



dr hab. inż. Jacek Andrzejewski
Instytut Technologii Materiałów
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
61-138 Poznań
Email: jacek.andrzejewski@put.poznan.pl
Tel. 697 121 605

Poznań, 14.04.2025

Recenzja pracy doktorskiej

„Moduł fazy amorficznej polimerów krystalizujących”

autorstwa mgr inż. Małgorzaty Polińskiej

Promotorzy pracy:

dr hab. inż. Artur Różański, prof. CBMiM PAN

prof. dr hab. inż. Marcin Kozanecki, Politechnika Łódzka

Podstawa formalna wykonania opinii

Niniejsza recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowe Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, pismo przekazane przez Panią Kierownik Sekretariatu Naukowego dr inż. Barbarę Jeżyńską w dniu 17 marca 2025 (L.Dz. 6/SN/2025).

1. Uwagi wstępne

Przedstawiona do oceny praca doktorska stanowi monotematyczny cykl publikacyjny, składający się z trzech artykułów naukowych obejmujących zagadnienia oceny właściwości semikrystalicznych materiałów polimerowych.

Analizowana praca, będąca przedmiotem niniejszej recenzji, obejmuje około 60 stronicowe opracowanie, stanowiące podsumowanie dorobku publikacyjnego autorski w temacie rozprawy. Opracowanie ma przejrzysty układ zawierający omówienie tematu w formie przeglądu literaturowego, cel i zakres pracy, omówienie najważniejszych wyników, podsumowanie i wnioski oraz zbiór pozycji literaturowych obejmujący 56 publikacji. Streszczenie pracy zostało przygotowane w języku polskim i angielskim. Suplement do tekstu głównego stanowi treść trzech artykułów naukowych opublikowanych w ramach jednotematycznego cyklu, są to następujące tytuły:

- *The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers*,
Macromolecules 2021, 54, 19, 9113–9123
- *Elastic modulus of the amorphous phase confined between lamellae: The role of crystalline component*,
Polymer 2023, 269, 125753
- *Temperature and Deformation-Induced Changes in the Mechanical Properties of the Amorphous Regions of Semicrystalline Polypropylene*,
Journal of Physical Chemistry B 2025, 129, 4, 1426–1438.

Już wstępna analiza treści wskazanych tytułów potwierdza, iż są to bardzo wartościowe publikacje, co ważne obejmują swoją tematykę logiczny ciąg prac badawczych mających na celu opis zjawisk w obszarze międzylamelarnej fazy amorficznej polimerów.

W ramach rozprawy sformułowano główny cel badawczy, gdzie autorka wskazała, że możliwe jest opracowanie uniwersalnej metody wyznaczania modułu sprężystości międzylamelarnej fazy amorficznej, z zastosowaniem powszechnie dostępnych metod analizy strukturalnej. W celu osiągnięcia celu głównego prace badawcze zostały podzielone na następujące zadania:

- a) Opracowanie metody pomiaru modułu sprężystości (E_a) amorficznych obszarów międzylamelarnych w polimerach semikrystalicznych.
- b) Wyznaczenie wartości modułu dla polimery modelowego HDPE
- c) Zastosowanie opracowanej metodyki wyznaczania modułu dla innych polimerów: LDPE, PP oraz kopolimeru EOC
- d) Określenie wpływu mikrostruktury na wyznaczona wartość modułu fazy amorficznej
- e) Określenie wartości modułu w funkcji temperatury.

Opis metodyki prac został przygotowany w bardzo przejrzysty i zwięzły sposób, co warto podkreślić, odzwierciedla treści analogicznych opisów zawartych w przedstawionych artykułach naukowych, przy czym w tekście przewodnim metodyka prac dla całości prac została przedstawiona w pojedynczym podrozdziale.

2. Ocena doboru tematu rozprawy

Zagadnienie podjęte w ramach pracy stanowi bardzo istotny z punktu widzenia fizyki polimerów problem badawczy. Pomimo ciągłego rozwoju obszaru syntezy i modyfikacji materiałów polimerowych, nadal brak jest szczegółowej wiedzy w temacie opisu oddziaływań fizycznych w materiałach polimerowych, co w konsekwencji wpływa na ograniczenia w rozwoju wielu obszarów technologii tworzyw sztucznych.

