

Wrocław, 12.11.2013.

Prof. dr hab. inż. Jacek Pigłowski, prof. zw. PWr  
Wydziałowy Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów  
Politechnika Wrocławska

Recenzja dorobku naukowego oraz jednotematycznego cyklu publikacji

dr inż. Ewy Kicko-Walczak pt.

„Bezhalogenowe metody ograniczania palności polimerów chemoutwardzalnych”

zgłoszonych we wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie  
Nauki Techniczne w dyscyplinie Technologia Chemiczna

## 1. Podstawa

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej pana prof. dr hab. inż. Zygmunta Kowalskiego, nr C07.521-3626/2013 z dnia 30 września 2013 roku, informującego o decyzji Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów o powołaniu na recenzenta w postępowaniu w przewodzie habilitacyjnym pani dr inż. Ewy Kicko-Walczak. Opinia została przeprowadzona w oparciu o załączoną przez Wydział dokumentację.

## 2. Podstawowe dane o habilitantce

Dr inż. Ewa Kicko-Walczak ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w roku 1971 w zakresie specjalności Lekka technologia Organiczna/Technologia tworzyw sztucznych. Praca magisterska zatytułowana była „Otrzymywanie i właściwości poliuretanów o ograniczonej palności.”

Habilitantka bezpośrednio po studiach rozpoczęła pracę w Instytucie Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie. Tam też obroniła pracę doktorską zatytułowaną „Badania nad modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych dodatkami

SEKRETARIAT WIITCh

Wpłynęło dnia 27.11.13

1

L.Dz. 4.6.15/2013

zmniejszającymi parowanie styrenu podczas przetwórstwa”. Promotorem pracy był pan prof. dr inż. Piotr Penczek. W Instytucie Chemii Przemysłowej habilitantka przepracowała 38 lat, aż do 2010 roku, kiedy to rozpoczęła pracę w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddziale Zamiejscowym Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie. Należy podkreślić, że w uznaniu osiągnięć badawczych, zdobytego doświadczenia i umiejętności powierzano habilitantce w Instytucie szereg funkcji od kierownika Pracowni Żywic Poliestrowych, poprzez kierownika Zakładu Żywic Konstrukcyjnych do funkcji Głównego Specjalisty Badawczo-Technicznego.

### **3. Ocena dorobku naukowego autorki**

Habilitantka jest autorką lub współautorką 62 prac opublikowanych w recenzowanych czasopismach polskich i zagranicznych o obiegu międzynarodowym. 51 prac to publikacje, które powstały po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Sumaryczny współczynnik oddziaływania tzw. *impact factor* dla opublikowanych prac wynosi 14,492, w tym po uzyskaniu stopnia doktora 14.354. Prace autorki były cytowane 102 razy, co wskazuje, że jedna praca była średnio cytowana zaledwie dwa razy. Biorąc pod uwagę długoletni okres działalności zawodowej habilitantki stwierdzam, że zarówno sumaryczny IF jak i liczba cytowań nie są imponujące. Potwierdza to, że dorobek habilitantki nie jest odkrywczy i stanowią go prace raczej badawcze lub doświadczalne, w mniejszym stopniu o charakterze naukowym, które mogłyby stanowić inspirację do dalszych badań, wytyczać nowe kierunki rozwoju materiałów czy metod badawczych, które mogłyby służyć do oceny właściwości fizykochemicznych materiałów.

Do dorobku naukowego habilitantki zaliczyć też trzeba jej aktywny udział w aż 80 krajowych oraz zagranicznych konferencjach i sympozjach. Wartość oddziaływania tych wystąpień nie musi być mniejsza od wartości publikacji, zwłaszcza, że autorka prezentowała swoje wyniki na wielu prestiżowych konferencjach polimerowych w Europie i Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej.

Wspomnieć należy o autorstwie habilitantki w dwóch monografiach: Polymer Yearbook Series vol.22; "Polymers and Composites. Synthesis, Properties and Applications, Nova Science Publ. Inc, New York 2007, rozdział 5 zatytułowany: Thermal stability and fire retardancy of thermoset resins, oraz Handbook of Chemistry and Biochemistry, Nova Science Publ. Inc, New York 2010, rozdział 24 zatytułowany: Flame retardation of

unsaturated polyester resins and glass-reinforced polyester laminates with use of halogen-free modification. W autoreferacie autorka wspomina o trzech amerykańskich monografiach, natomiast w załączniku 4a znajdują tylko dwie.

