrealizowała obszerny zakres prac, który obejmował wykonanie syntez poliuretanów o różnej zawartości segmentów sztywnych, wykonanych z zastosowaniem często używanych



surowców o różnej budowie chemicznej. Do wytwarzania EPUR zastosowano: oligomerole o różnej budowie chemicznej oraz różnej masie cząsteczkowej, izocyjaniany i środki przedłużające łańcuch o różnej budowie chemicznej. Wykonano syntezy EPUR o podobnej zawartości segmentów sztywnych przy zróżnicowanym indeksie izocyjanianowym, syntezy EPUR o zróżnicowanej zawartości segmentów sztywnych poddanych wygrzewaniu w różnych temperaturach. Wykonane EPUR starannie scharakteryzowano. Wykonano oznaczenia gęstości, oszacowano średnie masy cząsteczkowe, oznaczono twardość i zużycie ściernie opisano budowę chemiczną i strukturę fizyczną EPUR. Starannie przeanalizowano zależności pomiędzy właściwościami a budową chemiczną i strukturą fizyczną wytworzonych materiałów.

Do charakteryzowania materiałów Autorka rozprawy zastosowała oznaczanie zużycia ściernego z zastosowaniem metody Schoppera- Schlobacha, gęstości, twardości, oznaczanie lepkości istotnej, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i szerokokątowe rozproszenie promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Autorka starannie przeanalizowała wyniki badań wykonanych z zastosowaniem wymienionych technik.

Na istotności przedstawionych w rozprawie wyników badań wskazują publikacje wyników badań w niej przedstawionych w czterech czasopismach z Listy Filadelfijskiej (wykaz A MNiSW) i jednej z wykazu B oraz sześć publikacji w materiałach konferencyjnych.

Doktorantka umiejętnie wprowadziła w tematykę badawczą, przygotowując bardzo starannie wstęp teoretyczny. W tej części pracy Autorka przedstawiła opis budowy chemicznej i struktury fizycznej multiblokowych elastomerów uretanowych. Po wprowadzeniu autorka opisała strukturę domenową i nadcząsteczkową EPUR. Opisała też wpływ budowy chemicznej substratów stosowanych do syntezy EPUR i innych czynników związanych z ich syntezą na kształtowanie struktury fizycznej i jej powiązanie z właściwościami. Wśród opisanych czynników był: wpływ budowy izocyjanianów, środków przedłużających łańcuch, budowy chemicznej segmentów giętkich i ich masy molowej, indeksu izocyjanianowego, udziału segmentów sztywnych, zastosowanej metody oraz parametrów procesu polimeryzacji. Ten rozdział wstępu teoretycznego Autorka zamknęła opisem wpływu budowy chemicznej i struktury fizycznej na zużycie ściernie elastomerów uretanowych. Kolejny rozdział dotyczy opisu zużycia ściernego elastomerów uretanowych. Autorka omówiła w nim przykłady zastosowań elastomerów uretanowych w węzłach tribologicznych, rodzaje zużycia towarzyszące tarcia, teorie dotyczące mechanizmów zużycia ściernego oraz metody najczęściej stosowane do oceny odporności na zużycie ściernie.

Opis części doświadczalnej pracy jej Autorka rozpoczęła od przedstawienia celu i zakresu pracy. W kolejnym rozdziale omówiono przygotowanie materiałów i próbek do badań. Następnie przedstawiona została charakterystyka metod badawczych.

Część pracy związaną z omówieniem wyników i ich dyskusją autorka zamknęła w trzech rozdziałach. W pierwszym z nich zostały omówione czynniki wpływające na zużycie ściernie elastomerów uretanowych. Wśród przeanalizowanych czynników znalazł się wpływ budowy chemicznej i masy cząsteczkowej oligomerów tworzących segment giętki, budowy izocyjanianów i środków przedłużających łańcuch tworzących segment sztywny, następnie przeanalizowano wpływ indeksu izocyjanianowego i warunków wygrzewania EPUR po procesie syntezy. W drugim rozdziale przeanalizowano zależność pomiędzy twardością i odpornością na zużycie ściernie badanych elastomerów. Ostatni rozdział to podsumowanie



i wnioski, po nim zamieszczono spis literatury, streszczenie po polsku i angielsku. W pracy autorka przedstawiła, też wykaz dorobku naukowego

Przeprowadzone badania pozwoliły mgr inż. Małgorzacie Nachman na zrealizowanie celów pracy.