Podjęta w ramach pracy tematyka pomiary właściwości mechanicznych międzylamelarnej fazy amorficznej wydaje się zagadnieniem istotnym z punktu widzenia dalszego rozwoju metod pomiaru i symulacji właściwości mechanicznych polimerów semikrystalicznych. Opis nowych technik pomiarowych dla badanych w pracy właściwości strukturalnych stanowi również bardzo istotny wkład w rozwój zagadnień omawianych w pracy doktorskiej. Autorska przedstawiła bardzo ciekawą koncepcję metodyki pomiarowej, pozwalającą na przeprowadzenie rzeczywistych pomiarów modułu sprężystości fazy amorficznej. Z punktu widzenia dotychczas prowadzonych prac w tym temacie, opracowana metoda odznacza się możliwością szerokiego zastosowania, co może w przyszłości spowodować jej bardziej powszechne zastosowanie. Dotychczasowe badania właściwości międzylamelarnej fazy amorficznej prowadzone były z wykorzystaniem specjalistycznej infrastruktury badawczej, jak synchrotron. Główny obszar badań skupia się na analizie wyników otrzymanych techniką statycznej próby rozciągania, pomiarami DSC, oraz wąsko- i szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej SAXS i WAXS. Aparatur tego typu jest szeroko dostępna w większości nowoczesnych ośrodków badawczych, co sprawia że opracowane metody pomiarów mogą być w łatwy sposób wykorzystany w dalszych badaniach.

Podsumowując tę część recenzji, dobór tematyki uważam zatem za bardzo udany. Należy wskazać iż koncepcja prac ma duży aspekt nowości, łączy w sobie aspekty badań podstawowych w dziedzinie fizyki polimerów, jak i aspekty praktyczne pomiarów właściwości strukturalnych tychże materiałów. Trafności doboru tematu potwierdza dodatkowo duży potencjał publikacyjny, wykazany w trakcie jej realizacji.

3. Ocena rozprawy

Biorąc pod uwagę podział prac badawczych na trzy zasadnicze części warto zaznaczyć iż najważniejsza część rozprawy przedstawiająca główną problematykę i koncepcję opracowywanych technik pomiarowych została przedstawiona w pierwszym artykule (*The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers*. *Macromolecules* 2021, 54 (19), 9113-9123). Autorka definiuje w nim istotę problemu w postaci różnicy w definicji wolnej fazy amorficznej i międzylamelarnej fazy amorficznej. Kluczowym aspektem dla tej części opracowania jest opis proponowanej techniki pomiaru właściwości mechanicznych poprzez połączenie analizy wyników testów mechanicznych i pomiarów SAXS. Dodatkowo autorka opracowała metodykę przygotowania próbek poprzez spęczanie fazy amorficznej polietylenu heksanem. Uzupełnieniem opisu badań jest obszerna analiza dostępnych technik pomiaru właściwości mechanicznych fazy międzylamelarnej. Wstępne wyniki dla HDPE

wskazały na efektywność opracowanej metody. Dodatkowo autorka wykonała testy walidacyjne w oparciu o modyfikację pierwotnej koncepcji pomiaru w teście statycznego rozciągania. W zmodyfikowanej wersji pomiary prowadzone były na próbkach spęcznianych, gdzie mieszony był wzrost naprężenia materiału w trakcie procesu desorpcji heksanu. W tym przypadku należy wskazać iż technika ze względu na długość pojedynczego pomiaru (około 40 godzin) nie może być traktowana jako rutynowa/efektywna metoda pomiarowa. Niemniej jednak pozwoliła dodatkowo potwierdzić poprawność uzyskanych wcześniej wyników, co jest niezwykle ważne dla nowo opracowywanych metod pomiarowych, gdyż potwierdza ich wiarygodność.

W dalszej kolejności autorka przeprowadza pomiary zgodnie z nowo opracowaną metodyką dla szerszej grupy materiałów obejmującej polipropylen (PP), polietylen niskiej gęstości (LDPE) oraz kopolimer etylenowo-oktenowy (EOC). Próby przeprowadzone na rozszerzonej grupie polimerów, potwierdziły skuteczność opracowanej metodyki przynajmniej dla polimerów z grupy poliolefin. W wyniku przeprowadzonych prac autorce udało się w przekonujący sposób wykazać iż zmiany właściwości mechanicznych fazy amorficznej międzylamelarnej są w dużym stopniu uzależnione zawartości fazy krystalicznej, co w dużym uproszczeniu można powiązać z ogólnym stanem naprężenia panującym pomiędzy sztywnymi segmentami kryształów i wywieraną na znajdującą się w tym obszarze fazę amorficzną. W konsekwencji badania wskazują iż dla materiałów o niskim stopniu krystaliczności, jak kopolimer EOC, wartość modułu sprężystości fazy międzylamelarnej i swobodnej ma bardzo zbliżone wartości.