Analizując dorobek habilitantki zwróciłem uwagę na dwie monografie wydane przez oficynę Wydawniczą Politechniki Warszawskiej, jedną z roku 2003, zatytułowaną „Studia nad proekologiczną modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych. Zmniejszenie emisji styrenu i obniżenie palności” i drugą z roku 2004 zatytułowaną „Opracowanie technologii wytwarzania nowych ekologicznych żywic poliestrowych. Zmniejszenie emisji styrenu i obniżenie palności”. Pierwsza zawiera 139 stron a druga 142 strony. To rzadki przypadek, by autor zmierzający do habilitacji, w tak krótkim okresie opublikował tak obszerne prace, których objętość przekracza znacząco liczbę stron publikacji zgłoszonych do oceny w ramach postępowania habilitacyjnego. Pytanie, której pracy zawartość jest bardziej znacząca, jakie występują tu różnice, zwłaszcza, że tytuły wspomnianych monografii są bardzo podobne?

#### **4. Analiza jednotematycznego cyklu publikacji**

Przedstawiony do oceny zestaw prac to 9 publikacji i 2 patenty związane głównie z opracowaniem sposobów ograniczenia palności żywic poliestrowych i epoksydowych.

W pracy „Study on flame retardant unsaturated polyester resins – an overview of past and new developments” opublikowanej w Polimerach autorka analizuje skuteczność szeregu uniepalniaczy poczynając od najstarszych zawierających atomy chlorowca, poprzez uwodnione napełniacze mineralne, związki zawierające fosfor aż po związki nieorganiczne takie jak ditlenek cyny  $\text{SnO}_2$ , wodorotlenki glinu i magnezu, trójtlenek molibdenu i inne. Sądzę, że dogłębna analiza literaturowa dała autorce asumpt do badań nad wykorzystaniem nieorganicznych tlenków metali i ich soli jako środków ograniczających palność żywic mimo, że jak stwierdza skuteczna jest też metoda wprowadzenia do żywicy epichlorohydryny na drodze kopolimeryzacji z kwasami dikarboksyłowymi.

Konsekwencją takiej decyzji było opracowanie kompozycji nienasyconej żywicy poliestrowej zawierającej dodatek hydroksycynianu cynku  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  i uwodnionego boranu cynku  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  dla której zwiększono indeks tlenowy do wartości 44,4%, co w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą uznać należy za wynik znaczący.

Dwie prace habilitantki mają charakter badań podstawowych i dotyczą mechanizmu rozkładu żywicy oraz stosowanych środków uniepalniających. W pracy pt. „Flame retarded

halogenated unsaturated polyester resins: thermal decomposition study” bada wpływ hydroksycynianu cynku na przebieg rozkładu żywicy poliestrowej w czasie (TG) oraz metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i spektroskopii mas próbuje zanalizować związki powstające w trakcie spalania. Udało się potwierdzić powstawanie bezwodnika maleinowego w temperaturze 330<sup>0</sup>C a w nieco wyższych temperaturach obecność styrenu i innych związków aromatycznych. Analiza, zwłaszcza dotycząca spektroskopii mas jest jednakże bardzo powierzchowna. Przedstawione w pracy „Thermal decomposition kinetics of polyester resins” wyniki kinetyki rozkładu żywicy poliestrowej zawierającej różne ilości hydroksycynianu cynku (wodorotlenku cynowo cynkowego), dyskutowane są w kategoriach heterogenicznego procesu, w którym wokół dodatku wodorotlenku tworzą się sferyczne bariery, które spowalniają przepływ ciepła ze strefy rozkładu do substratu.

W swojej działalności badawczej habilitantka udowodniła, że potrafi sięgać po metody oceny odpowiednie do charakteru zagadnień, które zamierza wyjaśnić. Przykładem może być tu wykorzystanie kalorymetrii stożkowej (praca nr 4). Badanie palności jest przykładem, że stosunkowo obiektywną ocenę działania środka uniepalniającego można uzyskać stosując szereg komplementarnych metod oceny (często uzyskuje się sprzeczne wyniki).

