

Recenzja

pracy doktorskiej pana mgr inż. Wojciecha IGNACZAKA pt. „PP/PBT Thermoplastic Composites Reinforced with Basalt Fibers” przygotowanej w Katedrze Inżynierii Polimerów i Biopolimerów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem Pani Profesor dr hab. inż. Mirosławy El Fray.

Zagadnienia ogólne, wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska przygotowana jest w języku angielskim; zawiera wprowadzenie, cel pracy oraz omówienie czterech istotnych jednotematycznych publikacji współautorskich Doktoranta, opublikowanych w czasopismach o wysokim wskaźniku IF oraz punktacji MNiSzW. Artykuły te stanowią integralną część rozprawy.

Współczesne zastosowania polimerów w odpowiedzialnych konstrukcjach wymagają opracowania nowych modyfikacji, pozwalających na wytwarzanie materiałów konstrukcyjnych, z wykorzystaniem popularnych tworzyw polimerowych. Argumentem, który przemawia za stosowaniem tzw. popularnych tworzyw polimerowych jest wymóg niskiej ceny oraz możliwość przyjaznego ekologicznie zagospodarowania tych materiałów po okresie ich użytkowania, a więc możliwość i opłacalność recyklingu materiałowego.

Warunki takie spełniają polimery termoplastyczne m.in. z grupy poliolefin oraz poliestrów linowych, których struktura pozwala na modyfikację fizyczną i chemiczną. W celu uzyskania określonych właściwości stosuje się ich modyfikacje, np. tworząc mieszaniny polimerowe, których skład decyduje o właściwościach i możliwości zastosowań. Wiadomo, że szczególnie w przypadku tzw. mieszanin niemieszalnych, wprowadzenie uzgadniaczy (kompatybilizatora) pozwala na sterowanie właściwościami materiałowymi.

Mieszaniny polimerowe charakteryzują się z reguły strukturą dwufazową, gdzie jeden z polimerów tworzy fazę ciągłą, natomiast drugi to faza rozproszona. O właściwościach mechanicznych, ciągliwości itp. decyduje z reguły faza ciągła, natomiast faza rozproszona stanowić może wzmocnienie mieszaniny. Zmieniając stosunek wagowy składników uzyskuje się efekt inwersji (zamiany) faz, co pociąga za sobą decydującą zmianę wszystkich właściwości mieszaniny. Określenie więc stężenia odpowiadającego danemu układowi faz jest bardzo istotne z technologicznego i aplikacyjnego punktu widzenia.

Mieszaniny polimerowe, podobnie jak polimery można modyfikować poprzez wprowadzenie do nich wzmocnienia np. w postaci włókien, których dobór decydować będzie o właściwościach kompozytu oraz o ich proekologiczności. Kompozyty polimerowe

wzmocnione włóknami stosowane są współcześnie praktycznie we wszystkich dziedzinach gospodarki. Właściwości przetwórcze oraz fizyczne polimeru osnowy decydują natomiast o możliwości wytwarzania wyrobów kompozytowych, ich właściwościach oraz cechach użytkowych.

Specyficzna modyfikacja materiału wzmocnienia na drodze funkcjonalizacji oraz nakładania warstw (apretury) pozwala na wytworzenie oddziaływania pomiędzy osnową polimerową i napełniaczem, co skutkuje właściwościami, trudnymi lub wręcz niemożliwymi do uzyskania innymi metodami modyfikacji polimerów. Zagadnieniem technologicznym natomiast jest uzyskanie jednorodnego rozprowadzenia napełniacza w osnowie oraz przewidywanie oddziaływań chemicznych lub/i fizycznych na granicy faz napełniacz/ osnowa.

Zasadniczym celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było wytworzenie mieszanin polipropylenu z politereftalanem butylenu (PP/PBT), ich kompatybilizacja, określenie oddziaływań pomiędzy polimerami, a także wytworzenie kompozytu mieszaniny PP/PBT z włóknami bazaltowymi i ich charakterystyka międzyfazowa. Stosowanie tego typu napełniaczy ma z jednej strony pozwolić na obniżenie kosztu materiałów, z drugiej na uzyskanie wymaganych właściwości mechanicznych.

Badania przeprowadzone i opublikowane przez pana mgr inż. Wojciecha Ignaczaka obejmują naukową ocenę strukturalną i materiałową, a także ocenę technologiczną, co stanowi o ich wartości jako interdyscyplinarnej pracy badawczej z zakresu inżynierii chemicznej. Ocena przedmiotu badań przy wykorzystaniu zróżnicowanych narzędzi badawczych i pomiarowych, a także stosowanie kompozytów z osnową w postaci mieszaniny polimerowej, pozwoliło na przeprowadzenie zarówno analizy materiałowej, jak i aplikacyjnej tworzonych materiałów.

