



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, dnia 15.02.2020

Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Wydział Chemiczny P.Ł.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Thomasa Hanela pt. "Network Formation of Sulfur Cured Natural Rubber/Buradiene Rubber Blends „ (Powstawanie usieciowanej struktury w mieszaninach kauczuku naturalnego i kauczuku butadienowego podczas wulkanizacji siarką)

Rozprawa doktorska mgr inż. Thomasa Hanela została wykonana w Katedrze Inżynierii i Technologii Polimerów, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Jacek Pięglowski, zaś promotorem pomocniczym jest dr inż. Konrad Szustakiewicz. Praca była wykonana przy współpracy z zespołami naukowymi w Mediolanie.

Głównym celem pracy jest poznanie procesów sieciowania i dystrybucji węzłów sieci w mieszaninach kauczuku naturalnego z kauczukami butadienowymi. Jest to zagadnienie niezbyt rozpoznane wiadomo, że w praktyce przemysłowej stosuje się najczęściej mieszaniny dwóch lub trzech elastomerów. Zatem w pracy zarysowane są silnie dwa aspekty, poznawczy i praktyczny.

Praca ma charakter interdyscyplinarny, dotyczy zagadnień z dziedziny chemii, technologii polimerów i inżynierii materiałowej. Należy podkreślić, iż założony cel i zakres badań jest bardzo ambitny, wymagał zrealizowania wielu złożonych i skomplikowanych procedur badawczo-technicznych oraz interdyscyplinarnego podejścia naukowego dla jego skutecznego zrealizowania i w konsekwencji sformułowania odpowiednich wniosków na podstawie uzyskanych licznych rezultatów.

Rozprawa została przedstawiona w postaci pięciu rozdziałów, zawiera cel pracy,

wnioski, cytowaną literaturę oraz zestaw dorobku naukowego. Całość obejmuje 169 str. tekstu i 30 str. załączników. Wyniki są zawarte w 20 tabelach i przedstawione graficznie w 134 rysunkach. Każdy rozdział jest poprzedzony przeglądem literaturowy. Te informacje oparte są na 242 odnośnikach naukowych. Autor cytuje nie tylko najnowsze odnośniki, również starsze pozycje, stara się docierać do prac oryginalnych. Przegląd jest wyczerpujący, istotne pozycje są cytowane.

Dorobek naukowy mgr inż. Thomasa Hanela obejmuje łącznie 5 publikacji i 3 prac przedstawionych w materiałach konferencyjnych.

Z informacji zawartych w podrozdziale „Motywacja i zakres pracy” odnosi się wrażenie, że wyjątkowo jasno określono cel pracy, dotyczący jak już wcześniej zaznaczyłem określenia kinetyki sieciowania, dystrybucji węzłów sieci w mieszaninie kauczuk naturalny/kauczuk butadienowy. Obiekt badań był precyzyjnie i poprawnie dobrany. Mieszaniny kauczuku naturalnego z kauczukami butadienowymi są najczęściej stosowane. Różnice między tymi elastomerami nie są zbyt duże. Pod względem reaktywności są też zbliżone, jednakże Doktorant rozszerzył zakres badań, o polibutadieny różniące się zawartością struktury 1,2-. Interesujące jest też zastosowanie kopolimeru blokowego NR/BR. Uznano, że w składach mieszanin nie będzie napelnaczy ani plastyfikatorów. Mam przekonanie, że taką decyzję trzeba było podjąć, gdyż trudno byłoby zinterpretować uzyskane jednoznaczne wyniki. Miałyby one może większe znaczenie praktyczne. Jednakże napelniacze gromadziłyby się preferencyjnie w fazie BR, ponadto wpływałyby na kinetykę sieciowania oraz gęstość sieci. Jako przyśpieszacze sieciowania wybrano TBBS (N-tert-butylo-2-benzotiazylosulfenamid) oraz DPG (di-fenyloguanidynę). Różnią się one zdecydowanie aktywnością i różnie przyśpieszają proces sieciowania siarką. Na uwagę zasługuje zastosowanie dwóch odmian siarki, S₈ rombowa i polimeryczną, rozpuszczalną i nierozpuszczalną w elastomerach. Zamiast tlenku cynku użyto oktanian cynku. Jego obecność w zespołach sieciujących gwarantuje bardziej równomierną dystrybucję węzłów sieci.