Wiele prac habilitantki ma charakter pracy doświadczalnej, której celem jest optymalizacja składu kompozycji w zamiarze osiągnięcia najlepszych rezultatów o charakterze użytkowym. Przykładem jest praca zatytułowana „Wpływ bezhalogenowej modyfikacji żywic epoksydowych na poziom ich uniepalnienia” która ukazała się w Polimerach w roku 2005. Autorka wykorzystwała znane handlowe antypiryny, dedykowane specjalnie do tego rodzaju żywic i wykorzystwała je do modyfikacji krajowych żywic epoksydowych. Wynikiem jest opracowanie receptury, która daje gwarancję dobrych właściwości fizykochemicznych końcowego wyrobu przy zachowaniu korzystnych właściwości reologicznych istotnych dla procesu przetwórstwa.

Podobny charakter ma opublikowana w roku 2008 w czasopiśmie „Przemysł Chemiczny” praca zatytułowana „Nowa generacja niepalnych żywic epoksydowych z zastosowaniem polimerowego układu utwardzającego”. Praca dotyczy zastosowania układu sieciującego, poli(metylofosfonianu m-fenylenu), pełniącego jednocześnie – ze względu na obecność grup fosfoniowych – rolę środka uniepalniającego. Podobnie jak w poprzednio omawianej pracy zastosowano handlowe produkty, co czyni publikację mało innowacyjną. Budzą więc zdziwienie końcowe wnioski pracy, a zwłaszcza sprzeczne stwierdzenia, że autorka

„potwierdziła dużą efektywność działania polimerowego fosforowego związku sieciującego” i równocześnie „w nowy, unikatowy sposób” usieciowano żywice epoksydowe”. W mojej ocenie stwierdzenia te są sprzeczne. Na czym ma polegać unikalne rozwiązanie, w którym do modyfikacji stosuje się znany, handlowy produkt, wykorzystywany już wielokrotnie do podobnych celów?

W ostatnim okresie habilitantka zajęła się modyfikacją fizyczną żywicy epoksydowej (Epidian 6, produkt Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna) utwardzanej w klasyczny sposób trietanolaminą oraz nienasyconej żywicy poliestrowej (Polimal-109-32K, również produkt Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna) utwardzanej roztworem wodoronadtlenku MEK w ftalanie dimetylu. O ile we wcześniejszych pracach nacisk położony był na analizę chemiczną produktów rozkładu i mechanizm oddziaływania związków zmniejszających palność, to w pracy „Uniepalnianie chemoutwardzalnych materiałów polimerowych metodą modyfikacji bezhalogenowej” (Przemysł Chemiczny 91/8(2012)) autorka skierowała swoje zainteresowanie na pochodne montmorylonitu i ekspandowany grafen, jako czynniki zmieniające właściwości barierowe, tym samym wpływające na transport tlenu do strefy palącego się polimeru czy utrudniające transport ciepła. Nie jest zadaniem recenzenta dorobku naukowego oceniać szczegółowo poszczególne publikacje, gdyż jest oczywiste, że były one już recenzowane a za ich poziom odpowiadają recenzenci redakcyjni a także redakcja, która wyraziła zgodę na opublikowanie prac. W omawianym przypadku z racji, że jest to pierwsza publikacja habilitantki, w której wykorzystuje montmorylonit i być może zechce badania nad wykorzystaniem montmorylonitu kontynuować, chciałbym poczynić kilka uwag. Charakterystyka wykorzystywanego w pracy montmorylonitu jest dalece nie wystarczająca. Przede wszystkim brak jest dowodów, że warstwowy glinokrzemian uległ delaminacji. Bez dyfraktometrii rentgenowskiej czy elektronowej mikroskopii transmisyjnej nie można tego ustalić. Nawet doświadczony badacz zagadnień adsorpcji i interkalacji nie może przy obecnym stanie wiedzy przewidzieć jaki będzie efekt wymiany jonowej w montmorylonicie. Błędne jest stosowanie terminu nanozwiązki na określenie cząstek, w których co najmniej jeden z wymiarów jest rzędu kilku do kilkunastu nanometrów. Czy pojedyncza cząsteczka wody jest nanozwiązkiem? Nawet powszechnie już wykorzystywany w skali przemysłowej organofilizowany montmorylonit jest tylko „zwykłym” napełniaczem, dopóki w określonych warunkach przetwórstwa jego ziarna nie ulegną rozpadowi na pojedyncze warstwy lub pakiety składające się z kilku warstw, co prowadzi do powstania

materiału hybrydowego powszechnie określanego jako nanokompozyt. W tym kontekście kuriozalnie brzmi zdanie habilitantki, że cytuję: „zdyspergowanie zmodyfikowanego MMT w matrycy polimerowej, w postaci rozwarstwionych nanokompozytów, zbadano metodą rentgenograficzną” .

