

Wrocław, 10.05.2021.

Prof. dr hab. inż. Jacek Pięglowski  
Politechnika Wrocławska  
Tel. +48 601 247 789  
e-mail: [jacek.piglowski@pwr.edu.pl](mailto:jacek.piglowski@pwr.edu.pl)

#### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Ignaczaka  
pt.

#### **PP/PBT Thermoplastic Composites Reinforced with Basalt Fibers**

Kompozyty termoplastyczne PP/PBT wzmocnione włóknem bazaltowym

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mirosławy El Fray na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

recenzja wykonana na podstawie zlecenia L.dz. WTilCh/64/2021 Dziekana Wydziału prof. dr hab. inż. Rafała Rakoczego z dnia 07.04.2021

#### *Przedmiot rozprawy*

Kompozyty to jedne z najstarszych materiałów towarzyszących człowiekowi od zarania dziejów. Najstarsze ślady materiałów o charakterze kompozytów datowane są na XIII wiek p.n.e. Współczesny rozwój materiałów rozpoczyna się jednak w połowie lat 50-tych, po opanowaniu produkcji żywic syntetycznych i połączeniu ich z włóknami szklanymi i węglowymi. Tak powstały dwie największe grupy kompozytów polimerowych zwane GFRP i CFRP. Dzisiaj obserwujemy dalszy dynamiczny rozwój materiałów kompozytowych, do których zaliczamy biokompozyty polimerowe, kompozyty hybrydowe, samowzmocnione i inne. Gama kompozytów rozszerza się znacząco gdy uwzględnimy wykorzystanie napełniaczy proszkowych i nanocząstek. Praca doktorska pana mgr. inż. Wojciecha Ignaczaka dotyczy kompozytów wytwarzanych na podstawie mieszanin termoplastycznych polimerów częściowo krystalicznych (semikrystalicznych): izotaktycznego polipropylenu i poli(tereftalanu butylenu), wzmocnianych ciętymi włóknami bazaltowymi. Biorąc pod uwagę wykorzystanie w pracy dwóch różnych środków kompatybilizujących, z których jeden stanowi własne osiągnięcie Zespołu, można stwierdzić, że Doktorant zgromadził obszerny materiał do badań, które pozwoliły na szczegółowy opis właściwości badanych kompozytów, ich związek ze strukturą, a także zoptymalizować warunki wytwarzania kompozytów pozwalające uzyskać pożądane właściwości użytkowe.

#### *Forma rozprawy*

Praca napisana jest w języku angielskim. To samo w sobie nie jest złe, ponadto dopuszcza to Ustawa. Ta praktyka nie jest jednakże zbyt powszechna w Polsce, stanowi raczej margines.

Czym kierował się Autor dokonując takiego wyboru? Popularyzacja osiągnięć za granicą nie jest tu chyba argumentem, gdyż praca oparta jest na 4 publikacjach, wszystkich opracowanych w języku angielskim, jest więc w wystarczającym stopniu dostępna dla międzynarodowej społeczności naukowej. Dla polskiego czytelnika, zwłaszcza studentów i doktorantów, może to stanowić pewne ograniczenie. Rozprawa obejmuje 135 stron i składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim (abstract). Polskie streszczenie to jedyny półtorastronicowy fragment rozprawy w języku polskim. Rozprawa nie ma też polskiego tytułu. Niefortunne jest moim zdaniem nazwanie zamieszczonych w rozprawie publikacji, w których Doktorant jest współautorem, rozdziałami (Chapter III do Chapter VI). To raczej powinny być załączniki, zwłaszcza że publikacje przedstawione są in extenso, bez skrótów, opuszczeń i zmian. Na próżno szukać w spisie treści owych „Chapters”, tam cyframi ponumerowano odpowiednio tytuły publikacji. Cóż, de gustibus non est disputandum? Krytycznie oceniam wykaz skrótów i symboli. Może zamiast objaśnień skrótów: DSC, EPDM, EVA, PA6, PCL, PS, PMMA, LCST,  $G_{mix}$ ,  $H_{mix}$  powinno się znaleźć miejsca dla REF, BF, MWS, DC i paru innych zwłaszcza z obszaru polaryzacji dielektrycznej.

