

Prof. dr hab. Jarosław Janicki

Bielsko-Biała, 16.03.2020

Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej

Recenzja

Rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Przemysława Sowińskiego „Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene under high pressure”

Praca została wykonana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Promotorem pracy jest Pani prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska.

Polipropylen izotaktyczny (iPP) może krystalizować w trzech odmianach polimorficznych α , β i γ . Każda z odmian jest utworzona przez łańcuchy polipropylenu o takiej samej konformacji helikoidalnej, jednakże w każdej z nich sposób ułożenia łańcuchów jest inny. Budowa poszczególnych odmian polimorficznych była na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat przedmiotem intensywnych prac badawczych, w wyniku których dla każdej odmiany zaproponowano w pełni zadowalający model jej budowy podając wymiary i strukturę komórki elementarnej. Powstanie określonej odmiany polimorficznej polipropylenu warunkowane jest szeregiem różnych czynników, takich jak budowa cząsteczkowa polipropylenu, warunki krystalizacji czy wreszcie obecność aktywnych czynników zarodkujących tzw. nukleantów. Zagadnienia dotyczące warunków oraz czynników wpływających pozytywnie lub negatywnie na krystalizację polipropylenu w poszczególnych odmianach polimorficznych oraz proporcje ich udziału w polimerze, a także możliwe transformacje jednej odmiany w drugą, do dnia dzisiejszego są przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków naukowych zarówno w Polsce jak i na świecie. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w bardzo bogatej, poświęconej im literaturze. Jest to tematyka interesująca i jednocześnie bardzo istotna, zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Rozprawa doktorska mgr inż. Przemysława Sowińskiego poświęcona jest badaniom procesu wysokociśnieniowej krystalizacji izotaktycznego polipropylenu w odmianie polimorficznej γ w obecności czynników zarodkujących pod normalnym ciśnieniem odmiany α i β tego polimeru.

Recenzowana rozprawa oparta jest na 3 podstawowych artykułach opublikowanych w czasopismach naukowych wysokiej rangi, o międzynarodowej cyrkulacji:

1. „The role of nucleating agents in high-pressure-induced gamma crystallization in isotactic polypropylene” (Coll Polym Sci, 293(3) (2015) 665-675),
2. „Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene in the gamma form under high pressure in nonisothermal conditions”(Eur Polym J, 85(2016) 564-574),
3. „On the structure and nucleation mechanism in nucleated isotactic polypropylene crystallized under high pressure” (Polymer 151(2018) 179-186).

Sformułowane przez Autora, niżej wymienione, cele rozprawy:

1. Zbadanie zdolności zarodkowania wysokociśnieniowej krystalizacji odmiany γ izotaktycznego polipropylenu prowadzonej w różnych warunkach termicznych przez nukleanty odmiany α i β .
2. Wyjaśnienie mechanizmu zarodkowania wysokociśnieniowej krystalizacji formy γ badanego polimeru przez nukleanty odmiany α .

stanowiły zasadniczą tematykę wyżej wymienionych artykułów.

Recenzowana rozprawa liczy łącznie 57 stron wraz z rysunkami (22 pozycje) i tabelą. Składa się z 4 rozdziałów i uzupełniona jest spisem cytowanej literatury (106 pozycji) oraz kopiami artykułów stanowiących istotę pracy. Wzbogacona jest ponadto o jej streszczenia, w języku polskim i angielskim. Całości dopełnia, zamieszczone na końcu, zestawienie dorobku naukowego mgr inż. Sowińskiego.

Układ pracy jest w zasadzie tradycyjny zawierający wprowadzenie – *Introduction* (rozdział 1), przedstawienie celów i zakresu pracy – *Thesis objectives* (rozdział 2), *Description of research* (rozdział 3), opisujący zastosowane w badaniach materiały, techniki badawcze oraz przedstawiający uzyskane wyniki doświadczalne wraz z ich dyskusją. Ostatni rozdział pracy – *Conclusions* zawiera wnioski ogólne wyciągnięte na podstawie przeprowadzonych badań.

Po przedstawieniu streszczeń rozprawy, zarówno w języku polskim jak i angielskim, w rozdziale pierwszym, liczącym 17 stron, Doktorant prezentuje zagadnienia i pojęcia dotyczące krystalizacji polimerów. Na wstępie opisuje rodzaje zarodkowania prezentując ich termodynamiczne uwarunkowania, przedstawia klasyczną teorię wzrostu kryształów Hoffmana – Lauritzena, krótko omawia wpływ ciśnienia na proces krystalizacji polimerów i ogólne zagadnienia kinetyki krystalizacji, odnoszące się zarówno do krystalizacji w warunkach izotermicznych jak również nieizotermicznych. Drugi podrozdział odnosi się do krystalizacji polimeru będącego przedmiotem badań prezentowanych w pracy – izotaktycznego

polipropylenu. W kolejnych częściach tego podrozdziału Autor przedstawia krótką charakterystykę odmian krystalograficznych polimeru. Najwięcej miejsca Doktorant poświęca odmianie krystalograficznej γ , gdzie oprócz charakterystyki jej struktury lamelarniej, warunków formowania odnoszących się do defektów w stereoregularnej budowie łańcucha iPP, mgr inż. Sowiński przedstawia warunki wysokociśnieniowej krystalizacji odmiany γ odwołując się między innymi do diagramu fazowego zaproponowanego przez Mezghaniego i Philipsa. W ostatniej części omawianego podrozdziału Autor rozprawy dokonuje krótkiego przeglądu prac dotyczącego nukleacji heterogenicznej dla krystalizującego iPP.