Podsumowując dorobek naukowy dr inż. Ewy Kicko-Walczak, stwierdzam, że nie jest on imponujący ilościowo i jakościowo. Większość publikacji charakteryzuje się identycznym schematem procedury eksperymentalnej i układem treści. Z jednej strony świadczy to o sprawdzonym warsztacie badawczym, z drugiej jednak trochę razi. Wiele publikacji nosi prawie identyczny tytuł np. „Nowe ekologiczne nienasycone żywice poliestrowe generacji LSE, *Przemysł Chemiczny*, 1998,**77**(3), i „New ecological polyester resins with styrene evaporation suppressant”, *Macromol. Symp.*, 1998,**1**, 265-273. Na marginesie tej uwagi zastanawiałem się dlaczego pani dr inż. Ewa Kicko-Walczak , niewątpliwie jeden z czołowych w kraju ekspertów w technologii żywic poliestrowych i epoksydowych nie odważyła się wprowadzić do obiegu polskich odpowiedników skrótów SES czy LSE. Czy określenie żywice o obniżonej emisji styrenu tak źle brzmi, że trzeba mówić żywice typu LSE. Brak tu konsekwencji, dlaczego autorka pisze o nienasyconych żywicach poliestrowych używając polskiego skrótu NŻP a nie stosuje angielskiej terminologii UPRs (unsaturated polyester resins)?

Podczas lektury prac habilitantki stwierdziłem też, że publikowała ona te same wyniki w różnych czasopismach pod innymi tytułami. Praca z roku 2003 „Badania nad mechanizmem rozkładu termicznego nienasyconych żywic poliestrowych o obniżonej palności” opublikowana w *Polimerach* zawiera dokładnie te same wyniki co prace „Flame-retarded halogenated unsaturated polyester resins: thermal decomposition study” i „Kinetics of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability” opublikowane w tym samym roku odpowiednio w *Journal of Polymer Engineering* i *Journal of Applied Polymer Science*. Prace zawierają identyczne rysunki, schematy i równania kinetyczne. Fakt ten nie ma wprawdzie wpływu na ocenę wartości naukowej prac ale stanowi pewien problem etyczny, trudno bowiem zakładać, że tak doświadczony pracownik naukowo-badawczy nie zdawał sobie sprawy, że wysłanie artykułu do publikacji jest równoznaczne z deklaracją o jego oryginalności. W świetle posiadanych informacji, ta sprawa miała już swój epilog i konsekwencje i chyba w obecnej ocenie nie ma co do tego wracać.

Zainteresowania naukowe habilitantki dotyczą wąskiego wycinka chemii i technologii polimerów. Zwykle po doktoracie, w wyniku zdobytego doświadczenia, staży postdoktorskich w innych ośrodkach akademickich, rośnie dojrzałość pracownika nauki, co przejawia się znaczącym poszerzeniem problematyki badań, pojawieniem się nowych tematów czy nieodzowną we współczesnej nauce interdyscyplinarnością. Tych cech nie obserwuję u kandydatki.

## **5. Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego**

Dorobek pani dr inż. Ewy Kicko-Walczak różni się od typowych osiągnięć w zakresie dydaktyki kandydatów pracujących w uczelniach. To zrozumiałe w przypadku wieloletniego pracownika jednostki badawczo-wdrożeniowej. Nie oznacza to jednak, że dorobek habilitantki jest gorszy lub mniej wartościowy. Habilitantka opiekowała się 7 praktykantami z Politechniki Warszawskiej, którzy wykonywali swoje badania w ICHP korzystając z dobrej bazy aparaturowej Instytutu i co najważniejsze z dużego doświadczenia i wiedzy habilitantki. Umożliwiło im to realizację zadań badawczych i zapoznanie się ze specyfiką pracy w jednostce R&D, co z pewnością przydało się im w późniejszej pracy zawodowej. Godnym podkreślenia jest fakt, że również zagraniczni studenci z uniwersytetów w Lyonie i w Madrycie przebywali na stażach w Zakładzie kierowanym przez habilitantkę.