Rozwinięciem koncepcji zaprezentowanej w pierwszym artykule są badania realizowane w publikacji drugiego rozdziału (*Elastic modulus of the amorphous phase confined between lamellae: The role of crystalline component*. Polymer 2023, 269, 12575). Z treści tekstu można wywnioskować iż głównym założeniem tego etapu prac była ocena wpływu zawartości fazy krystalicznej wybranego polimeru na moduł sprężystości amorficznej fazy międzylamelarnej. Prowadzone prace stanowią rozwinięcie wyników pierwotnie realizowanych prac, gdzie właściwości fazy amorficznej zostały powiązane z różną zawartością fazy krystalicznej dla HDPE, LDPE oraz EOC. W zaktualizowanej koncepcji pomiary zostały zrealizowane dla każdego z tych polimerów, przy czym ze względu zastosowanie różnych warunków chłodzenia, możliwe było otrzymanie struktury o zmiennej zawartości fazy krystalicznej. Same badania obejmowały ponownie procedurę analizy wyników z testów mechanicznych i pomiarów SAXS. Zasadniczo wyniki prac potwierdzają uprzednio sformułowane wnioski, gdyż również dla próbek wytworzonych z tej samej odmiany polimeru zmiana zawartości fazy krystalicznej, tym razem powiązana z warunkami procedury chłodzenia, prowadzi do zmiany modułu sprężystości fazy amorficznej. W tej części prac autorka w obszernych badaniach potwierdziła zależność pomiędzy grubością kryształów PE, a właściwościami mechanicznymi fazy amorficznej. Uzupełnieniem badań dla tego etapu prac jest analiza właściwości lepkosprężystych w funkcji temperatury. Przy czym w mojej opinii analiza ta nie wnosi istotnego wkładu do omawianego tematu.

Jako ostatni podrozdział rozprawy opisane zostały wyniki prac obejmujących próbę oceny wpływu temperatury pomiaru i orientacji strukturalnej na cechy mechaniczne międzylamelarnej fazy amorficznej. W przypadku testów prowadzonych

tej części badań ograniczono się do pomiarów dla czystego polipropylenu. W samej tekście pracy autorka nie odnosi do przyczyn zmiany w obrębie analizowanych materiałów z PE na PP. Jednak domyślić się można iż ze względu na bardzo niską temperaturę zeszklenia fazy amorficznej PE, użycie do badań PP, którego pomiary z zakresie przejścia szklanego są relatywnie proste do wykonania, wydaje się dobrym kompromisem i świadczy o dojrzałym praktycznym podejściu do zagadnienia planowania eksperymentu przez doktorantkę.