Ocena prac badawczych

Wprowadzenie do pracy opracowano na podstawie 178 pozycji literaturowych. Zawarto w nim omówienie mieszanin polimerowych z uwzględnieniem aspektów termodynamicznych oraz zagadnień mieszalności. W drugiej części wstępu przedstawiono problematykę kompozytów polimerowych, a w szczególności stosowane wzmocnienia w postaci włókien, a także podstawowe zagadnienia dotyczące teorii wzmocnienia w kompozytach i ich procesy przetwórcze.

Wyniki swoich prac badawczych Doktorant przedstawia w czterech kolejnych rozdziałach stanowiących prezentację czterech współautorskich artykułów. W pierwszym z nich omówiono właściwości mechaniczne i cieplne mieszanin PP/PBT kompatybilizowanych trójblokowym elastomerem termoplastycznym, badanych metodami DSC, DMA, wytrzymałości w próbie rozciągania oraz w próbie udarności. W artykule opublikowanym w *Polish Journal of Chemical Technology* przedstawiono efekt modyfikacji mieszaniny za pomocą dodatku różnych stężeń kopolimeru SEBS, stwierdzając wzrost twardości materiału oraz jego udarności.

W kolejnym rozdziale przedstawiono możliwość kompatybilizacji badanych mieszanin z wykorzystaniem statystycznego kopoliestru, zawierającego komponenty typu bio, w porównaniu do kompatybilizacji przy użyciu klasycznego kopolimeru SEBS. W wyniku badań opublikowanych w czasopiśmie *Polymers*, opartych o badania skaningowej kalorymetrii różnicowej, termograwimetrii oraz DMA stwierdzono, że kopolimer typu PBT-DLA syntetyzowany z udziałem monomerów pochodzących ze źródeł odnawialnych, może spełniać efektywnie rolę modyfikatora mieszalności, co pozwala na pominięcie dodatku w postaci klasycznego kompatybilizatora styrenowego.

Właściwości mechaniczne oraz charakterystyki międzyfazowe w kompozytach wzmocnianych włóknami bazaltowymi, w zależności od typu włókien oraz kompatybilizatora, są przedmiotem badań opublikowanych w artykule zamieszczonym w czasopiśmie *Polymer International*. Włókna bazaltowe poddano modyfikacji powierzchniowej, natomiast mieszaninę osnowy kompatybilizacji różnymi dodatkami aktywnymi. W oparciu o obserwacje SEM oraz testu *pull-out* wytypowano korzystne, z punktu widzenia adhezji włókien i osnowy, warunki oraz skład kompozytów.

Wyniki badań polaryzacji w kompozytach tworzyw termoplastycznych wzmocnianych włóknami bazaltowymi zamieszczono w publikacji w czasopiśmie *Polymers*. Przedmiotem badań były kompozyty PP/PBT kompatybilizowane dwoma różnymi dodatkami, wzmocnione włóknem bazaltowym z dwoma różnymi preparacjami powierzchni. Zjawiska na granicy faz włókno-osnowa polimerowa badano za pomocą nieniszczącej techniki szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, co stanowi nowość badawczą.

Zakończeniem pracy jest rozdział podsumowujący badania i ich wyniki, w którym Doktorant stwierdza, że i) opracowano nowy kopolimer PBT-DLA spełniający warunki kompatybilizacji mieszanin PP/PBT oraz ich kompozytów z włóknami bazaltowymi, ii) najkorzystniejszy jest dobór wytlączania jednoślimalakowego do przygotowania kompozytów z włóknami bazaltowymi, co pozwala zapobiegać rozdrabnianiu włókien, jak może to mieć miejsce przy wytlączaniu dwuślimalakowym, iii) dla uzyskania wymaganej adhezji z osnową polimerową opracowano nowy rodzaj modyfikatora powierzchni włókien oraz iv) potwierdzono oddziaływanie na granicy faz włókno – osnowa polimerowa przy zastosowaniu nieniszczącej metody, jaką jest szerokopasmowa spektroskopii dielektryczna, co stanowi nowość badawczą.

Tak przygotowana i przedstawiona prezentacja pozwala śledzić rozwój badań od kompatybilizacji mieszanin PP/PBT, aż do nieniszczących badań połączeń adhezyjnych tych mieszanin z włóknami bazaltowymi poddanymi preparacji powierzchniowej, wchodzącymi w skład kompozytów.

Uwagi i ocena pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr inż. Wojciecha Ignaczaka zawiera badania prowadzone nowoczesnymi metodami, pozwalającymi na szeroką charakterystykę badanych materiałów w postaci mieszanin i ich kompozytów. Stanowi to o

wartości pracy, ponieważ oprócz wytypowania nowych kompozytów i ich proekologicznych kompatybilizatorów jej charakterystyka pozwala na wytypowanie potencjalnych zastosowań.

