



**POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

Prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki

**ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel. (+22) 234-7562
fax (+22) 234-2741
e-mail: gabro@ch.pw.edu.pl**

Warszawa 20.02.2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Przemysława Sowińskiego
p.t. „Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene under high
pressure”**

W technologii materiałów polimerowych dominuje obecnie tendencja ograniczania różnorodności stosowanych polimerów. Decydują o tym, nie tylko względy ekonomiczne, ale też ekologiczne, w tym procesy recyklingu polimerów. Dlatego też badania mające na celu uzyskanie maksymalnie wysokich parametrów użytkowych, dominujących na rynku, wielkotonażowych polimerów są ważne i aktualne. Recenzowana rozprawa doktorska Przemysława Sowińskiego wpisuje się w zarysowany wyżej nurt i dotyczy badania procesu zarodkowania krystalizacji izotaktycznego polipropylenu. Rozprawa została wykonana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, pod kierunkiem Pani Prof. Ewy Piórkowskiej-Gałęskiej, uznanej specjalistki z dziedziny chemii fizycznej polimerów.

Cel naukowy pracy został jasno i precyzyjnie sformułowany, a praca dobrze zaplanowana. Zadaniem mgr Przemysława Sowińskiego było zbadanie procesów zarodkowania krystalizacji, prowadzonych pod wysokim ciśnieniem rzędu 200-300 MPa, izotaktycznego polipropylenu (iPP) z wykorzystaniem wytypowanych nukleantów. Ważnym problemem do rozwiązania nakreślonym przez doktoranta było też wyjaśnienie mechanizmu procesu zarodkowania i krystalizacji iPP prowadzonego w takich warunkach.

Doktorant stosował w swojej pracy jako nukleanty - związki dostępne komercyjnie, znane z tego, że inicjującą krystalizację do jednoskośnej fazy α , prowadzoną pod ciśnieniem atmosferycznym, w typowych warunkach przetwórstwa iPP. Wytypował dwa nukleanty, z grupy soli wapniowych i cynkowych kwasów karboksylowych oraz fosforanów. Trzeci natomiast miał postać dyspersji wodnej

submikronowych cząstek politetrafluoroetyleny. Dla porównania, doktorant stosował przygotowaną przez siebie sól wapniową kwasu pimelitowego, która jak wiadomo z literatury przedmiotu, inicjuje krystalizację polipropylenu do trygonalnej β -formy. Na podstawie wstępnych eksperymentów stężenie środków zarodkujących zostało ustalone na poziomie 0,2%mas. Próbki do badań doktorant przygotowywał w mieszalniku Brabendera w temperaturze 195°C przez 5 min.

Podczas czytania tego fragmentu rozprawy nasunęło mi się pytanie dotyczące stopnia ujednorodnienia próbek. Czy po 5 min mieszania nukleant będzie dobrze zdyspergowany w całej objętości polimeru? Co z aglomeracją proszków? Doktorant nie podał jak postępował z wodną dyspersją PTFE.

Do prowadzenia procesu krystalizacji pod wysokim ciśnieniem (200-300 MPa) używał urządzenia zaprojektowanego i zbudowanego wcześniej w grupie prof. Andrzeja Gałęskiego, pozwalającego na stosowanie małych próbek polimerów rzędu 200 mg.

Do analizy uzyskanych form krystalograficznych mgr Przemysław Sowiński stosował adekwatne narzędzia badawcze, takie jak skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), szerokokątowa dyfrakcja promieni X (WAXD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), a także mikroskopia światła spolaryzowanego.

Doktorant wyznaczył temperaturę maksimum szybkości krystalizacji. Wykazał, że środki zarodkujące pod ciśnieniem atmosferycznym odmianę α , pod wysokim ciśnieniem zarodkowały krystalizację formy rombowej γ . Zaobserwował zjawisko zmniejszania się rozmiarów agregatów polikrystalicznych tworzących się pod ciśnieniem. Cennym wnioskiem, do jakiego doszedł doktorant, było stwierdzenie, że zawartość odmiany γ zależy od warunków krystalizacji, przy czym największą zawartość fazy γ osiąga się w takich samych warunkach jak te, które sprzyjają tworzeniu się odmiany α w izotaktycznym polipropylenie, niezawierającym nukleanta.

Potwierdził, że zastosowanie środka zarodkującego pod normalnym ciśnieniem odmianę krystaliczną β nie powoduje zarodkowania krystalizacji iPP prowadzonej pod wysokim ciśnieniem w kierunku formy γ . Pimelinian wapnia okazał się nieprzydatny do takiej modyfikacji polipropylenu.

Ostatnia część pracy dotyczyła badań mających na celu określenie mechanizmu zarodkowania krystalizacji izotaktycznego polipropylenu w kierunku γ -formy pod wysokim ciśnieniem. Doktorant przeprowadził procesy krystalizacji pod ciśnieniem iPP zawierającego różne środki zarodkujące oraz polimeru

niemodyfikowanego. Po etapie krystalizacji materiały poddawał analizie SEM, WAXD i mikroskopii świetlnej polaryzacyjnej. Udowodnił, że obydwa rodzaje zastosowanych środków zarodkujących (sole wapnia i cynku oraz proszek PTFE) powodowały najpierw zarodkowanie lamel odmiany jednoskośnej, a dopiero na nich następował epitaksjalny wzrost lamel γ .