Metodyka badań jest bardzo zróżnicowana. Mgr inż. Thomas Hanel musiał, więc opanować metody badań gęstości sieci, metodą pęcznienia równowagowego, wyznaczania stałych elastyczności oraz techniką 1-H-TD-NMR. Przebieg sieciowania i kinetykę sieciowania obliczano z krzywych reometrycznych. Metodą tilowo-aminową obliczano siarczkowość węzłów. Wyznaczono rozpuszczalność i współczynniki dyfuzji składników zespołów sieciujących. Blendy były badane metodami DSC, AFM, DMA. Oznaczone były

też właściwości mechaniczne podczas rozciągania.

W rozdziale I Autor przedstawił teorie wulkanizacji, metody wyznaczania kinetyk sieciowania oraz oznaczania gęstości usieciowania. Opisano metodę Mooney'a-Rivlina. Z wielkości pierwszej stałej elastyczności C_1 można wyznaczyć gęstość sieci. Omówiono metodę Flory-Rehnera oraz TD-NMR. Okazało się, że występuje dobra korelacja między gęstościami usieciowania obliczonych z pomiarów pęcznienia równowagowego i TD-NMR. Trzeba przyjąć model sieci fantomowej. Konkluzja wydaje się prawidłowa, gdyż w sieciach fantomowych jest mniejsze oddziaływanie między łańcuchami polimeru. Ponadto tak zwany „front factor” w równaniu stanu elastyczności jest mniejszy w sieciach fantomowych niż afinowych. Jednakże, jeżeli oznacza się stałe elastyczności metodą Mooney'a-Rivlina przy małych deformacjach, to sieć powinna zachowywać się, jako sieć afinowa. Może trzeba przyjąć podejście Flory o sieciach zawierających elementy zarówno modelu afinicznego i modelu sieci fantomowej. (Model sieci z *ograniczoną fluktuacją węzłów*, (*ang. constrained function model*)). Takie podejście jednak wykracza poza zakres i cel ocenianej pracy. Ponadto słusznie Doktorant zauważa, że różnice między gęstościami sieci wynikające z metod Mooney'a-Rivlina i Flory-Rehnera mogą zależeć od przyjętego parametru oddziaływań polimer-rozpuszczalnik. Często w literaturze podaje się parametr oddziaływań zależny od odwrotności pęcznienia równowagowego. Obecność trwałych splątania łańcuchów powoduje,

że sprężyste właściwości próbki sieci mierzone w różnych stopniach spęcznienia mogą zachowywać się nieco inaczej, niż przewiduje to wzór Flory'ego-Rehnera. Wpływ splątania staje się coraz mniejszy w miarę zmniejszania się ułamka objętościowego polimeru w spęcznionej sieci. Ponadto przyjmujemy funkcyjność węzłów sieci równą 4, co może być niezgodne z rzeczywistością, w przypadku heterogenicznego sieciowania siarkowego.

Mgr inż. Thomas Hanel w rozdziale II opisał przebieg sieciowania kauczuku naturalnego i kauczuku butadienowego, zaś w rozdziale III mieszanin tych elastomerów. Zgodnie z oczekiwaniem, kauczuk naturalny szybko sieciuje, ale z dużą rewersją, prawie niezależnie od temperatury sieciowania i stężenia zespołu sieciującego. Kauczuk butadienowy sieciuje wolniej, ale gęstość usieciowania jest większa. Blenda NR/BR jest mikroheterogeniczna, tworzą się oddzielne fazy dwóch kauczuków, mimo zbliżonych parametrów rozpuszczalności. Autor często używa sformułowania „polarność”. Może lepiej byłoby obliczyć składowe parametrów rozpuszczalności, dyspersyjne, polarne i wiązań wodorowych, szczególnie przy analizie rozpuszczalności przyspieszaczy w elastomerach.

Na podstawie wyników DoE Autor stwierdził, że zwiększenie stężenia TBBS prowadzi we wszystkich przypadkach do zwiększenia maksymalnego momentu obrotowego (MDR) i skrócenia czasu do jego osiągnięcia. Maleje energia aktywacji wulkanizacji i maleje siarczkowość węzłów przy zwiększeniu stężenia TBBS. Wpływ stężenia DPG nie jest tak wyraźny, jak w przypadku TBBS. Zwiększenie ilości DPG prowadzi do zmniejszenia czasu sieciowania oraz zmniejszenia siarczkowości sieci. Niewątpliwym osiągnięciem jest porównanie obliczeń numerycznych przebiegu wulkanizacji mieszanek z rzeczywistymi danymi. Wykorzystując program testowy oparty na „chmurze” - DoE, przy zmieniającej ilości siarki, TBBS i DPG i w temperaturze sieciowania w zakresie od 150°C ÷ 180°C, utworzono narzędzie, umożliwiające przewidywanie krzywej wulkanizacji MDR, oraz gęstość sieci badanych polimerów w funkcji temperatury i stężenia substancji sieciujących.

