

Recenzja

w postępowaniu habilitacyjnym dr inż. Przemysława Rybińskiego w oparciu o monotematyczny cykl publikacji „Stabilność termiczna i palność elastomerów oraz materiałów elastomerowych”.

Dr inż. Przemysław Rybiński ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej w 2000r. Stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskał w 2005r. na podstawie uchwały Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Rozprawa doktorska pt. „Stabilność termiczna i palność kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych” została wykonana pod opieką naukową prof. Grażyny Janowskiej.

Kandydat w latach 2005-2007 był zatrudniony na stanowisku adiunkta w Wyższej Szkole Humanistyczno-Ekonomicznej we Włocławku, a także do 2009r. pracował jako doradca technologiczny w firmie Polska Grupa Dystrybucyjna Polimer Centrum. Od 2007r. do dziś jest zatrudniony na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach na stanowisku adiunkta.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora dr Rybiński prowadził prace badawcze w zakresie modyfikacji sadzy oraz utylizacji odpadów organicznych pochodzenia przemysłowego, w tym odpadów ropopochodnych. Główny nurt badawczy stanowiła jednak tematyka związana z wytwarzaniem elastomerów i materiałów elastomerowych (układów kompozytowych elastomer / (nano)napętniacz) charakteryzujących się obniżoną palnością i/lub podwyższoną stabilnością termiczną. Prace w tym zakresie mają charakter poznawczy (dotyczą m.in. kwestii wpływu budowy sieci przestrzennej i oddziaływań międzyelastomerowych na przebieg procesu spalania) oraz aplikacyjny - z uwagi na szerokie wykorzystywanie elastomerów obniżenie palności i ograniczenie zagrożenia pożarowego tej grupy polimerów ma kluczowe znaczenie w wielu zastosowaniach.

SEKRETARIAT WIITCh

Wpłynęło dnia... 1.09.14.....
L.Dz. 2740 / 2014.....

Ocena dorobku naukowego

Osiągnięcie naukowe wskazane przez dr inż. Przemysława Rybińskiego jako podstawa do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego to cykl pt. „Stabilność termiczna i palność elastomerów oraz materiałów elastomerowych” składający się z 18 publikacji naukowych, jednej monoautorskiej monografii, jednego patentu i trzech zgłoszeń patentowych wydanych lub przyjętych w latach 2010-14. We wszystkich publikacjach i zgłoszeniach patentowych Kandydat był autorem głównym (korespondencyjnym). Tematyka osiągnięcia naukowego dotyczy podwyższania stabilności termicznej i obniżania palności elastomerów na drodze reakcji sieciowania i poprzez zastosowanie nanonapełniaczy mineralnych. Ten drugi sposób modyfikowania fizycznego polimerów stanowi obecnie przedmiot dużego zainteresowania badawczego z uwagi na specyfikę zjawisk fizykochemicznych zachodzących na poziomie atomowym i molekularnym. Wprowadzenie niewielkiej ilości nanododatku do matrycy polimerowej może skutkować korzystną zmianą szeregu właściwości, m.in. właściwości mechanicznych, barierowych, ale także termo- i ognioodporności. Kluczową kwestią jest jednak odpowiednie zdyspergowanie nanocząstek w postaci struktur inter- i eksfoliowanych, tak aby zapewnić znaczną powierzchnię kontaktu międzyfazowego i umożliwić występowanie oddziaływań międzyfazowych. Wyniki systematycznych badań przeprowadzonych przez Habilitanta w zakresie wytwarzania i oceny właściwości nanokompozytów elastomerowych świadczą o dobrym zrozumieniu tych istotnych zagadnień, dzięki czemu możliwe było w wielu przypadkach osiągnięcie bardzo interesujących wyników w aspekcie podwyższania stabilności termicznej, a zwłaszcza obniżania palności.