### **Poprawność redakcyjna rozprawy**

Recenzowana praca doktorska liczy 138 stron. Po wprowadzeniu, praca została podzielona na trzy główne części: wstęp teoretyczny, część doświadczalną oraz wyniki i dyskusję. Wstęp teoretyczny Autorka przedstawiła na 42 stronach i zamknęła w trzech rozdziałach. Część doświadczalna została przedstawiona w 6 rozdziałach na 77 stronach. Proporcje analiz literaturowych i prac doświadczalnych są właściwe dla tego typu prac. Następnie przedstawiono spis literatury, wykaz dorobku naukowego Autorki streszczenie po polsku i angielsku.

Praca została napisana poprawnym językiem. Wzory chemiczne, schematy reakcji i rysunki zostały przygotowane starannie. Styl pisanie pracy nie budzi zastrzeżeń, ale znaleziono w niej pojedyncze błędy literowe, błędy interpunkcji i powtórzenia ( np. w nazwie PDI zniknęła litera, w spisie skrótów dwa razy powtórzono opis DMTA, a w spisie treści nie zamieszczono Literatury). Warto pamiętać, że w tekstach po polsku w tabelach nie podajemy wartości liczb z kropką tylko z przecinkiem, po tytułach tabel i rysunków nie stawiamy kropki. Na stronie 91 Autorka używa nie przetłumaczonej nazwy „polybutylene adipate”. Tabela 13 ta została mylnie podpisana. Opis rys. 70 uniemożliwia odczytanie, które EPUR były wygrzewane, w której temperaturze.

### **Uwagi krytyczne**

Autorka pracy przedstawiła obszerny materiał badawczy i niestety nie ustrzegła się błędów i niejasności, które wymieniono poniżej.

1. W opisie wszystkich oligomeroli Autorka podaje zgodnie z opisem producenta, że ich masa cząsteczkowa wynosiła 1000, 1800 albo 2000 g/mol, ale przy tym podaje też szeroki zakres liczby hydroksylowej. Niestety bardzo często masa cząsteczkowa oligomeroli znacząco odbiega od masy cząsteczkowej podawanej ogólnie przez dostawcę nawet o  $\pm 10\%$ . Czy przed przystąpieniem do syntez oznaczono liczbę hydroksylową i liczbę kwasową użytych oligomeroli?
2. Proces wygrzewania EPUR po procesie syntezy metodą dwuetapową prowadzono w temperaturze  $100^{\circ}\text{C}$  przez 3h, na jakiej podstawie przyjęto takie parametry procesu utwardzania dla EPUR z różnych grup oligomeroli.
3. Dlaczego proces syntezy z użyciem polimerycznego MDI był prowadzony bez zastosowania obniżonego ciśnienia w otwartych pojemnikach z zastosowaniem mieszania szpatułką. Nawet w trakcie krótkiego mieszania może dochodzić do zawilgocenia mieszaniny surowców. Czy w tak wytworzonych EPUR nie powstawało więcej wiązań mocznikowych.
4. Uwagi dotyczące analizy FTIR. W tabeli 5 przedstawiono opis pasm absorpcyjnych FTIR charakterystycznych dla EPUR. Budzi zastrzeżenia przypisanie zakresu  $1690 - 1735\text{ cm}^{-1}$  tylko grupom karbonylowym w wiązaniach uretanowych. Wielu autorów publikacji, na podstawie badań związków modelowych, pasma w zakresie  $1695 - 1700\text{ cm}^{-1}$  przypisuje



grupom karbonylowym w wiązaniach mocznikowych niezwiązanych wiązaniem wodorowym.

W opisie interpretacji widm FTIR autorka obliczyła indeks wiązań wodorowych i stopień separacji fazowej na podstawie obrazów pasm multipletowych w zakresie 1650 – 1770  $\text{cm}^{-1}$ . Ponieważ w przypadku poliestrouretanów i poliwęglanourethanów pasma od grup estrowych wchodzą w skład pasma multipletowego obliczenia mogą być obarczone znacznym błędem. Dlatego też przed obliczeniami prowadzi się rozkład pasma multipletowego, co pozwala wyeliminować pasmo pochodzące od grup estrowych. Warto też przeprowadzić analizę FTIR samych oligomeroli.