W rozdziale IV opisano metody i wyniki rozpuszczalności oraz dyfuzji substancji sieciujących w badanych elastomerach. Rozpuszczalność środków sieciujących w fazach polimerów znacząco wpływa na tworzenie i gęstość sieci. BR i NR wykazują różne powinowactwo do zespołów sieciujących. TBBS wykazuje większe powinowactwo do BR może to przyczynić się dalszej heterogeniczności sieci w blendzie. Dyfuzja środków sieciujących odgrywa zauważalny efekt w mieszaninie IR / BR. Teoretyczna długości mostków mono- i disiarczkowych jest większa niż rzeczywista. Związane jest to z wyższą rozpuszczalnością TBBS w fazie BR. W rozdziale V opisano nowe metody poprawy jednorodności sieci. Rozpuszczalność siarki w stanie ciekłym, jest równa w cis-BR i w IR. Siarka nierozpuszczalna polimeryczna rozpada się w rozpuszczalną i nie wpływa na zapobieganie migracji substancji sieciujących. W przypadku NR / cis-BR zastosowanie nierozpuszczalnej siarki nie powoduje różnicy w charakterystyce sieciowania. Interesującym podejściem jest synteza kopolimeru blokowego izopren-butadien. Wykorzystano reakcje metatezy roztworów homopolimerów komercyjnych PBD i PIP. Zastosowanie kopolimeru, jako trzeciego polimeru w mieszaninie prowadzi do efektu kompatybilności mikrodyspergowanej fazy polimeru w matrycy polimerowej, gromadząc się na granicy faz, umożliwiając wzajemne przenikanie się łańcuchów polimeru. W wyniku tego można było oczekiwać ulepszonej, a nawet idealnej kowulkanizacji. Zastosowanie kopolimeru blokowego IR / BR, jako „kompatybilizatora”, zmieniało częściowo morfologię, ale nie zmieniało przebiegu sieciowania. W dalszym ciągu występowała wyraźna rozpuszczalności przyspieszaczy w BR w porównaniu z IR.

Wulkanizacja czystego kopolimeru IR / BR ujawniła, że wulkanizacja jest zgodna z zasadą pojedynczej „reaktywności monomeru”, w zależności od liczby grup allilowych, a

nie od morfologii polimeru.

Generalnie praca jest przedstawiona poprawnie, wyróżnia się estetyczną szatą graficzną. Przejrzyście przedstawione są poszczególne jej elementy, o niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznania się z treścią rozprawy. Wyniki są zinterpretowane w mojej ocenie poprawnie. Wyciągnięte z nich wnioski są w pełni uzasadnione

Reasumując, uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Thomasa Hanela zawiera bezdyskusyjne elementy poznawcze, naukowe jak i dane o znaczeniu praktycznym.

Nie mam wątpliwości, że zaplanowanie eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich analiza, świadczą o dużej dojrzałości naukowo-badawczej Pana mgr inż. Thomasa Hanela i są dowodem wysokiego poziomu przygotowania do samodzielnego prowadzenia badań naukowych, czy rozwiązywania problemów praktycznych.

Ze względu na dużą wartość naukową i aplikacyjną pracy zebrany materiał eksperymentalny i ich prawidłowy opis i poprawną interpretację uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Thomasa Hanela spełnia w nadmiarze wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowy oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz.U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r.) i wnioskuję o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.





Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Lodz, 15.02.2020

Professor Dr Hab. Eng. Marian Zaborski
Institute of Polymer and Dye Technology
Faculty of Chemistry TUL

Review

PhD thesis Thomas Hanel entitled " Network Formation of Sulphur Cured Natural Rubber / Butadiene Rubber Blends. "

Doctoral dissertation Mr. MSc. Ing. Thomas Hanel was made in the Department of Engineering and Technology of Polymers at the Faculty of Chemistry of the Wrocław University of Science and Technology. The dissertation supervisor is Prof. Dr Habil. Ing. Jacek Pięłowski, while the assistant supervisor is Dr Ing. Konrad Szustakiewicz. The work was done in cooperation with research teams in Milan.