Ustawa z 1 września 2011 roku wśród kryteriów oceny osiągnięć dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego wymienia między innymi udział w międzynarodowych lub krajowych konferencjach, otrzymane nagrody i wyróżnienia czy kierowanie projektami realizowanymi we współpracy z naukowcami z innych ośrodków. Analizując osiągnięcia w tym zakresie, stwierdzam, że habilitantka wypełniła te wymagania z nawiązką. Jest to rezultatem nie tylko długoletniej pracy zawodowej (ponad 40 lat), ale też wyjątkowej aktywności na tym polu samej habilitantki i specyficznej roli jej otoczenia z długoletnią tradycją i osiągnięciami i rolą jaką w środowisku ludzi zajmujących się polimerami odgrywa Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie. Spośród naprawdę dużej liczby osiągnięć mieszczących się w omawianej kategorii przytaczam najważniejsze. Habilitantka uczestniczyła w 55 zagranicznych, prestiżowych konferencjach naukowych, wygłosiła na nich 6 wykładów na zaproszenie, podczas 4 konferencji pełniła rolę przewodniczącej sekcji branżowej.

Pani dr inż. Ewa Kicko-Walczak otrzymała nagrodę „Mistrz Techniki – Warszawa” w roku 1981 i 1982, w 1997 roku zdobyła I Nagrodę w Wielkim Konkursie Wynalazczym

organizowanym przez Ministerstwo Ochrony Środowiska i Komitet Badań Naukowych. Również prace autorki prezentowane na forum międzynarodowym spotkały się z uznaniem, by wymienić tylko 8 Złotych Medalii (w tym 3 z wyróżnieniem) jakie zdobyła na Światowych Wystawach Racjonalizacji i Innowacyjności. Recenzowała cztery monografie wydane przez renomowane wydawnictwo WNT w Warszawie.

## **6. Osiągnięcia technologiczne**

To jeden z podstawowych warunków stawianych w przypadku ubiegania się o stopień doktora habilitowanego w dziedzinie Nauki Technicznej. Tu również osiągnięcia habilitantki są nie małe. Jak już wspomniałem, w swoich pracach badawczych pani dr Ewa Kicko-Walczak zajmowała się głównie modyfikacją żywic poliestrowych i epoksydowych. Umiejętnie testowała bardzo wiele dostępnych handlowo modyfikatorów i opracowała szereg ich kombinacji tworząc receptury nowych żywic, które odznaczały się mniejszą emisją styrenu i ograniczoną palnością. Na 21 prac wymienionych w załączniku 9, które zostały wdrożone w przemyśle aż 20 dotyczy współpracy z Zakładami Chemicznymi „Organika Sarzyna” w Nowej Sarzynie. Nie są to jednak technologie w powszechnym rozumieniu tego terminu. Myślę, że chodzi tu raczej o wdrożenie pewnych metod modyfikacji do istniejących już w Sarzynie technologii (na pewno nie dwudziestu). Nie zmienia to faktu, że autorka ma udokumentowaną współpracę z przemysłem, który interesuje się jej osiągnięciami i gotowy jest wdrażać pomysły habilitantki do produkcji. Wspomnieć należy też, że habilitantka była autorką lub współautorką 4 technologii, które wraz z patentami Instytut Chemii Przemysłowej sprzedał firmom zagranicznym. W tym miejscu warto też zwrócić uwagę, że po uzyskaniu stopnia doktora habilitantka była współautorką aż 44 patentów.

## **7. Wnioski końcowe**

Dr inż. Ewa Kicko-Walczak posiada oryginalny i spójny tematycznie dorobek w zakresie modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych oraz żywic epoksydowych. Jej publikacje zostały pozytywnie zweryfikowane przez szereg redakcji i organizacji naukowych w kraju i za granicą. Uzyskane wyniki noszą znamiona nowości technologicznej w aspekcie w aspekcie stosowanym. Dorobek zawodowy opiniowanej, jako pracownika inżynierjno-badawczego, obejmuje również adekwatne osiągnięcia dydaktyczne oraz organizacyjne.

Biorąc powyższe pod uwagę wyrażam przekonanie, że dorobek kandydatki spełnia wymagania ustawy z dnia 14.03.2003 z późniejszymi zmianami, by ubiegać się o awans na stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych, dyscyplinie technologia chemiczna. Występuję więc do Rady Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej z wnioskiem o nadanie dr inż. Ewie Kicko-Walczak stopnia doktora habilitowanego.

*Jacek Piętocha*