Po wyeliminowaniu z pasma multipletowego pasm składowych pochodzących od grup karbonylowych w grupach estrowych przystępuje się do analizy pasm składowych pochodzących od: związanych wiązaniami wodorowymi grup karbonylowych w ugrupowaniach mocznikowych, niezwiązanych wiązaniami wodorowymi grup karbonylowych w ugrupowaniach mocznikowych oraz związanych wiązaniami wodorowymi grup karbonylowych w ugrupowaniach uretanowych, niezwiązanych wiązaniami wodorowymi grup karbonylowych w ugrupowaniach uretanowych. Ta analiza dopiero pozwala na obliczenia indeksu wiązań wodorowych i stopnia separacji fazowej.

Autorka obliczenia indeksu wiązań wodorowych i stopnia separacji fazowej prowadziła wykorzystując do obliczeń poziom absorpcji (wysokość pików), a nie ich pole, co także w znacznym stopniu wpływa na wyniki analizy.

5. Omawiając wyniki oceny wpływu budowy chemicznej oligomeroli na odporność na zużycie ściernie EPUR Autorka wiąże odporność na zużycie z gęstością EPUR. To wyjaśnienie jest dyskusyjne.

Różnice w budowie chemicznej segmentów giętkich skutkują zmianą gęstości, ale to różna giętkość tych segmentów decyduje o odporności EPUR na zużycie ściernie. Analizując budowę chemiczną oligomeroli można stwierdzić, że największą giętkością cechuje się segment z oligoeterodiolu a najmniejszą giętkością segment z oligoestrodiołu. Autorka taką interpretację potwierdza w dalszej części pracy omawiając wyniki analizy termogramów DSC.

6. Na termogramach DSC (rys. 42, 43, 44, 59, 67) zaznaczono temperaturę T1 i T3, a nie opisano tych przemian w opisie wyników.
7. Na podstawie widm FTIR przedstawionych na rys. 49 można stwierdzić, że dla obydwu grup EPUR tych wytworzonych z p-MDI jak i tych z m-MDI przy większej zawartości segmentów sztywnych bardzo wyraźnie wzrasta zawartość ugrupowań mocznikowych. Jak Autorka tłumaczy to zjawisko?
8. W tabeli 13-tej budzi wątpliwość wynik entalpii topnienia dla próbki z PUR/m-MDI zawierających 70% segmentów giętkich. Im więcej segmentów giętkich, tym więcej fazy krystalicznej w obszarze fazy miękkiej zdolnej do krystalizacji. Wyniki wskazują, że próbka nie została poprawnie wykonana.
9. Jak przedstawiono w tabeli 20 wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego (INCO) wzrastała lepkość istotna EPUR, która pośrednio pozwala ocenić średnią masę cząsteczkową poliuretanu. Jak Autorka wyjaśni zmiany lepkości istotnej badanych EPUR w funkcji INCO w kontekście wykresu przedstawionego na rys. 10.

Budzi wątpliwości interpretacja wyników badań zmian lepkości istotnej w funkcji indeksu izocyjanianowego przedstawionych na rys. 62. Wyniki te wskazują, że wszystkie analizowane



próbki miały INCO poniżej wartości pozwalającej uzyskać maksymalną masę cząsteczkową. Badanie to potwierdza, że masa cząsteczkowa oligomeru zastosowanego do wytwarzania EPUR przy zmiennym INCO jest inna niż podał dostawca. Rzeczywisty INCO w wytworzonych EPUR jest niższy niż założyła Autorka rozprawy

10. Przez jaki czas wygrzewano EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich.
11. Czy wynik dla próbki PUR 65 wygrzewanej w 120°C, nie jest błędem przypadkowym.
12. W jakiej temperaturze wygrzewano materiały przedstawione na rys.73.
13. Autorka niekonsekwentnie opisuje temperatury charakterystyczne na termogramach DSC. Np. na rys. 73 przyjęto, że temperatura  $T_m$  opisuje przemianę porządek – nieporządek w fazie twardej, a na wcześniej przedstawionych termogramach  $T_m$  wiązano z topnieniem fazy krystalicznej zbudowanej z segmentów giętkich.
14. Budzi wątpliwość, czy w próbkach wykonanych przy największym indeksie izocyjanianowym powstawały wiązania allofaniańowe, o których Autorka napisała w podsumowaniu. W próbkach tych nie było nadmiaru grup izocyjanianowych, aby mogły się tworzyć z nich wiązania allofaniańowe.