The main purpose of the work is to learn about the processes of cross-linking and distribution of network nodes in the mixtures of natural rubber with butadiene rubbers. This issue is not well understood and it is known that mixtures of two or three elastomers are most often used in industrial practice. Thus, two aspects, cognitive and practical, are outlined strongly in the work.

The thesis is interdisciplinary and concerns issues in the field of chemistry, polymer technology and material engineering. It should be emphasized that the assumed goal and scope of research is very ambitious, it required the implementation of many complex and complicated research and technical procedures as well as an interdisciplinary scientific approach for its effective implementation and, as a consequence, the formulation of relevant conclusions based on the numerous results obtained.

The dissertation was presented in the form of five chapters, contains the purpose of the work, conclusions, cited literature and a set of scientific achievements. The

whole covers 169 pages of text and 30 pages of attachments. The results are gathered in 20 tables and graphically presented in 134 drawings. Each chapter is preceded by a literature review. This information is based on 242 scientific references. The author quotes not only the latest references but also older items, tries to reach original works. The review is exhaustive, relevant items are cited.

Scientific achievements of MSc. Ing. Thomas Hanel cover a total of 5 publications and 3 papers presented in the conference materials.

From the information contained in the section "Motivation for the thesis and work program" one gets the impression that the purpose of the work was extremely clearly defined, concerning, as I have already mentioned, the determination of cross-linking kinetics, distribution of network nodes in the natural rubber / butadiene rubber mixture. The object was selected precisely and correctly. Mixtures of natural rubber and butadiene rubbers are most commonly used. The differences between these elastomers are not very significant. In terms of reactivity, they are also similar, however, the PhD student expanded the scope of research with polybutadienes differing in the content of 1,2- structure. The use of the NR / BR block copolymer is also interesting. It was recognized that there would be no fillers or plasticizers in the compositions. I am convinced that such a decision had to be made because it would be difficult to interpret the unequivocal results obtained. They would perhaps have more practical significance. However, fillers would accumulate preferentially in the BR phase, and would also affect the cross-linking kinetics and network density. TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazylsulfenamide) and DPG (di-phenyl guanidine) were chosen as crosslinking accelerators. They differ significantly in activity and accelerate sulphur crosslinking process differently. Noteworthy is the use of two varieties of sulphur, S₈ rhombic and polymeric, soluble and insoluble in elastomers. Zinc octoate was used instead of zinc oxide. Its presence in cross-linking teams guarantees a more uniform distribution of network nodes.

The research methodology is very diverse. Therefore, MSc. Thomas Hanel had to master the methods of network density testing, equilibrium swelling method, determination of elasticity constants and 1-H-TD-NMR technique. The course of crosslinking and crosslinking kinetics were calculated from rheometric curves. The sulphylation of nodes was calculated using the thiole-amine method. The solubility and diffusion coefficients of the components of crosslinking units were determined. Blends were tested by DSC, AFM, DMA methods. Mechanical properties during stretching were also determined. In Chapter I,

the author presents theories of vulcanization, methods for determining crosslinking kinetics and crosslinking density. Mooney-Rivlin method is described. The density of the network can be determined from the value of the first elasticity constant C_1 . The Flory-Rehner method and TD-NMR are discussed. There was a good correlation between crosslinking densities calculated from equilibrium swelling and TD-NMR measurements. The phantom network model must be adopted. The conclusion seems correct because phantom networks have smaller interactions between polymer chains. In addition, the so-called "front factor" in the state equation of elasticity is smaller in phantom networks than affine networks. However, if the elasticity constants of the Mooney-Rivlin method are determined with small deformations, then the network should behave as an affine network. You may need to take Flory approach on networks that contain elements of both the affine model and the phantom network model. (Network model with constrained function model). This approach, however, goes beyond the scope and purpose of the assessed work. In addition, the PhD student rightly notes that the differences between network densities resulting from the Mooney-Rivlin and Flory-Rehner methods may depend on the adopted parameter of polymer-solvent interactions. Often, the impact parameter depends on the inverse of equilibrium swelling in the literature. The presence of permanent entanglement of chains causes that the elastic properties of the lattice sample measured at different degrees of swelling may behave slightly differently than predicted by Flory-Rehner formula. The effect of entanglement becomes smaller as the volume fraction of the polymer decreases in the swollen network. In addition, we assume the functionality of network nodes equal to 4, which may be inconsistent with reality in the case of heterogeneous sulfur crosslinking.