Dr Rybiński swe badania zapoczątkował pracami poświęconymi stabilności termicznej i palności kauczuków dienowych – kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i kauczuku butadienio-styrenowego (SBR). Uzyskane wyniki to w dużej mierze potwierdzenie znanych już i opisanych w literaturze efektów, m.in. związanych z wpływem stopnia usieciowania kauczuków na ich stabilność termiczną lub dotyczących mechanizmu procesu spalania wulkanizatów siarkowych z wydzielaniem kwasów sulfenowych i tiosulfenowych [J.R. Shelton, E.R. Harrington, Rubber Chem. Technol., 49 (1976) 147]. W toku badań z wykorzystaniem metody kalorymetrii stożkowej Habilitant stwierdził na podstawie analizy wartości parametru określającego maksymalną szybkość wydzielania ciepła (HRR_{MAX}), że zagrożenie pożarowe wulkanizatu jodoformowego kauczuku SBR jest znacząco mniejsze aniżeli

wulkanizatu nadtlenkowego tego kauczuku. To ważna z aplikacyjnego punktu widzenia konkluzja, do wykorzystania w przyszłych rozwiązaniach technologicznych.

Po przebadaniu wyjściowych elastomerów dienowych, dr Rybiński ocenił właściwości termiczne i palność kauczuku poli(etylen-co-octan winylu) (EVA) o różnej zawartości octanu winylu (45 lub 80%). Choć rozkład termiczny kopolimerów EVA jest dobrze opisany w literaturze [np. Maurin MB et al., *Thermochim. Acta*, 186 (1991) 97; Yeh JT et al., *Polymer Degrad. Stab.*, 61 (1998) 465; McGarry K et al., *Polymer Int.*, 49 (2000) 1193], to wiedza pozyskana przez Kandydata w obszarze dekompozycji termicznej i palności EVA, zwłaszcza wpływu reakcji karbonizacji na wytworzenie izolującej warstwy granicznej, która utrudnia transfer masy i energii pomiędzy strefą płomienia i próbką, pozwoliła na zaproponowanie efektywnego układu obniżającego palność w oparciu o cyjanuran melaminy i wodorotlenek magnezu, będącego przedmiotem zgłoszenia patentowego. Tworzące się w wyniku rozkładu termicznego wodorotlenku magnezu tlenek magnezu i cyjanuranu melaminy produkty kondensacji (melam, melem, melom) sprzyjają właśnie procesom karbonizacji warstwy granicznej.

Ważnym, już sygnalizowanym obszarem badawczym dr inż. Przemysława Rybińskiego, stały się kompozyty elastomerowe z nanonapełniaczami mineralnymi – montmorylonitem, haloizytem, attapulgitem i nanowłóknami węglowymi o zwiększonej termostabilności i obniżonej palności. Wprowadzenie do matrycy polimerowej nanocząstek warstwowych, np. montmorylonitu (MMT), utrudnia dyfuzję lotnych produktów rozkładu termicznego do płomienia oraz ogranicza dostęp tlenu do próbki. Powoduje także ograniczenie dynamiki ruchów molekularnych, co sprzyja zwiększeniu stabilności termicznej. Z drugiej strony, związki stosowane do organofilizowania krzemianów warstwowych, najczęściej sole amoniowe, ulegają dekompozycji termicznej już w relatywnie niskiej temperaturze z wydzieleniem węglowodoru nienasyconego i aminy oraz pozostawieniem na powierzchni warstwy kwasowego protonu, katalizującego rozkład związku wielkocząsteczkowego, co uwidacznia się obniżeniem początkowej temperatury rozkładu. Habilitant w swych badaniach obserwował wymienione efekty, ale także korzystne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego (parametr dm/dt) oraz zwiększenie stałej pozostałości po rozkładzie, prowadzące do obniżenia palności nanokompozytów elastomerowych NBR/MMT i SBR/MMT o strukturze interkalowanej lub eksfoliowanej. Interesujące wyniki badań przyniosły prace Kandydata, w których jako modyfikatory kauczuków dienowych zastosowane zostały nanocząstki haloizytu