#### *Wymogi formalne pracy*

Praca doktorska zawiera wszystkie niezbędne elementy rozprawy doktorskiej. Tytuł przedstawionej pracy doktorskiej jest poprawnie zdefiniowany w odniesieniu do celu pracy oraz uzyskanych wyników badań. Streszczenie stanowi klarowne wprowadzenie, w którym Doktorant określa aktualność i potrzebę realizacji podjętej tematyki badawczej. Celem pracy było zbadanie jaki wpływ na właściwości niemieszalnego układu polipropylenu i poli(tereftalanu butylenu) (PP/PBT) wywierają kompatybilizatory z grupy elastomerów termoplastycznych. Dodatkowo Doktorant zainteresował się mechanizmem interakcji na granicy faz między polimerową osnową i włóknami bazaltowymi oraz postawił tezę, że można uzyskać homogeniczną (w sensie makroskopowym) mieszaninę z dwóch termodynamicznie niemieszalnych polimerów.

#### *Ocena części literaturowej*

Tę część zaczyna opis termodynamiki mieszania w dwuskładnikowych mieszaninach polimerowych. Autor wskazuje na dwa podstawowe warunki mieszalności: ujemną wartość zmiany energii swobodnej Gibbsa jako warunek konieczny ale niewystarczający i dodatnią wartość drugiej pochodnej tej zmiany względem objętości. Podaje też przybliżone wzory na oszacowanie entalpii i entropii mieszania. Natomiast słowem nie wspomina o tzw. parametrze oddziaływań Flory'ego i Hugginsa ( $\chi$ ), który najczęściej jest przyjmowany za kryterium mieszalności. Zazwyczaj w rozważaniach pomija się zaniedbywalną, bardzo małą entropię mieszania co wynika z dużego ciężaru cząsteczkowego polimerów. Tak więc o mieszalności decyduje entalpia mieszania, a ta jak wynika ze wzoru (4) na str. 16 nigdy nie jest ujemna. Nie wnikając w szczegóły ujemny parametr wzajemnych oddziaływań występuje tylko w wyniku tzw. specyficznych oddziaływań (specific interactions) takich jak

oddziaływania jon-dipol, wiązanie wodorowe, oddziaływania kwas-zasada, oddziaływania związane z przeniesieniem ładunku. Doktorant nazywa je „favorable energetic interactions” i podaje ich przykłady. Niefortunnie wymieniony w tym kontekście jest przykład pary PMMA i SAN. Tu mieszalność ma inne przyczyny i wynika z oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w kopolimerze SAN, określanych również jako efekt odpychania (repulsion effect). Inne - niż jak to opisuje Doktorant - są przyczyny występowania dolnej krytycznej temperatury rozpuszczania (LCST). Jest to efekt objętości swobodnej, którą uwzględnia rozszerzona teoria Flory’ego (the Flory equation-of-state theory for polymer liquids (1965)).

W części poświęconej polimerom niemieszalnym Autor omówił mechanizmy kompatybilizacji podkreślając rolę obniżenia napięcia międzyfazowego i stabilizacji morfologii mieszanin. Zagadnienie to przedstawił na przykładzie najczęściej badanej i zapewne też najlepiej poznanej mieszaniny PP/PET na stronach 21 i 22.

Wyczerpująco i sugestywnie opracowany został rozdział o polimerowych kompozytach. Moim zdaniem nie mogło być inaczej jeśli wspomnieć tradycje Politechniki Szczecińskiej i rolę nestora polskich specjalistów w zakresie polimerowych materiałów kompozytowych Pana prof. Wacława Królikowskiego.

Przechodzę do omówienia wyników. Tu rysuje się pewien problem. W znanych mi przypadkach (także z ZUT w Szczecinie), jeśli rozprawę tworzą publikacje w języku obcym to stanowią one jedynie załączniki, podczas główną część tworzy swoisty przewodnik po publikacjach, w którym autor wskazuje na własne osiągnięcia, przedstawia wnioski, ocenia ich zgodność lub rozbieżność, dokonuje uogólnień, etc. Podobnie jak w habilitacjach. Musimy więc się zgodzić na pewny kompromis, że nie będę odnosił się do metodyki pracy, zastosowanych metod, analizy wyników i wniosków, bo zrobili to już wcześniej uznani międzynarodowi recenzenci. Z pewnością o większych kompetencjach niż moja skromna osoba. Ba, recenzenci zarekomendowali publikacje wydawcom renomowanych czasopism naukowych o wysokim wskaźniku oddziaływania czy jak chcą inni współczynniku wpływu, IF (impact factor). Przytoczę w tym miejscu czasopisma w jakich ukazały się publikacje. Są to Polish Journal of Chemical Technology (IF= 1.193), 2 publikacje w Polymers (IF= 3.426) oraz Polymer International (IF=2.574).