W rozdziale drugim przedstawiono cele rozprawy, które zostały przytoczone już w niniejszej recenzji. Jednocześnie Autor relacjonuje zakres badań opisanych w publikacjach, na których oparta jest recenzowana praca.

Rozdział trzeci rozprawy, liczący 24 strony, został podzielony zasadniczo na dwie części. W pierwszej części Autor przedstawia kolejno opis badanych materiałów i sposób przygotowania próbek, krótki opis urządzenia w którym przeprowadzono wysokociśnieniową krystalizację oraz przedstawia dane dotyczące stosowanej aparatury oraz warunków prowadzenia pomiarów w odniesieniu do zastosowanych technik badawczych tj.: mikroskopii polaryzacyjnej (POM), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W przypadku dyfrakcji rentgenowskiej Autor przedstawia ponadto sposób określania zawartości poszczególnych odmian krystalograficznych w fazie krystalicznej polipropylenu w ujęciu Turnera-Jonesa i Obadala. W drugiej części trzeciego rozdziału mgr Sowiński przedstawia wyniki przeprowadzonych badań wraz z ich dyskusją, dzieląc je na trzy bloki tematyczne, odpowiadające poszczególnym publikacjom i odnoszące się do realizacji postawionych w rozprawie celów.

W odniesieniu do realizacji pierwszego celu Autor na podstawie przeprowadzonych badań WAXD i POM dla próbek zarodkowanego i czystego iPP, krystalizowanego pod wysokim ciśnieniem (do 300 MPa) w różnych warunkach termicznych, wyznaczył zawartości poszczególnych odmian polimorficznych oraz ocenił morfologię uzyskanych struktur. Ponadto korzystając z metody kalorymetrycznej DSC przedstawił jakościową ocenę zmian zachodzących w procesie topnienia wcześniej skrytalizowanych w odpowiednich (zamierzonych) warunkach próbek. Rezultaty przeprowadzonych badań pokazały, że w przypadku iPP zarodkowanego nukleantami odmiany α (ta grupa obejmowała jeden komercyjny nukleant Hyperform HPN-20E oraz cząstki politetrafluoroetyleny PTFE)

zawartość odmiany γ w fazie krystalicznej polimeru jest większa niż obserwowana dla czystego polipropylenu, szczególnie w tych warunkach krystalizacji, w których czysty iPP odznaczał się wysoką zawartością odmiany α . Badania pokazały także, że w przypadku krystalizacji zachodzącej w warunkach nieizotermicznych dla zarodkowanego α -nukleantami polimeru maksimum szybkości krystalizacji (temperaturę krystalizacji) przesuwają się w kierunku wyższych wartości. Z kolei analiza morfologii badanych próbek pokazała, że niezależnie od warunków termicznych krystalizacji, zarodkowany α -nukleantami iPP cechuje znacznie większa liczba agregatów polikrystalicznych i ich mniejsze rozmiary w porównaniu do czystego polimeru. W świetle tych wyników pokazano że nukleanty odmiany α skutecznie zarodkują odmianę γ podczas wysokociśnieniowej krystalizacji izotaktycznego polipropylenu. Z kolei wyniki przedstawionych przez Autora badań dotyczących polimeru zarodkowanego nukleantem odmiany β (pimelinianu wapnia) pokazały że nukleant ten nie jest aktywny w zarodkowaniu krystalizacji wysokociśnieniowej odmiany γ iPP.