o strukturze cylindrycznej, poddane uprzednio modyfikacji alkalicznej. Nastąpiło znaczne zwiększenie stabilności termicznej i obniżenie palności, tłumaczone przez dr Rybińskiego korzystnymi właściwościami barierowymi tego nanonapełniacza i zdolnością do tworzenia stabilnej termicznie warstwy granicznej, a także występowaniem endotermicznego efektu dehydratacji. Jeszcze lepsze wyniki obniżenia palności kauczuków przyniosło wprowadzenie do układów z haloizytem klasycznych antypirenów – tritlenku antymonu, cyjanuranu melaminy lub wodorotlenku magnezu. Habilitant zaobserwował efekty synergiczne, związane z powstawaniem stabilnej warstwy granicznej zbudowanej z usieciowanego kauczuku, haloizytu i tritlenku antymonu, będącego efektywnym inhibitorem procesów spalania. Dla nanokompozytów zawierających już 15 cz. mas. wodorotlenku magnezu nastąpiło obniżenie intensywności procesu spalania matrycy polimerowej. Warto wskazać, że poszukiwanie efektów synergii pomiędzy nanonapełniaczami i klasycznymi antypirenami stanowi obecnie jeden z najbardziej intensywnie rozwijanych tematów badawczych w obszarze uniepalniania polimerów i prace dr Rybińskiego trafnie wpisują się w ten aktualny obszar badań. Znaczące elementy nowości naukowej zawierają prace Kandydata nad nanokompozytami kauczukowymi z attapulgitem – glinokrzemianem włóknistym o dużej pojemności sorpcyjnej. Zastosowanie attapulgitu modyfikowanego 3-aminopropylotrietoksyloksysilanem spowodowało wyraźne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego wulkanizatów, jak również zmniejszenie palności; dr Rybiński prawidłowo interpretuje otrzymane wyniki na gruncie właściwości izolujących tego glinokrzemianu, powodujących spowolnienie reakcji następczych destrukcji termicznej. Użycie nanowłókien węglowych przyniosło podobne efekty, przy czym mechanizm obniżania palności jest w tym przypadku odmienny i związany z tworzeniem się trójwymiarowej sieci przestrzennej sprzyjającej zwiększeniu lepkości ciekłych destruktywów, stopniowo zestalających się na powierzchni palącego się nanokompozytu.

W finalnym etapie pracy Habilitant ocenił wpływ pigmentów ftalocyjaninowych na właściwości termiczne i palność kauczuków dienowych. Stwierdził, że zastosowane pigmenty obniżają palność osnowy kauczukowej poprzez jej sieciowanie, ponadto polepszają walory estetyczne – zabarwienie – wytwarzanych wyrobów elastomerowych.

Na dorobek naukowy Habilitanta składają się 52 publikacje naukowe (38 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, w tym 25 znajdujących się w bazie Journal

Citation Reports (JCR)), monografia, dwa patenty, trzy zgłoszenia patentowe oraz autorstwo i współautorstwo 19 wystąpień na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Sumaryczny tzw. Impact Factor publikacji wynosi 46, liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań 88, a wskaźnik Hirscha 8. Przedstawione parametry naukometryczne są satysfakcjonujące w dziedzinie nauk technicznych i świadczą o zainteresowaniu pracami badawczymi dr Rybińskiego przez społeczność naukową.

Osiągnięcia naukowe dr inż. Przemysława Rybińskiego w pełni uzasadniają w moim przekonaniu wnioski o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego i nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych, dyscyplinie technologia chemiczna.