Pierwsza publikacja zatytułowana „Mechanical and thermal properties of PP/PBT blends compatibilized with triblock thermoplastic elastomer” opisuje zmiany właściwości tej dwuskładnikowej mieszaniny spowodowane dodatkiem powszechnie stosowanego triblokowego komercyjnego kopolimeru poli(styren-*b*-etylen/butylen-*b*-styren) (SEBS) szczepionego bezwodnikiem malinowym. Tę część należy uznać jako punkt odniesienia do dalszych badań z własnym kompatybilizatorem i w pewnym sensie sprawdzenie poprawności zastosowanych metod przetwórstwa, jeśli zważyć dużą liczbę informacji na temat kompatybilizacji mieszanin PP/PBT. SEBS wykorzystywany jest też do kompatybilizacji mieszanin PA/PP i PS/PP. Autorzy stwierdzili, że odporność na uderzenie rośnie wraz z zawartością PBT w mieszaninie. Podobnie zachowanie zaobserwowano gdy w mieszaninie wzrasta zawartości SEBS.

Druga publikacja to: „Bio-based PBT-DLA copolyester as an alternative compatibilizer of PP/PBT blends”. Celem pracy było zbadanie czy randomiczny kopolimer poli(tereftalan butylenu-r-dilinoan butylenu) może być równie lub bardziej skuteczny niż SEBS-g-MA. Warto podkreślić, że wymieniony kopolimer jest własnym rozwiązaniem Zespołu i dobrze wpisuje się w osiągnięcia zielonej chemii, wykorzystując do syntezy surowce odnawialne. Ta praca zawiera 30 stron. Ograniczę się więc tylko do jej fragmentów. Doktorant posłużył się spektroskopią NMR do analizy struktury łańcucha polimeru (Rys. 1 str. 63), zaproponował możliwe rozmieszczenie segmentów sztywnych i giętkich w łańcuchu. W oparciu o te dane przedstawia dwa różne mechanizmy kompatybilizacji: jeden przy użyciu SEBS-g-MA drugi z zastosowaniem PBT-DLA. Schemat (Rys.17, str.84) jest dla mnie niejasny. Autor pomija tu wiązania chemiczne bezwodnika maleinowego z poliestrem których brak w kompozycjach z DLA. Nie wiem też czym się różni zszywanie od przesywania (Str.5, Streszczenie). Będę wdzięczny za wyjaśnienie tego zagadnienia podczas obrony pracy. Omawiana publikacja dostarcza też wielu informacji o właściwościach użytkowych badanych mieszanin. Opracowany kompatybilizator powoduje wzrost temperatury, w której rozpoczyna się destrukcja polimerów, obserwowany jest też niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie, znaczne wydłużenie przy zerwaniu i wyraźny wzrost odporności na uderzenie.

W trzeciej publikacji „The effect of fibre sizing and compatibilizer of PP/PBT blends on the mechanical and interface properties of basalt fibre reinforced composites” znajdujemy opis dalszych badań Doktoranta dotyczących przekształcenia dwuskładniowej mieszaniny w kompozyt wzmacniany ciętymi włóknami bazaltowymi. W celu poprawy adhezji i w konsekwencji efektywności przenoszenia naprężeń do włókien impregnowano je dwoma środkami proadhezyjnymi: jednym zawierającym grupy aminowe i amidowe, drugi zaś dodatkowo pochodną bezwodnika maleinowego (grupy karboksylowe). W świetle uzyskanych wyników ten drugi przypadek okazał się bardziej efektywny. W kontekście tej publikacji mam następujące pytania: który ze schematów mechanizmu kompatybilizacji jest prawdziwy, ten ze str. 84 czy ten ze str. 95? W tej części rozprawy blokowy kopolimer PBT-DLA jest określany jako statystyczny kopolimer (str.95), w poprzednich rozdziałach jako randomiczny. To nie są synonimy.