Recenzowana rozprawa doktorska ma formę zestawu publikacji poprzedzonego wprowadzeniem, dopuszczoną przez obowiązującą ustawę. Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Składają się na nią: streszczenia po polsku i angielsku, liczące 51 stron wprowadzenie, trzy publikacje będące podstawą rozprawy, oświadczenia współautorów o ich merytorycznym udziale oraz zestawienie osiągnięć naukowych doktoranta.

We wprowadzeniu, mgr Przemysław Sowiński omówił zagadnienia związane z krystalizacją polimerów, takie jak: zarodkowanie, mechanizmy wzrostu kryształów, kinetykę krystalizacji i wreszcie wpływ ciśnienia na proces krystalizacji. Szczególną uwagę poświęcił na przedyskutowanie krystalizacji izotaktycznego polipropylenu. Bardziej szczegółowo omówił krystaliczne formy w jakich może występować izotaktyczny polipropylen i uwarunkowania sprzyjające tworzeniu się podstawowych form: jednoskośnej - α , trygonalnej - β i rombowej - γ oraz mezofazy.

Zapewne inspiracją pracy mgr Przemysława Sowińskiego była informacja podana przez Mezghaniego i Phillipsa w latach 90. ubiegłego stulecia, że krystalizacji iPP do formy γ sprzyja wysokie ciśnienie, rzędu kilkuset MPa i to niezależnie od masy molowej polimeru. Ważnym zagadnieniem przedyskutowanym w tej części rozprawy przez doktoranta był proces heterogenicznego zarodkowania krystalizacji izotaktycznego polipropylenu. Ten krótki, chociaż obejmujący 106 pozycji, przegląd literatury przedmiotu pozwala czytelnikowi zorientować się jaki jest aktualny stan wiedzy na temat zarodkowania i krystalizacji iPP.

Rezultaty pracy zostały opublikowane w postaci 3 artykułów w dobrych czasopismach polimerowych. Warto nadmienić, że oprócz doktoranta i promotorki, współautorami są naukowcy z Francji: Severine Boyer i Jean-Marc Haudin z MINES ParisTech CEMEF i CNRS. Mgr P. Sowiński analizował struktury krystalograficzne metodą szerokokątowej dyfrakcji promieni X w CNRS pod opieką dr S. Boyer. Dołączone przez współautorów oświadczenia wskazują na znaczący udział doktoranta w prowadzeniu eksperymentów, analizie uzyskanych wyników oraz przygotowaniu publikacji.

Mimo, że prace te przeszły surowy test przeprowadzony przez recenzentów, to chciałbym jednak, aby doktorant na obronie wyjaśnił jakie przesłanki są brane pod uwagę przy wytypowaniu nukleanta do inicjowania procesu krystalizacji, prowadzącej do wybranej, finalnej formy krystalicznej polimeru? Czy stosuje się tu metodę prób i błędów?

Doktorant we wprowadzeniu napisał, że obecność fazy rombowej w izotaktycznym polipropylenie może poprawić mechaniczne właściwości polipropylenu, takie jak moduł elastyczności i granica plastyczności. Dlaczego zatem nie zweryfikował tej tezy. Zdaję sobie sprawę z trudności przeprowadzenia procesu modyfikacji pod wysokim ciśnieniem typowych kształtek do badań mechanicznych (wiosełka). Myślę jednak, że korzystając z dostępnego w Centrum aparatu można otrzymać modyfikowane kształtki iPP w postaci pastylek, które można by poddać wstępnemu testowi na wytrzymałość mechaniczną (brazylijski test ściskania, Brazilian disc test).

I na koniec jeszcze drobna uwaga na temat polipropylenu ataktycznego. Stosowane obecnie układy katalityczne są na tyle selektywne, że polipropylen ataktyczny nie powstaje jako produkt uboczny w procesie otrzymywania polipropylenu izotaktycznego, jak napisał doktorant.

Przytoczone wyżej uwagi krytyczne nie podważają w żadnej mierze wartości rozprawy i mojej bardzo pozytywnej jej oceny.

Reasumując, uważam, że mgr Przemysław Sowiński z dużym powodzeniem zrealizował nakreślony cel pracy. Uzyskał cenne wyniki dotyczące możliwości modyfikacji izotaktycznego polipropylenu w kierunku uzyskania rombowej fazy krystalicznej. Są to bardzo cenne osiągnięcia z uwagi na możliwość regulacji właściwości wytrzymałościowych materiałów polimerowych. Modyfikowany polimer zawierający ten rodzaj krystalitów powinien charakteryzować się lepszymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi od niemodyfikowanego. Uzyskane wyniki okazały się na tyle atrakcyjne, że znalazły uznanie u recenzentów i zostały opublikowane w postaci trzech prac w dobrych polimerowych czasopismach naukowych (European Polymer Journal (IF=3,74), Polymer (IF=3,64) i Colloid and Polymer Science (IF=1,97)).

Po uwzględnieniu takich elementów, jak aspekt poznawczy i aplikacyjny pracy, uważam, że stanowi ona istotny wkład do wiedzy na temat zarodkowania i krystalizacji izotaktycznego polipropylenu.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane przez obowiązującą ustawę rozprawom doktorskim z naddatkiem i zwracam się do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi o dopuszczenie mgr Przemysława Sowińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony. Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy, jak też bardzo duży dorobek publikacyjny – 12 prac opublikowanych w latach 2014-2019 w prestiżowych czasopiśmie o IF od 2 do 4,5, w tym 3 prace ściśle związane z tematyką rozprawy oraz 18 komunikatów wygłoszonych na zagranicznych i krajowych zjazdach i konferencjach naukowych zwracam się z wnioskiem o rozważenie możliwości wyróżnienia rozprawy.