Ocena działalności dydaktycznej

Działalność dydaktyczna dr inż. Przemysława Rybińskiego obejmuje prowadzenie licznych zajęć dydaktycznych w formie wykładów, ćwiczeń i laboratoriów dla studentów kierunku *Ochrona środowiska WSH* (lata 2006-2008) i UJK (od 2009r.) oraz kierunku *Chemia UJK* realizowanych m.in. w ramach przedmiotów *Systemy ochrony środowiska* (w, ćw.), *Ekotoksykologia* (w, lab.) i *Chemia makromolekuł* (w, ćw.). Zakres godzinowy obciążeń dydaktycznych Kandydata jest bardzo znaczny i wyniósł przykładowo w roku akademickim 2010/11 aż 863 godziny, co stanowi ponad trzyipółkrotny wymiar obowiązującego nauczycieli akademickich pensum dydaktycznego. Wskazuje to, że dr Rybiński bardzo angażuje się w realizację programu dydaktycznego macierzystego Wydziału, o czym świadczy także fakt opracowania programu szeregu nowoprowadzonych zajęć dydaktycznych, zaprojektowania i przygotowania stanowisk laboratoryjnych z wykorzystaniem pozyskanej w ramach programu „Rozwój Polski Wschodniej” zaawansowanej aparatury badawczej, angażowanie się w organizowanie kursów wyrównawczych i edukację na rzecz gospodarki (programy „EduProgress” i „GrantProgress”) oraz pełnienie funkcji koordynatora programu Erasmus w Katedrze Ochrony i Kształtowania Środowiska. Habilitant był także promotorem 53 prac licencjackich i inżynierskich oraz czterech prac magisterskich. Ocena działalności dydaktycznej dr inż. Przemysława Rybińskiego jest zatem bardzo wysoka.

Ocena działalności organizacyjnej

Kandydat aktywnie uczestniczy w pracach organizacyjnych poprzez utworzenie i wyposażenie specjalistycznego laboratorium toksykologii środowiska, owocną współpracę naukową z krajowymi ośrodkami naukowo-badawczymi, w tym zwłaszcza Instytutem Technologii Polimerów i Barwników PŁ, udział w realizacji sześciu projektów badawczych, pełnienie funkcji redaktora naukowego w czasopiśmie *Rocznik Świętokrzyski - Seria B*, recenzowanie łącznie 23 prac zgłoszonych do publikacji w czasopismach naukowych, m.in. w uznanych specjalistycznych periodykach *Polymer Degradation and Stability* i *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Dr Rybiński był także promotorem pomocniczym w jednym, pomyślnie już zakończonym przewodzie doktorskim. Ocena działalności organizacyjnej dr inż. Przemysława Rybińskiego jest w pełni pozytywna.

Podsumowując stwierdzam, że ocena działalności zawodowej dr inż. Przemysława Rybińskiego w zakresie działalności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej jest pozytywna. Monotematyczny cykl publikacji pt. „Stabilność termiczna i palność elastomerów oraz materiałów elastomerowych” zawiera oryginalne wyniki naukowe dotyczące stabilizowania termicznego i zmniejszania palności kauczuków dienowych i kopolimerów EVA, m.in. z wykorzystaniem nanonapełniaczy mineralnych. Przedstawione zostały nowe zależności pomiędzy sposobem wytwarzania, strukturą i właściwościami otrzymanych wulkanizatów, prawidłowo interpretowane w oparciu o fizykochemie zjawisk zachodzących w układach nanostrukturalnych. Kandydat wniósł znaczny wkład w rozwój technologii chemicznej, technologii elastomerów. Jest współautorem szeregu publikacji naukowych w uznanych czasopismach, patentów i zgłoszeń patentowych, a także brał czynny udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Analiza przedstawionej dokumentacji pozwala z pełnym przekonaniem stwierdzić, że osiągnięcia naukowe dr inż. Przemysława Rybińskiego spełniają wszelkie warunki ustawowe. Na tej podstawie wnoszę do Komisji Habilitacyjnej o pozytywne rozpatrzenie i skierowanie do Rady Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej wniosku o nadanie Kandydatowi stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych.