Ostatnia publikacja w cyklu to: “Interfacial Polarization in Thermoplastic Basalt FiberReinforced Composites”. Doktorant wykorzystał tu spektroskopię dielektryczną jako nieinwazyjną technikę badawczą do oceny charakterystyki warstwy międzyfazowej i skuteczności modyfikacji powierzchniowej włókien bazaltowych. Badano ten sam materiał (różne jego warianty) podobnie jak w poprzednich publikacjach. Nie jestem fizykiem i moja wiedza w zakresie spektroskopii dielektrycznej jest dość powierzchowna. Z przytoczonych danych i analizy niektórych cytowanych publikacji (do których sięgnąłem) wynika, że  $\alpha$  relaksacja, przewodnictwo prądu stałego, stratność elektryczna oraz procesy polaryzacji w warstwie międzyfazowej (tzw. polaryzacja Maxwella-Wagnera-Sillarsa) zależą od struktury warstwy oraz akumulacji ładunków elektrycznych i ich ruchliwości. Doktorant potwierdza, że wyniki spektroskopii relaksacyjnej dobrze nadają się do śledzenia zmian wynikających z obecności w układzie kompatybilizatorów oraz promotorów adhezji obecnych

na powierzchni włókien. W tej publikacji przedstawiono też wyniki mikrokalorymetrii różnicowej, powszechnie wykorzystywanej do oceny wieloskładnikowych mieszanin polimerów, zarówno amorficznych jak częściowo krystalicznych. Sugestia, że włókna bazaltowe mogą pełnić rolę nukleanta krystalizacji jest interesująca. W tabeli 1 na str.109 zestawiono temperatury zeszklenia obydwu faz amorficznych. Widoczne jest obniżenie temperatury zeszklenia fazy polipropylenu. Doktorant wiąże ten efekt z niewielką zawartością włókien bazaltowych i sugeruje działanie włókien podobne do plastyfikacji. Ta obserwacja jest sprzeczna z wiedzą o termoplastach z różnymi napełniaczami, które ograniczają ruchliwość segmentalną makrocząsteczek co w konwekcji powoduje wzrost  $T_g$ . Może można tu zaproponować inny mechanizm?

Ostatni rozdział stanowi skróconą wersję wniosków (1,5 strony), które towarzyszyły każdej omówionej wcześniej publikacji. Tu Doktorant jeszcze raz podkreśla innowacyjność opracowanego kompatybilizatora, wynikającą głównie z wykorzystania surowców odnawialnych do jego syntezy. Efektem pracy jest też nowy środek proadhezyjny. Pomiary mikromechaniczne wyciągania włókien ze zmodyfikowaną apreturą opracowaną przez Doktoranta wskazują na 30 % wzrost adhezji w porównaniu do standardowej silanizacji. To obiecujący i bardzo dobry wynik.

Podsumowując mogę stwierdzić, że rozprawa doktorska pana mgr inż. Wojciecha Ignaczaka wnosi istotny wkład zarówno naukowy jak i praktyczny do rozwoju inżynierii chemicznej i inżynierii materiałowej. Autor posiada szeroką wiedzę teoretyczną i nietuzinkowe umiejętności praktyczne. Kompleksowa charakterystyka opracowanych mieszanin polimerowych i kompozytów, opanowanie procesów chemicznych w syntezie nowych kompatybilizatorów jak i środków pro-adhezyjnych stanowi dobrą podstawę do wdrożenia wyników pracy w większej skali i praktycznego wykorzystania kompozytów z włóknami bazaltowymi. Doktorant ma już spory dorobek naukowy w postaci 6 publikacji (włącznie z tymi, które stanowiły podstawę rozprawy), brał udział w 9 konferencjach prezentując postery. Uwagę zwraca też umiejętność pracy w zespołach międzynarodowych. Autor rozprawy odbył dwie praktyki zawodowe w Niemczech, krótkoterminowe staże zagraniczne w Niemczech i Izraelu, był też członkiem zespołów realizujących projekty w Narodowym Centrum Nauki i w Narodowym Centrum Badań i Rozwoju oraz jeden projekt Europejski.

Jednocześnie stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pana mgr. inż. Wojciecha Ignaczaka spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. z dnia 21.06.2018r., poz.822) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Wojciecha Ignaczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*prof. dr hab. inż. Jacek Pięłowski*