W odniesieniu do realizacji drugiego celu Autor, na podstawie rezultatów badań mikroskopowych SEM, opisując strukturę lamelarną odpowiednio trawionych próbek iPP zarodkowanego wybranymi nukleantami odmiany α (grupa obejmowała dwa komercyjne nukleanty Hyperform HPN-20E i oraz cząstki PTFE) a następnie krystalizowanego pod wysokim ciśnieniem, przedstawił mechanizm heterogenicznego zarodkowania wysokociśnieniowej krystalizacji odmiany γ w warunkach izotermicznych. Zgodnie z teorią epitaksji heterogeniczne zarodkowanie formy α iPP występuje przez epitaksję obejmującą płaszczyznę $(010)_\alpha$ na podłożach, które pasują do okresowości związanej z odległościami pomiędzy rzędami grup metylowych w tej płaszczyźnie. Ponieważ płaszczyzna $(010)_\alpha$ jest równoważna płaszczyźnie $(001)_\gamma$ zarodkowanie lamel odmiany γ iPP jest także możliwe na tych podłożach. Inną możliwością jest heterogeniczne zarodkowanie lamel α przez epitaksję obejmującą płaszczyznę $(010)_\alpha$ lub $(110)_\alpha$ i wzrost fazy γ przez epitaksję na płaszczyźnie $(010)_\alpha$ lamel odmiany α . W świetle uzyskanych rezultatów mgr inż. Sowiński pokazał, że zarodkowany iPP krystalizuje w odmianie γ w formie agregatów polikrystalicznych o rozmiarach znacznie mniejszych w porównaniu do obserwowanych w czystym polimerze, przy czym niezależnie od zastosowanego nukleantu odmiany α , najpierw następowało zarodkowanie lamel odmiany α , na których następował epitaksjalny wzrost lamel γ .

Strukturę rozprawy doktorskiej mgr inż. Przemysława Sowińskiego należy uznać za racjonalną i klarowną. W pełni oryginalne i jasno sprecyzowane cele są istotnym atutem

rozprawy. Układ treści jest logiczny, prezentowane diagramy rezultatów badań WAXD należy uznać za syntetyczne w formie a jednocześnie zachowujące jasność przekazu. Prezentowane zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego są czytelne, wyraźne i dobrej jakości. Obszerny przegląd literaturowy potwierdza, że Autor jest dobrze zaznajomiony z problematyką krystalizacji polimerów, zwłaszcza izotaktycznego polipropylenu. Problematyka podjętych badań, kompetentna i wszechstronna analiza wyników oraz interesujące rezultaty uzasadniają ogólną pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sowińskiego. Niemniej jednak, w ramach uwag szczegółowych dotyczących kolejnych części rozprawy, chciałbym odnieść się do następujących trzech kwestii:

1. Na stronie 35, we fragmencie odnoszącym się do metodyki krystalizacji wysokociśnieniowej (Crystallization under high pressure), Autor prezentuje właściwie tylko schemat komory wysokociśnieniowej. Skoro jest to podstawowe urządzenie, dzięki któremu otrzymano serię próbek poddanych badaniom opisanych w rozprawie moim zdaniem warto było przedstawić szerszy opis zastosowanego urządzenia bezpośrednio w rozprawie bez odsyłania czytelnika do innych publikacji, w których rzeczywiście opisane jest urządzenie.
2. Na stronie 37, w 3 akapicie następującym po wzorze (3.7), Autor pisze „The products of X_c by K_α , K_β and K_γ are the absolute contents of the α , β and γ phases in iPP. Według mnie określenie absolutnej zawartości danej fazy wymaga uwzględnienia, przy rozkładzie krzywych dyfrakcyjnych, wszystkich pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla tej fazy. Natomiast sposób wyznaczania parametrów K_α , K_β i K_γ wyklucza taką możliwość.
3. Przy zastosowaniu kalorymetrii DSC przedstawiona analiza termogramów topnienia (Fig 3.7, Fig.3.13) ma wyłącznie charakter jakościowy. Nie podjęto natomiast chociażby próby ilościowego ujęcia zachodzących przemian. Ponadto, dla bardziej komplementarnej ilościowej oceny transformacji, zachodzącej podczas ogrzewania, fazy γ i β do najbardziej stabilnej termodynamicznie fazy α interesującym byłoby zaproponowanie wykonania w przyszłości synchrotronowych badań rentgenowskich w czasie rzeczywistym.

Rozprawa jest poprawnie zredagowana i nie budzi większych zastrzeżeń zatem, w ramach uwag ogólnych dotyczących kolejnych części rozprawy chciałbym odnieść się właściwie tylko do dwóch kwestii:

1. Czytelność niektórych rysunków zamieszczonych w rozprawie (np. Fig.1.2. czy Fig. 1.5c) wydaje się mało zadowalająca. Ponadto prezentacje wyników badań WAXD w postaci diagramów postulowałbym przedstawić z zastosowaniem większej ilości kolorów.

2. Na termogramach topnienia (Fig. 3.13) brak jest zaznaczonej konwencji, w którą stronę zwrócone są efekty exo, a w którą endotermiczne.

Podsumowując niniejszą recenzję pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest na bardzo dobrym poziomie i oceniam ją wysoko, uważam że zasługuje na wyróżnienie. Wskazane wyżej uwagi mają charakter raczej drugoplanowy i nie zmieniają mojej pozytywnej opinii. W związku z tym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Przemysława Sowińskiego pt. "Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene under high pressure" spełnia wymogi obowiązującej w oparciu o zapisy wynikające z art. 16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016r. poz. 882 ze zm., Dz.U. z 2016 r. poz. 1311), i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jarosław Janicki