Lektura pracy nasuwa następujące uwagi i wątpliwości:

Przygotowując mieszaniny obu składników (PP i PBT) zastosowano mieszanie w stanie stopionym przy użyciu wylączarki jednoślismakowej oraz dwuślismakowej; która z metod jest korzystniejsza zdaniem Doktoranta z punktu widzenia uzyskania wysokiej jednorodności mieszaniny tych dwóch polimerów?

Prosiłbym o komentarz jakiego efektu oczekiwał Doktorant stosując w mieszaninach dwa różne typy polipropylenu, różniące się zdecydowanie lepkością, gdzie jeden z nich o wysokiej wartości MFR przeznaczony jest do wtryskiwania, natomiast drugi o niskiej wartości MFR do wylączania.

Dla oceny struktury polimerów zastosowano badania DSC, wyznaczając egzotermiczne procesy krystalizacji oraz endotermiczne topnienia fazy krystalicznej. Wiadomo, że izotaktyczny polipropylen jest polimerem o stosunkowo niskiej szybkości krystalizacji (patrz m.in. prace H. Janeschitz-Kriegl), z tego względu oczekiwać należy powstawania gradientu strukturalnego na przekroju poprzecznym próbek wytworzonych metodą wtryskiwania. Stąd pytanie w jaki sposób zdefiniowano punkt pobierania próbek do badań DSC w celu uzyskania powtarzalności pomiarów? W wynikach badań nie zamieszczono wartości DSC wyznaczonych dla składników mieszanin, a więc dla PP i PBT, co pozwoliłoby ocenić wpływ jednego polimeru na krystalizację drugiego, o czym wspomina Doktorant zakładając nukleujące oddziaływanie PBT na krystalizację PP.

Oba typy polipropylenu poddane są nukleacji heterogenicznej w trakcie ich produkcji, co w pewnym stopniu ogranicza możliwość oceny rzeczywistego przebiegu krystalizacji; stąd pytanie na ile zaobserwowane niewielkie zmiany efektów krystalizacji i topnienia są wynikiem prowadzonej przez Doktoranta modyfikacji, a na ile wynikają z efektu zarodkowania heterogenicznego.

Jak wynika z tekstu oraz z załączonych rysunków istotną, dla aplikacji temperaturę zeszklenia wyznaczano za pomocą metody DSC jako punkt przegięcia krzywej kalorymetrycznej oraz DMTA jako maksimum temperaturowego przebiegu E'' , czy też maksimum przebiegu $\tan \delta$. Stąd też prawdopodobnie uzyskano różne wartości T_g od około 14°C do -6°C (-10°C). Pytania: jak wytłumaczyć można tak różne wartości T_g przedstawione w kolejnych publikacjach? Która z metod wyznaczania; tzn. przegięcie przebiegu DSC wynikające ze zmiany ciepła właściwego poniżej i powyżej przemiany zeszklenia, wyznaczenie na podstawie maksimum E'' , czy też $\tan \delta$ jest zdaniem Autora najkorzystniejszą dla oceny zjawiska zeszklenia?

Interesujące są obserwacje SEM mieszanin oraz ich kompozytów; pytanie w jaki sposób oceniano który ze składników tworzy fazę ciągłą, a który rozproszoną. W stosowanych mieszaninach stosunek wagowy zmienia się od 60/40 do 40/60, czy dla tych zmian składu zaobserwowano inwersję fazową?

Bardzo interesująca i cenna z naukowego punktu widzenia jest coraz częściej stosowana nieniszcząca metoda szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Podczas czytania rozdziału jej poświęconemu występują jednak wątpliwości, o wyjaśnienie których prosiłbym Doktoranta. Analizując wzór (2) na stronie 112 i podstawiając do niego stałą Boltzmana $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, (a nie K_B), temperaturę w [K] oraz energię aktywacji E_a [kJ/mol] (zgodnie z tabelą 2), otrzymuje się wykładnik potęgowy z jednostką [1/mol]. Aby wykładnik był bezwymiarowy, jeśli korzysta się E_a w dżulach/ mol, to należy użyć stosunku E_a/RT , gdzie R jest stałą gazową. Użycie E_a/kT jest możliwe, jeśli wprowadzimy E_a w dżulach lub eV. Znaczenie fizyczne tych symboli można znaleźć w publikacjach Yu. Korchaka, V. Kapustianyk, B. Fedorc, I. Girnykb and Yu. Eliyashevskyib, „Dielectric Relaxation Phenomena in SBN Single Crystals Doped with Ce”, *Acta Physica Polonica A*, 011, **119**, 871-874 oraz Steeman, P.A.M., van Turnhout J, „Fine Structure in the Parameters of Dielectric and Viscoelastic Relaxation”, *Macromolecules* 1994, **27**, 5421-5427.