In chapter II MSc. Thomas Hanel described the course of crosslinking of natural rubber and butadiene rubber, and in chapter III mixtures of these elastomers. As expected, natural rubber crosslinks quickly, but with a high reversion, almost regardless of the crosslinking temperature and concentration of the crosslinking assembly. Butadiene rubber cross-links more slowly, but the crosslinking density is higher. NR / BR blend is micro heterogenic, separate phases of two rubbers are formed, despite similar solubility parameters. The author often uses the term "polarity". Perhaps it would be better to calculate the components of solubility, dispersion, polar and hydrogen bonding parameters, especially when analyzing the solubility of accelerators in elastomers. Based on the DoE results, the author concluded that increasing TBBS concentration leads in all

cases to an increase in maximum torque (MDR) and reduce time to achieve it. The activation energy of vulcanization decreases and the sulphide nodes decrease with increasing TBBS concentration. The effect of DPG is not as pronounced as in TBBS. Increasing the amount of DPG leads to a reduction in crosslinking time and a reduction in the sulphide of the network. An unquestionable achievement is to compare the numerical calculations of the vulcanization of mixtures with real data. Using the test program based on the "cloud" - DoE, with changing the amount of sulphur, TBBS and DPG and in the crosslinking temperature in the range from 150 ° C to 180 ° C, a tool was created to predict the MDR vulcanization curve, and the density of the network of tested polymers as a function of temperature and concentrations of curatives.

Chapter IV describes the methods and results of solubility and diffusion of curatives in tested elastomers. The solubility of crosslinkers in the polymer phases significantly affects the formation and density of the network. BR and NR have different affinities for crosslinking syndromes. TBBS has a greater affinity for BR and this may contribute to further heterogeneity of the blend network. The diffusion of curatives plays a noticeable effect in the IR / BR mixture. The theoretical length of mono- and disulphide bridges is greater than the real one. This is due to the higher solubility of TBBS in the BR phase. Chapter V describes new methods to improve network homogeneity. The liquid solubility of sulphur is equal in cis-BR and IR. Insoluble polymeric sulphur breaks down into soluble sulphur and does not affect the migration of crosslinkers. For NR / cis-BR, the use of insoluble sulphur does not cause a difference in crosslinking characteristics. An interesting approach is the synthesis of isoprene-butadiene block copolymer. Metathesis reactions of commercial homopolymer PBD and PIP solutions were used. The use of the copolymer as the third polymer in the mixture leads to the compatibility effect of the micro-dispersed polymer phase in the polymer matrix, accumulating at the interface, allowing the interpenetration of the polymer chains. As a result, improved and even ideal covulcanization could be expected. The use of the IR / BR block copolymer as a "compatibilizer" partly changed the morphology but did not change the course of crosslinking. There was still a clear solubility of accelerators in BR compared to IR.

Vulcanization of pure IR / BR copolymer has revealed that vulcanization is in accordance with the principle of a single "monomer reactivity", depending on the number of allyl groups and not on the morphology of the polymer.

In general, the work is presented correctly; it stands out with an aesthetic graphic design. Its individual components are clearly displayed, and it undoubtedly makes it easier for the reader to become familiar with the content of the dissertation. The results are interpreted correctly in my opinion. The conclusions drawn from them are fully justified.

To sum up, I believe that the doctoral dissertation of M.Sc. Thomas Hanel contains indisputable cognitive, scientific and practical data. I have no doubt that the scope of experiments, conducting research their performance as well as the form the results are presented and analyzed to the great scientific and research maturity of Mr. MSc. Thomas Hanel and are proof of a high level of preparation for independent scientific research or solving practical problems.

Due to the high scientific and application value of the work, the collected experimental data and their correct description and correct interpretation, I believe that the doctoral dissertation presented for assessment by M.Sc. Thomas Hanel excessively meets all the requirements of the Act of 14 March 2003 "on academic degrees and academic title as well as academic degrees and title in the field of art" (Journal of Laws No. 65, item 595 of April 16, 2003) and I conclude for accepting the thesis and conducting further stages of the doctoral dissertation.