#### Ocena końcowa:

Uważam, że przedstawiona do oceny praca doktorska dotyczy ważkiego tematu możliwości sterowania właściwościami elastomerów poliuretanowych, które pozwalają na uzyskanie materiałów o wysokich właściwości użytkowych, a zwłaszcza o dużej odporności na zużycie ścierne.

W wyniku badań wykonanych w ramach recenzowanej pracy uzyskano wiele wartościowych rezultatów. Mgr inż. Małgorzata Nachman zrealizowała szeroki program badawczy, prowadząc eksperymenty z zastosowaniem różnych technik badawczych i analizując ich wyniki. Wyniki te Doktorantka wnikliwie przeanalizowała w oparciu o dostępną wiedzę literaturową.

Mimo uwag krytycznych wyrażonych w niniejszej recenzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Nachman spełnia warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Małgorzaty Nachman do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Joanna Ryszkowska



Dr hab. inż. Aleksander Prociak, prof. PK  
Politechnika Krakowska  
Katedra Chemii i Technologii Polimerów  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Nachman  
pt. „Budowa chemiczna, struktura fizyczna i zużycie ściernie multiblokowych  
elastomerów uretanowych”**

Podstawa: zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki,  
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie,  
Pana dr hab. inż. Mirosława Pajora, prof. nadzw., z dnia 16.05.2018 r.

## **Wprowadzenie**

Poliuretany należą do materiałów polimerowych, których dynamiczny rozwój w ostatnich latach odzwierciedlony został zarówno w skali produkcji, przekraczającej obecnie 20 mln ton rocznie, jak również w różnorodności wytwarzanych produktów. Duża dynamika wzrostu produkcji materiałów poliuretanowych jest spowodowana m.in. szeroką bazą surowcową oraz możliwościami wytwarzania produktów o zaprojektowanych właściwościach. Tworzywa poliuretanowe wytwarzane są przede wszystkim w postaci materiałów piankowych. Niemniej jednak, obecnie coraz więcej wytwarza się kompozycji poliuretanowych, przeznaczonych do otrzymywania produktów litych w postaci różnorodnych elastomerów, lakierów, klejów, szczeliw itp. Różnorodne aplikacje elastomerów sprawiają, że materiałom tym stawiane są specyficzne i często zróżnicowane wymagania, zależne od rodzaju przewidywanych aplikacji.

Powierzchniowa znajomość tematyki poliuretanów oraz obiegowe opinie użytkowników materiałów elastomerowych często prowadzą do niewłaściwego ich doboru do określonego zastosowania. Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Nachman pt. „Budowa chemiczna, struktura fizyczna i zużycie ściernie multiblokowych elastomerów uretanowych”, której promotorem jest Pan prof. dr hab. inż. Zbigniew Rosłaniec, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Konrad Kwiatkowski, jest zarówno źródłem wiedzy, jak i praktycznych informacji dla wytwórców oraz użytkowników elastomerów poliuretanowych.

## **Ogólna charakterystyka rozprawy**

Recenzowana rozprawa doktorska została przedstawiona na 138 stronach i ma klasyczny podział na części literaturową i doświadczalną, które zajmują odpowiednio 37 i 77 stron.

Ponadto, praca zawiera spis treści, wykaz ważniejszych skrótów i symboli stosowanych w tekście, cel i zakres badań, spis literatury, wykaz dorobku naukowego Autorki oraz streszczenia w języku polskim i w języku angielskim. Spis literatury obejmuje 184 pozycje, z czego tylko ok. 10% stanowią pozycje z ostatnich 5 lat. Wśród cytowanych pozycji literaturowych zdecydowanie największy udział mają artykuły opublikowane w czasopismach naukowych. W bibliografii uwzględniono 3 artykuły, których współautorką jest Pani mgr inż. Małgorzata Nachman.

### **Uwagi szczegółowe**

We wstępie do rozprawy doktorskiej (rozdział 1), Pani mgr inż. Małgorzata Nachman zwróciła uwagę na znaczenie umiejętności przewidywania właściwości użytkowych różnych materiałów, podkreślając problemy w projektowaniu materiałów polimerowych. Podkreśliła także duże praktyczne znaczenie elastomerów poliuretanowych o zwiększonej trwałości eksploatacyjnej. Informacja o braku usystematyzowanych danych dotyczących powiązania budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej elastomerów z ich właściwościami, szczególnie z odpornością na zużycie ścierne była podstawą do krótkiego zasygnalizowania celu przeprowadzonych badań.

Zasadniczy przegląd literatury został przedstawiony w rozdziałach 2 i 3, przy czym w tym pierwszym Autorka skupiła się na zaprezentowaniu stanu wiedzy dotyczącej budowy chemicznej i struktury fizycznej multiblokowych elastomerów poliuretanowych w powiązaniu z ich właściwościami fizycznymi. W rozdziale 2 przedstawione zostały podstawowe informacje związane z surowcami stosowanymi do wytwarzania elastomerów poliuretanowych, ich różnorodnością i wynikającą z tego faktu złożonością budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej. Ponadto, omówione zostały najpopularniejsze komponenty stosowane do wytwarzania elastomerów poliuretanowych, w tym komponenty zawierające grupy hydroksylowe, aminowe i izocyjanianowe. Zwrócono uwagę na znaczenie oddziaływań międzycząsteczkowych, których występowanie jest ściśle powiązane z budową chemiczną użytych surowców, zawartości segmentów sztywnych i elastycznych oraz separacji fazowej w aspekcie właściwości użytkowych wytwarzanych elastomerów. W końcowej części tego rozdziału zaprezentowano przykłady z literatury odnoszące się do zależności pomiędzy budową, a odpornością na zużycie ścierne elastomerów poliuretanowych.



Rozdział 3 poświęcony został omówieniu różnych kwestii dotyczących zużycia ściernego. Przedstawione zostały mechanizmy deformacji i niszczenia powierzchni wskutek działania sił tarcia. Szczegółowo opisano zjawiska powstawania zadrapań i zarysowań, powstawania mikropęknięć oraz tworzenia i odrywania tzw. grzbietów. Na zakończenie części literaturowej omówione zostały metody badań najczęściej stosowane do oceny odporności elastomerów na zużycie ściernie, przedstawione zostały schematy urządzeń oraz podane numery odpowiednich norm.

Treść części literaturowej jest ściśle powiązana z zaplanowanym zakresem badań, przeprowadzonych w części doświadczalnej. Niestety brakuje podsumowania dokonanego przeglądu stanu wiedzy. Zwykle zwięzłe podsumowanie jest podstawą do sformułowania hipotezy badawczej i celu pracy oraz spójnego połączenia części literaturowej z eksperymentalną. Niemniej jednak biorąc pod uwagę treści przedstawione w obu rozdziałach przeglądu literaturowego podjęte badania zmierzające do określenia wpływu budowy chemicznej różnych surowców polioliowych, indeksu izocyjanianowego oraz warunków wytwarzania multiblokowych elastomerów poliuretanowych na strukturę fizyczną otrzymanych elastomerów, a w konsekwencji na ich właściwości są w pełni uzasadnione.

Na początku części doświadczalnej Pani mgr inż. Małgorzata Nachman przedstawiła charakterystykę stosowanych surowców i informację na temat sposobu ich przygotowania do syntezy elastomerów, a także opisała metody otrzymywania próbek do badań. W tej części rozprawy brakuje kilku istotnych informacji, przede wszystkim nie zostały jednoznacznie określone wartości liczby hydroksylowej stosowanych polioli, a także średnie masy cząsteczkowe. Te informacje są istotne z punktu widzenia dyskusji uzyskanych wyników badań. Ponadto, Autorka wśród oligoeterodioli nie scharakteryzowała poli(tlenku tetrametyleny) – Terethane® 1800, który był używany jako komponent polioliowy do wytworzenia niektórych próbek elastomerów. W prowadzonych badaniach zastosowano 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometan (MOCA) o czystości 85%, ale nie przedstawiono żadnych informacji o rodzaju zanieczyszczeń zawartych w tym surowcu, co również mogło mieć wpływ na jakość wytworzonych materiałów elastomerowych.

W opisie metody prepolimerowej, Pani mgr inż. Małgorzata Nachman zwróciła uwagę na fakt, że istotnym czynnikiem, mającym wpływ na jakość wytworzonych elastomerów jest całkowite odwodnienie i odgazowanie surowców przed syntezą i przedstawiła warunki w jaki osuszano reagenty. Natomiast nie ma informacji co było podstawą do zakończenia procesu osuszania. Ponadto, Autorka stwierdziła, że w przypadku metody jednoetapowej, komponenty



zmieszane ręcznie były wlewane do formy. Czy taki sposób mieszania składników zapewniał ich odpowiednią homogenizację? Czy w trakcie mieszania składników nie wprowadzono powietrza, którego pęcherzyki mogły powodować defekty w tak otrzymanych próbkach?

W rozdziale 6 przedstawiona została charakterystyka metod badawczych. W opisach metod zawarto wystarczające informacje. Niepotrzebna jest ponowna ilustracja aparatu do badania zużycia ściernego na rys. 35b, który wcześniej przedstawiono na rys. 25.

Wyniki przeprowadzonych badań i ich dyskusję przedstawiono w rozdziale 7. Struktura tego rozdziału jest uporządkowana, a Autorka w sposób czytelny prezentuje wyniki badań, każdorazowo wprowadzając czytelnika w tematykę danego podrozdziału powołując się przy tym na odpowiednie pozycje bibliograficzne. Niektóre informacje są niepotrzebnie powtarzane. Na przykład w rozdziale 7.1.1, dotyczącym wpływu budowy chemicznej oligomeroli na właściwości otrzymanych elastomerów, ponownie prezentowana jest charakterystyka oligomeroli przedstawiona w rozdziale 5. Przy tym nie podano konkretnych wartości liczby hydroksylowej, a jedynie ich zakresy. Przedstawione w tabeli 7 ilości użytego MDI wskazują, że Autorka założyła, że wszystkie porównywane oligomerole charakteryzują się taką samą liczbą hydroksylową.

Prowadząc dyskusję otrzymanych wyników, Pani mgr inż. Małgorzata Nachman często odnosi się do rezultatów opisanych w literaturze. Omówienie wyników jest stosunkowo szczegółowe i Autorka podjęła starania wyjaśnienia prezentowanych zależności, a także nieoczekiwanych rezultatów. Jednak w niektórych przypadkach proponowane uzasadnienia budzą wątpliwości, zwłaszcza biorąc pod uwagę brak dokładnej charakterystyki stosowanych surowców. W przypadku przedłużaczy łańcucha interpretacja pewnych zjawisk jest trudna ze względu na brak informacji o zanieczyszczeniach w komponencie MOCA. Ponadto, MOCA w stosunku do butanodiolu różni się nie tylko rodzajem grupy reaktywnej (odpowiednio aminowa i hydroksylowa), ale także obecnością pierścieni aromatycznych. Interpretując wyniki badań DSC, Pani mgr inż. Małgorzata Nachman sugeruje, że elastomer z udziałem MOCA jest usieciowany, gdyż MOCA jest opisywany w literaturze jako doskonały środek sieciujący. Czy rzeczywiście, zastosowany w przygotowaniu tych próbek niewielki nadmiar składnika izocyjanianowego mógł być wystarczający do wytworzenia wiązań sieciujących?

Wątpliwości budzi też interpretacja wyników badań dotyczących wpływu indeksu izocyjanianowego na właściwości wytworzonych elastomerów. Nieoczekiwane i niezrozumiałe jest zmniejszenie odporności na zużycie ściernie próbki z indeksem izocyjanianowym 1,0, zwłaszcza w aspekcie jednoznacznej tendencji zmian gęstości,



twardości i lepkości istotnej. Ponadto, próba powiązania najwyższej lepkości istotnej elastomeru otrzymanego przy zastosowaniu indeksu izocyjanianowego 1,1 w aspekcie rozpuszczalności tego materiału z tworzeniem się i rozpadem wiązań allofanianowych w mojej opinii nie jest właściwa. Przyczyna raczej tkwi w wielkości masy cząsteczkowej, której określenie mogłoby dać odpowiedź na powyższe wątpliwości.

Przedstawione w rozdziale 8 porównania wyników twardości i odporności na zużycie ściernie dla różnego rodzaju badanych materiałów elastomerowych potwierdziły, że nie można mówić o jednoznacznej zależności zużycia ściernego od twardości elastomeru poliuretanowego. Wnioski zawarte w rozdziale 9 są generalnie związane z zaprezentowanymi w pracy wynikami i potwierdzają postawioną przez Panią mgr inż. Małgorzatę Nachman tezę, że odporność elastomerów poliuretanowych na zużycie ściernie zależy przede wszystkim od budowy chemicznej zastosowanych komponentów i struktury nadcząsteczkowej wytworzonych materiałów.

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana poprawnie pod względem gramatyczno-stylistycznym i zawiera nieliczne błędy o charakterze edycyjnym, których przykłady przedstawiono poniżej:

- na str. 5 jest „1,4-fenyeno-diizocyjanian” powinno być „1,4-fenylenodiizocyjanian”
- na str. 5 jest „poli(tlenek propanu)” powinno być „poli(tlenek propylenu)”
- wiązanie biuretowe powstaje w wyniku reakcji grupy izocyjanianowej z mocznikową, a nie z allofanianową, jak to błędnie przedstawiono na rys. 11,
- w stosunku do podmiotów policzalnych należy używać określenia liczba, a nie ilość, np. liczba moli, grup, etapów.

## **Podsumowanie**

W mojej opinii wyniki badań własnych przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład Autorki w rozwój technologii wytwarzania elastomerów poliuretanowych. Generalnie syntezy materiałów zostały zaplanowane w sposób logiczny, a wykonane pomiary były liczne i czasochłonne. Pani mgr inż. Małgorzata Nachman zrealizowała badania, których efektem naukowym są liczne zależności właściwości elastomerów poliuretanowych od ich budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej. Uzyskane wyniki badań są interesujące zarówno dla pracowników naukowych, jak i dla producentów materiałów elastomerowych.

Pani mgr inż. Małgorzata Nachman wykazała się wiedzą w zakresie syntezy tworzyw poliuretanowych, znajomością różnych technik badawczych i umiejętnością interpretacji uzyskanych wyników, co pozwoliło na otrzymanie materiałów elastomerowych o zróżnicowanej budowie chemicznej i strukturze fizycznej oraz dokonanie właściwej ich charakterystyki. Nadmienić należy także, że Pani mgr inż. Małgorzata Nachman jest współautorem 7 artykułów z listy A i 2 artykułów z listy B Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, przy czym w 5 przypadkach jest pierwszym autorem.

W mojej opinii praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w ustawie o tytule i stopniach naukowych. W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Nachman do dalszych etapów przewodu doktorskiego na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki.

Kraków, 15.06.2018 r.

Handwritten signature in blue ink, reading "Aleksander Prociw".



**Uchwała nr 91a /2018**  
**Rady Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki**  
**Zachodniopomorskiego Uniwersytetu**  
**Technologicznego w Szczecinie**  
**z dnia 18 września 2018 r.**

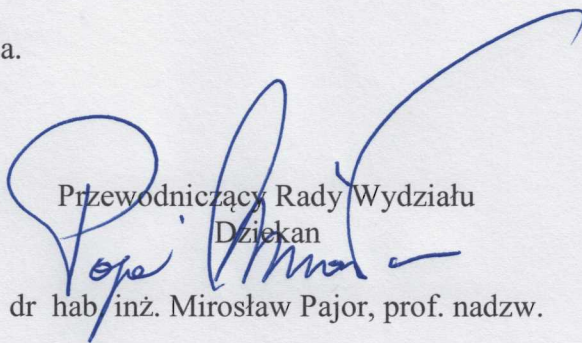
w sprawie: nadania stopnia doktora **mgr inż. Małgorzaty Nachman.**

§ 1

Rada Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, działając na podstawie art. 14 ust.2 pkt 5 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22.09.2012, (Dz.U. nr 204 z dn. 30.09.2011 r, poz. 1200), w sprawie *szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* **nadaje mgr inż. Małgorzacie Nachman stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.**

§ 2

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

  
Przewodniczący Rady Wydziału  
Dziekan  
dr hab. inż. Mirosław Pajor, prof. nadzw.