Prosiłbym również o wyjaśnienie sensu fizycznego wyliczonych przez Doktoranta czasów relaksacji τ_0 rzędu $10^{-61.16}$ s i wynikających z nich, zgodnie ze wzorem $\tau_0 = 1/(2 \pi f_0)$, bardzo dużych wartości częstotliwości w wysokich temperaturach.

Czasu nie udało się dotąd mierzyć lepiej niż do setek zeptosekund (ostanie doniesienia National Institute of Standards and Technology (NIST)).

Na stronie 119 porównywano wpływ dwóch modyfikacji powierzchniowych włókna bazaltowego na wytrzymałość kompozytu na zginanie. Przedstawione wykresy i ich opisy są bardzo trudno czytelne, stąd trudność w odczytaniu zmian wywołanych modyfikacją; z przebiegu krzywych wynika jednak, że różnica w nachyleniu krzywych mieści się w zakresie błędów pomiarowych. Jak można zinterpretować te wyniki?

W rozprawie przyjęto układ przedstawiania kolejnych publikacji, uwzględniając cały zakres opublikowanego tekstu. Efektem takiego wyboru jest powtarzający się w poszczególnych rozdziałach zasadniczy opis materiałów, metodyki przygotowania oraz częściowo techniki pomiarowej wykorzystanej w danym artykule. Korzystnym byłoby natomiast tabelaryczne zestawienie powyższych danych dla całej rozprawy, z zaznaczeniem dodatkowo warunków przygotowania materiałów i ich badań specyficznych dla danej publikacji.

Wartościowym podsumowaniem bogatego dorobku pomiarowego byłoby również zaproponowanie ogólnego modelu określającego zależność pomiędzy stosowanymi układami kompatybilizatorów i modyfikacją powierzchniową włókien bazaltowych, a właściwościami finalnymi kompozytów.

Ocena ogólna

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, wynikają z szerokiego zakresu badawczego pracy, nie pomniejszają więc bardzo pozytywnej oceny pracy doktorskiej pana mgr inż. Wojciecha Ignaczaka. Założony przez Doktoranta cel pracy został spełniony, tzn. w oparciu o szerokie badania opracowano kompozyty z osnową kompatybilizowanych mieszanin

polimerów termoplastycznych, ze wzmocnieniem w postaci włókien bazaltowych o zmodyfikowanej powierzchni.

Bardzo pozytywnie ocenić można zarówno zawartość merytoryczną, jak jej prezentację, przygotowaną w oparciu o bardzo szeroki przegląd aktualnej literatury naukowej, z którego wynika, że przedstawiona w rozprawie tematyka stanowi od szeregu lat przedmiot badań zespołu Pani Profesor El Fray. Na podkreślenie zasługuje również szeroki zakres prezentowanych wyników badań. W pracy scharakteryzowano wszystkie pojęcia i wielkości, które znalazły zastosowanie w opisie części eksperymentalnej oraz w analizie wyników pomiarów.

Do ciekawych poznawczo wyników pracy zaliczyć można między innymi wytypowanie najkorzystniejszych systemów kompatybilizatorów dla mieszanin dwóch polimerów krystalizujących, a także ocenę możliwości i korzyści wynikających z chemicznej modyfikacji powierzchni włókien bazaltowych. Ważne poznawczo są również badania adhezji włókien z polimerami oraz oddziaływań na granicy fazy, prowadzone między innymi za pomocą metody *pull-out* oraz nowatorskiego zastosowania nieniszczących badań spektroskopowych. Doktorant wykazał, że potrafi zaplanować i zrealizować proces wytwarzania mieszanin oraz ich kompozytów, a także ocenić wszechstronnie strukturę i właściwości tych materiałów. Na podkreślenie zasługuje również opanowanie szerokiego zakresu pomiarów kompozytów, a także umiejętność przygotowania publikacji w języku angielskim.

Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji praca doktorska obejmuje szeroki zakres zagadnień naukowych, od zaplanowania i wytworzenia mieszanin termoplastycznych z ich szeroką oceną, aż do badań ich kompozytów z włóknami o modyfikowanej chemicznie powierzchni.

Praca mieści się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna, zawiera elementy nowości, stanowi przyczynek do wiedzy o mieszaninach polimerowych i ich kompozytach i rozszerza wiedzę o możliwości badań nieniszczących połączeń.

Uwzględniając wartości poznawcze, zarówno naukowe jak i aplikacyjne, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pana mgr inż. Wojciecha Ignaczaka spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, zawarte w Dz. U. z dnia 21.06.2016 r. poz. 882 i z tego względu wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 12 maja 2021 r.

prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński