



Polska Akademia Nauk

Instytut Podstawowych Problemów Techniki

02-106 Warszawa, ul. Pawińskiego 5b, FAX +22/8269815, Telefon centr. +22/8261281 +9, Dyrektor +22/8268911
<http://www.ippt.gov.pl/>

Prof. dr hab. inż. Paweł Łukasz Sajkiewicz
Samodzielna Pracownia Polimerów i Biomateriałów

Warszawa, dnia 7 kwietnia 2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Krajenty pt. „Wpływ ograniczenia splątń makrocząsteczek na formowanie i właściwości wybranych polimerów krystalizujących”
napisanej pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Andrzeja Pawlaka, profesora CBMiM
PAN

Recenzja składa się z trzech części, w których przedstawiono ocenę zasadności wyboru podjętej tematyki, analizę i ocenę rozprawy oraz wnioski, stanowiące końcową ocenę rozprawy.

1. Ocena wyboru podjętej tematyki

Tematyka podjęta przez doktorantkę w rozprawie doktorskiej dotyczy badań wpływu ograniczenia splątń makrocząsteczek na właściwości fizyko-chemiczne polimerów krystalizujących. Obiektem badań był izotaktyczny polipropylen (iPP) o dwóch różnych masach cząsteczkowych, biodegradowalny polilaktyd (PLA) oraz politlenek etylenu (PEO). Mgr inż. Justyna Krajenta uzasadnia podjęcie tej tematyki fragmentarycznością dotychczasowych badań w tym obszarze, związaną przede wszystkim z zawężeniem dotychczasowych analiz do jednego polimeru – polietylenu i wybiórczym odniesieniem ich tylko do niektórych właściwości tego materiału. Ponadto, wskazuje na brak szczegółowych badań nad odtwarzaniem równowagowej gęstości splątń w fazie amorficznej polimerów. Są to argumenty istotne i zdaniem recenzenta całkowicie wystarczające do zajęcia się tą tematyką.

2. Analiza i ocena rozprawy oraz publikacji ją stanowiących.

Mgr inż. Justyna Krajenta rozpoczyna swoją rozprawę od przejrzystego przedstawienia motywacji do podjęcia badań wpływu gęstości splątania makrocząsteczek na formowanie oraz właściwości wybranych polimerów, a także celu tych badań. Jako cel rozprawy stawia ocenę wpływu ograniczenia splątania makrocząsteczek na właściwości fizykochemiczne polimerów krystalizujących z uwzględnieniem badań możliwości odtworzenia zapętleń w częściowo rozplątanych polimerze oraz wykorzystanie wytworzonych, częściowo rozplątanych polimerów w celu stworzenia kompozytów w pełni polimerowych w innowacyjnej metodzie mieszania z drugim polimerem.

W tej części pracy mgr inż. Justyna Krajenta formułuje też cztery zadania badawcze, poczynając od otrzymania polipropylenu, polilaktydu i politlenku etylenu ze zredukowaną gęstością splątania makrocząsteczek, poprzez szczegółową charakteryzację właściwości fizykochemicznych tych polimerów, następnie zbadanie zjawiska odtwarzania się splątania, aż po wykorzystanie polimerów ze zredukowaną gęstością splątania do otrzymania kompozytów całkowicie polimerowych poprzez zmieszanie zestalonego, częściowo rozplątanego polimeru z innym stopionym polimerem, przekazującym w procesie mieszania siły potrzebne do deformacji plastycznej rozplątanego polimeru w nanowłókna. Cel pracy oraz uszczegółowione zadania badawcze są ambitne, logiczne, spójne i zostały przejrzysto i przekonująco przedstawione przez doktorantkę.

W obszernym, bo liczącym prawie 50 stron rozdziale, dotyczącym stanu wiedzy, doktorantka zawarła ogromny ładunek wiedzy fundamentalnej. Zagadnienia dotyczące stricte kwestii gęstości splątania w polimerach zostały naturalnie poprzedzone rozdziałami w których zostały omówione konformacje makrocząsteczek, właściwości reologiczne oraz mechaniczne polimerów oraz ogólne zagadnienia dotyczące krystalizacji polimerów wraz ze specyfiką odnoszącą się do polimerów poddanych badaniom własnym. Właściwe zagadnienia związane bezpośrednio ze splątaniem łańcuchów polimerowych zostały omówione w sposób wyczerpujący w kolejnych podrozdziałach. Autorka przedstawiła w nich metody otrzymywania polimerów z rozplątanymi łańcuchami, właściwości reologiczne i mechaniczne oraz krystalizację polimerów ze zredukowaną gęstością splątania jak również omówiła specyfikę przejścia szklistego w takich polimerach. Kwestie te zostały przejrzysto podsumowane, po czym doktorantka omówiła zagadnienie związane z metodami wytwarzania całkowicie polimerowych („All polymer”) nanokompozytów.

Część rozprawy dotyczącą badań własnych rozpoczyna doktorantka przedstawieniem użytych w badaniach materiałów oraz metod. Zwraca uwagę, iż w przypadku materiałów autorka

opisuje też w sposób systematyczny i przekonujący zastosowaną metodykę uzyskiwania zredukowanej gęstości splątania molekularnych w poszczególnych polimerach użytych do badań, a następnie omawia metodykę wykorzystania molekularnie rozplątanych polimerów do tworzenia kompozytów całkowicie polimerowych. Zastosowane metody badań przy wykorzystaniu reometru oscylacyjno-rotacyjnego, skaningowego mikroskopu elektronowego, świetlnego mikroskopu polaryzacyjnego połączonego ze stolikiem grzejnym, skaningowego kalorymetru różnicowego, dyfraktometrów rentgenowskich rejestrujących rozpraszanie promieniowania X pod małymi i dużymi kątami (SAXS, WAXS) oraz maszyny wytrzymałościowej i mini-rozciągarki zostały przedstawione w sposób przejrzysty i wyczerpujący. Recenzent dostrzegł jedynie drobny brak w postaci nie podania informacji jaki mikroskop polaryzacyjny był wykorzystany do badań.

Wyniki badań i ich dyskusję przedstawia mgr inż. Justyna Krajenta w rozdziale III w układzie materiałowym, gdzie wyniki omawiane są według podobnego schematu dla każdego z badanych materiałów z wyraźnym naciskiem i rozbudowanymi badaniami w odniesieniu do polipropylenu. Ostatnią część przedstawienia wyników własnych oraz ich dyskusji stanowi omówienie wytwarzania nanokompozytów typu „All Polymer” z wykorzystaniem polilaktydu oraz polipropylenu ze zredukowaną gęstością splątania.

Recenzent bardzo wysoko ocenia zarówno schemat części eksperymentalnej jak i poziom interpretacji wyników prowadzący do uzyskania klarownych, nie budzących wątpliwości wyników. Systematyczne i rozbudowane badania przeprowadziła autorka wykorzystując polipropylen (PP). Pomiary reologiczne PP pozwoliły na ilościową ocenę gęstości splątania molekularnych, dokumentując jej zmniejszanie się po zastosowaniu metody chłodzenia roztworów polimerowych w stosunku do materiału krystalizowanego ze stopu. Interesująca jest przy tym ocena, również z pomiarów reologicznych, wpływu masy cząsteczkowej polipropylenu na efektywność rozplątywania się łańcuchów oraz kinetykę ponownego splątywania się w funkcji czasu wygrzewania. Należy podkreślić, iż autorka zastosowała dwie alternatywne procedury wyznaczania gęstości splątania z pomiarów reologicznych, jedną w oparciu o zależności modułu G'' od częstotliwości i drugą z częstotliwości przecięcia się krzywych modułów G' oraz G'' , osiągając dużą zbieżność wyników uzyskanych obiema metodami. Na tle tej analizy, delikatnie niepokoi recenzenta informacja, iż analiza częstotliwości w punkcie przecięcia się krzywych modułów G' oraz G'' prowadzona w funkcji czasu wygrzewania polipropylenu nie wykazuje wrażliwości na gęstość splątania łańcuchów polimerowych.

Kolejnym elementem badań własnych była ocena procesu krystalizacji próbek polipropylenu o zredukowanej gęstości splątania w odniesieniu do próbek standardowych formowanych ze stopu. Doktorantka zastosowała w tym celu różne metody, poczynając od analizy kalorymetrycznej (DSC) w odniesieniu do wybranych parametrów termicznych.

Recenzent żałuje, że autorka nie pokazała chociażby przykładowych krzywych DSC dla PP, tak jak zrobiła to w przypadku PLA i PEO, co stanowiłoby naturalne dopełnienie całości analizy kalorymetrycznej. Istotnym elementem badań krystalizacji polimerów o zredukowanej gęstości splątania była analiza przebiegu krystalizacji polipropylenu oraz morfologii uzyskiwanych struktur przy wykorzystaniu mikroskopii w świetle spolaryzowanym oraz DSC. Badania te były prowadzone zarówno w warunkach izo- jak i nieizotermicznych. Autorka rozprawy analizuje wpływ gęstości splątania na szybkość krystalizacji izotermicznej, a także na zjawisko kawitacji w obszarach między-sferolitycznych. W tym drugim przypadku recenzentowi zdecydowanie brakuje próby ustosunkowania się, chociażby hipotetycznego, do obserwacji, iż w przypadku polipropylenu o zredukowanej gęstości splątania krystalizowanego z roztworu olejowego powstają raczej rysy niż klasyczne dziury. Brak relaksacji naprężeń w warunkach braku kawitacji PP krystalizowanego z roztworu olejowego znajduje interesujące potwierdzenie w analizie czasowej zależności szybkości krystalizacji w wybranych temperaturach. Część badań kinetyki krystalizacji izotermicznej PP wykonano metodą DSC. Recenzent żałuje, że w analizie kinetyki krystalizacji izotermicznej PP, mgr inż. Justyna Krajenta nie pokusiła się o zastosowanie klasycznego formalizmu Avramiego w celu wyznaczenia pewnych standardowych parametrów kinetycznych. Badając krystalizację izotermiczną PP, doktorantka podjęła szereg interesujących kwestii, z których przykładową może być analiza warunków wygrzewania próbek podczas którego obserwuje się dążenie do odtworzenia równowagowej gęstości splątania na szybkość wzrostu sferolitów, graniczne temperatury reżimów krystalizacji oraz szybkość nukleacji sferolitycznej. To bardzo interesujące zagadnienia, pozwalające inaczej niż dotychczas spojrzeć na eksperymentalne wyniki badań kinetyki krystalizacji polimerów. Badaniom nie-izotermicznym poświęciła autorka zdecydowanie mniej miejsca, ale nawet dla ograniczonego zróżnicowania szybkości chłodzenia oraz zestawu badanych materiałów wykazała przekonująco istnienie wpływu gęstości splątania na proces krystalizacji.

Dużą część rozprawy poświęciła doktorantka badaniom wpływu gęstości splątania na wybrane właściwości mechaniczne na przykładzie wybranych próbek polipropylenu poddanych jednoosiowemu rozciąganiu oraz ścisaniu w warunkach płaskiego stanu odkształcenia. Doktorantka wykazała w tych badaniach, że etap samowzmocnienia w zakresie dużych deformacji silnie zależy od gęstości splątania, co stanowi zdecydowanie nowatorski wynik. Należy zwrócić uwagę, iż właściwe badania mechaniczne zostały uzupełnione interesującą, systematyczną analizą zmian strukturalnych, obejmującą proces powstawania kawitacji oraz deformację fazy krystalicznej. Pozwoliła ona na jednoznaczne stwierdzenie, iż zwiększenie stopnia rozplątania makrocząsteczek w polimerze, którym w badanym przypadku był polipropylen, powoduje łatwiejsze zachodzenie kawitacji. W przypadku badań strukturalnych

deformacji fazy krystalicznej wykonywanych metodą WAXS, przedstawiona analiza wyników nasuwa recenzentowi kilka uwag krytycznych. Doktorantka wyciąga wnioski dotyczące orientowania się kryształów w czasie deformacji poprzez tylko jakościową ocenę azymutalnego rozkładu intensywności rejestrowanych refleksów rentgenowskich pochodzących od określonych płaszczyzn krystalograficznych. Dopuszczając taką jakościową analizę, choć recenzent żałuje, że autorka nie wyliczyła wskaźników orientacji dla poszczególnych płaszczyzn na podstawie rejestrowanych azymutalnych rozkładów intensywności, należało dla wygody czytającego przywołać obrazy WAXS materiału odniesienia jakim był PP formowany ze stopu. Również nieco wątpliwości i uwag nasunęła analiza radialnej szerokości połówkowej refleksów, na podstawie którego autorka wyciąga wnioski dotyczące grubości lamel. Doktorantka wymienia fazę smektyczną jako powstającą w czasie w trakcie rozciągania w niższych temperaturach i wymagającą stosownej korekty w rejestrowanych profilach WAXS. Brakuje pokazania rejestrowanych profili WAXS z zaznaczeniem rozpraszania na fazie smektycznej i pokazania stosowanej korekcji. Ponadto, nie jest wystarczająco uzasadnione przyjęcie szerokości kryształu w kierunku normalnym do rodziny płaszczyzn (110) jako wymiaru grubości kryształu lamelarnego. Tym bardziej, że wyniki literaturowe nie są w tej kwestii jednoznaczne.

Badania mechaniczne w warunkach ściskania potwierdziły wcześniejsze obserwacje ponownego splątowania się łańcuchów w trakcie wygrzewania materiału. Istotnym dla wyciągnięcia tego wniosku był etap samowzmacniania się polipropylenu po przekroczeniu granicy plastyczności.

Rozbudowane badania przeprowadzone na polipropylenie znalazły potwierdzenie w już nieco zawężonych badaniach na dwóch innych materiałach o różnej zdolności do krystalizacji, a mianowicie polilaktydzie i politlenku etylenu. Wyniki te potwierdzają obserwowane w polipropylenie trendy. Analiza metodami dyfrakcji rentgenowskiej wykonana w odniesieniu do PEO nie budzi takich kontrowersji recenzenta jak w przypadku analizy polipropylenu.

Ostatnim rozdziałem pokazującym wyniki własne jest rozdział dotyczący otrzymywania nanokompozytów typu „All polymer” z użyciem polipropylenu oraz polilaktydu ze zredukowaną gęstością splątań. Wykorzystana została tutaj zdolność do większych odkształceń polimerów o zredukowanej liczbie splątań, który jako faza rozproszona w matrycy polimerowej może stosunkowo łatwo przekształcić się z granul w formę nanowłóknistą. Doktorantka badała różne układy polimerowe, zmieniając także stosowane matryce w formowanych kompozytach i dokumentując metodą SEM uzyskiwane morfologie i istotną włóknistość fazy rozproszonej. Przekonywująco zostały pokazane wyższe właściwości mechaniczne kompozytów „All polymer” uzyskiwanych z wykorzystaniem polimerów o zredukowanej gęstości splątań. Interesująca jest

analiza samej fazy rozproszonej w postaci sieci nanowłókien wyodrębnionych z kompozytu po rozpuszczeniu matrycy.

Ostatnim rozdziałem rozprawy jest podsumowanie i wnioski, w którym mgr inż. Justyna Krajenta w sposób przejrzysty, nie budzący wątpliwości recenzenta, dokonuje podsumowania uzyskanych wyników.

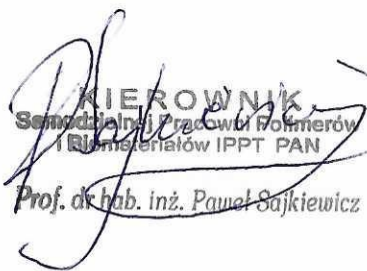
Należy zwrócić uwagę, że choć rozprawa doktorska ma formę tradycyjną, a nie jest oparta o cykl publikacji, to mgr inż. Justyna Krajenta w wielu miejscach autoreferatu odnosi opisywane wyniki do własnych publikacji, których jest współautorką. Takie wyraźne powiązanie autoreferatu z własnymi publikacjami jest ważne dla oceny dorobku publikacyjnego w tematyce związanej z rozprawą. Recenzent bardzo dobrze ocenia ten dorobek, na który składa się 12 publikacji, w tym trzy rozdziały w monografiach oraz 9 artykułów w czasopismach, w tym 8 z listy Journal Citation Reports o zróżnicowanej wartości wskaźnika wpływu. Ponadto, wyniki badań przeprowadzonych w ramach rozprawy były prezentowane w formie 25 komunikatów, w tym 15 na konferencjach międzynarodowych (15 ustnych, 10 posterowych). Warte jest przy okazji podkreślenia, że mgr inż. Justyna Krajenta ma bogate doświadczenie w realizacji projektów naukowych, co wyraża się uczestnictwem w 5 projektach badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki i MNiSW.

Podsumowując rozprawę, recenzent jest pod wrażeniem nie tylko bardzo szerokiego zakresu prac doświadczalnych prowadzonych przy wykorzystaniu starannie dobranych metod badawczych, dobrze zaplanowanych i adekwatnych względem stawianych celów, ale i wnikliwości wykonywanych analiz, prowadzących do uzyskania bardzo wartościowych i innowacyjnych rezultatów, pozwalających często na nową interpretację obserwowanych już wcześniej zależności. Uwagi krytyczne recenzenta nie umniejszają całościowej - bardzo dobrej oceny rozprawy. Najistotniejszą z uwag krytycznych jest generalny brak analizy statystycznej, która umożliwiłaby ocenę błędów pomiarów eksperymentalnych. Jest to szczególnie ważne w sytuacjach, kiedy zmiany mierzonych wielkości nie są zbyt duże, powodując, że wyciąganie wniosków z analizy takich wyników obarczone jest dużym ryzykiem. Przykładem są wyniki z Tabeli 8, w której zestawiono szereg parametrów mierzonych metodą DSC bez podania błędów pomiaru. Brak tego oszacowania utrudnia ocenę istotności obserwowanych subtelnych różnic w mierzonych parametrach kalorymetrycznych, np. stopnia krystaliczności. Recenzent nie wątpi, że doktorantka robiła wielokrotne pomiary, czego dowodem jest chociażby stwierdzenie padające w odniesieniu do pomiarów szybkości wzrostu sferolitów, ale nie zrobiła z tego użytku w celu oceny błędów. Inne, bardziej szczegółowe uwagi krytyczne, zostały przedstawione w tekście recenzji, bezpośrednio w miejscach do których się odnoszą.

Recenzent wysoko ocenia również wymiar językowy rozprawy, który naturalnie jest zawsze oczekiwany na tym poziomie aktywności naukowej, ale niestety nie zawsze ma miejsce w rozprawach doktorskich. Recenzent zauważył tylko bardzo drobne uchybienia natury językowej, czego przykład można znaleźć na stronie 126 rozprawy, gdzie autorka analizując przesunięcia temperaturowe maksimum pików DSC zimnej krystalizacji używa niefortunnego z perspektywy gramatycznej stwierdzenia „.....uwidoczniło się zjawisko zimnej krystalizacji w postaci pików z maksimum w temperaturach z zakresu 127-115°C, malejącej dla bardziej rozplątanych próbek.” Taka konstrukcja tego zdania z użyciem liczby mnogiej w odniesieniu do temperatury, sugeruje raczej zmniejszanie się intensywności zimnej krystalizacji, a nie przesuwanie się w kierunku niższych temperatur, o co niewątpliwie chodziło w tym miejscu autorce. Wystarczyło w tym zdaniu zastosować zamiast słowa „temperaturach” słowo „temperaturze”, i wtedy nie byłoby wątpliwości, że określenie „malejącej” odnosi się do temperatury. Następne zdanie w tym akapicie zostało powtórzone dwa zdania dalej. Ale są to naprawdę bardzo drobne błędy na poziomie subtelnej analizy językowej.

3. Wniosek końcowy

Recenzent ocenia, iż mgr inż. Justyna Krajenta w przedłożonej rozprawie doktorskiej zrealizowała imponujący program badawczy. Uzyskane wyniki są bez wątpienia oryginalne i zawierają istotne elementy nowatorskie. Recenzent bez najmniejszych wątpliwości wyraża swoją bardzo pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej. Spełnia ona wymogi sformułowane w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i recenzent wnosi do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Justyny Krajenty do kolejnych etapów postępowania kwalifikacyjnego i do publicznej dyskusji na temat rozprawy. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny rozprawy doktorskiej, której wyniki zostały również opublikowane w formie artykułów z listy Journal Citation Reports oraz rozdziałów w monografiach, wnioskuję do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Krajenty


KIEROWNIK
Samodzielnej Pracowni Polimerów
i Materiałów IPPT PAN
Prof. dr hab. inż. Paweł Sajkiewicz