W toku prac autorka przeprowadziła opisaną już wcześniej procedurę pomiarową z temperaturze 75 °C, 50°C, 25 °C oraz 0 °C, przy czym dla w omawianych pomiarach medium spęczające stanowił oktan co ograniczyło parowanie rozpuszczalnika w trakcie pomiarów w podwyższonej temperaturze. W mojej ocenie wyniki prób przeprowadzonych w zakresie temperatur 0 – 74 °C pozwoliły uzyskać dość oczywiste wyniki sugerujące wzrost wartości modułu fazy amorficznej w trakcie obniżania temperatury badanego materiału. Tego typu konkluzje mogą stanowić konkluzję już dla standardowej procedury pomiarów DMA. Dużo ciekawszym aspektem w kontekście nowości podejmowanej tematyki wydaje się analiza wpływu orientacji struktury materiału na sztywność międzylamelarnej fazy amorficznej. W tym ujęciu wyniki zrealizowanych prac wskazały na bardzo interesujące zależności. W przypadku struktur poddanych deformacji w procesie ściskania wartość modułu fazy amorficznej uległa wyraźnemu obniżeniu, co jest dość zaskakujące biorąc pod uwagę potoczne rozumienie procesów orientacji polimerów, gdzie oczekiwanym rezultatem jest poprawa właściwości mechanicznych. Dla omawianego przypadku autorka wskazuje iż analizowane wartości dotyczą jednak modułu dla samej struktury międzylamelarnej, gdzie na skutek rozdrobnienia/fragmentacji otaczających ją struktur lamelarnych doszło do zmniejszenia ograniczeń przestrzennych dla badanej fazy amorficznej. W konsekwencji początkowy stan naprężeń i splątanie makromolekularne pomiędzy sąsiadującymi kryształami zostało obniżone co zdecydowało o zmniejszeniu wartości modułu. W trakcie dalszej deformacji struktury materiału nastąpiło odwrócenie obserwowanego trendu, jednak dopiero przy stopniu ściśnięcia próbki wynoszący 6 moduł fazy amorficznej uzyskał wartości zbliżone do materiału wyjściowego nie poddawanego deformacji. Autorka wskazuje że przyczyną tych zjawisk jest zanik fragmentacji struktury lamelarniej i pojawienie się orientacji makrocząsteczkowej wzdłuż kierunku pomiaru modułu. Powstały stan powoduje ograniczenia w mobilności łańcuchów fazy amorficznej. W ramach opracowania przedstawionego w ostatnim artykule cyklu autorka wizualizację zmian strukturalnych wskazującą na mechanizmy będące przyczyną zaobserwowanych zmian wartości modułu fazy amorficznej.

Biorąc pod uwagę fakt iż autorka zaprezentowała w przygotowanym opracowaniu tylko wybrana część wyników opublikowanych w cyklu publikacyjnym należy wskazać iż dokonany wybór pozwala w pełni zapoznać się z tematyką realizowanych badań, co uważam za ogromną zaletę, zwłaszcza dla postronnych czytelników. Dla przedstawionej recenzji konieczna była jednak analiza porównawcza, która nie wykazała żadnych istotnych różnic w wynikach, bądź opisie merytorycznym. Autorka dokonała pewnych uproszczeń i skrótów opisów, co poprawiło znaczenie możliwość analizy wyników jako ciągu zaplanowanych badań.

4. Uwagi szczegółowe

Poniższe uwagi stanowią komentarz do pracy, w większości przypadków odnoszą się do nieścisłości wynikających z podjętej metodyki prac, w żadnym z wymienionych przypadków nie można doszukać się rażących błędów merytorycznych, jednak wskazane jest by wyszczególnione uwagi zostały skomentowane w trakcie dalszej procedury dyplomowej w formie pisemnej lub ustnej.

Uwagi merytoryczne:

- Czy pomiar naprężenia w trakcie desorpcji próbki (Rys. 7) jest technika powtarzalna? Niestety w treści artykułu trudno wywnioskować, czy był to pojedynczy pomiar, czy jeden z wielu zbliżonych wyników. Proszę o komentarz.
- Dlaczego pomiar grubości dla próbek ściskanych (Rozdział 3 – Opis badań) był wykonywany po 6 miesiącach? Autorka nie wyjaśnia w pracy powodów tak długiego kondycjonowania.
- Czy zaprezentowana metoda umożliwia jest do zastosowania dla pomiarów właściwości fazy amorficznej materiałów poddawanych rozciąganiu, a nie jak w prezentowanych badaniach ściskaniu.
- Czy przedstawiona technika jest uniwersalna i podobnie jak dla poliolefin (PE, PP) umożliwia pomiary dla innego typu tworzyw jak poliamidy lub poliestry.
- W pracy brak jest zasadniczej informacji na temat praktycznego aspektu prowadzonych prac badawczych. W jakim obszarze badań stosowanych autorka przewiduje możliwość praktycznego wykorzystania wyników prac.

Uwagi edytorskie:

Nawet po dokładnym przestudiowaniu tekstu trudno doszukać się jakichkolwiek błędów językowych lub edytorskich. Wyrażnie świadczy o wysokiej staranności przygotowania niniejszego tekstu.

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

Analiza przedłożonego tekstu pozwala na sformułowanie kilku kluczowych dla pracy wniosków.

- praca doktorska zrealizowana została w oparciu najnowsze osiągnięcia w dziedzinie inżynierii materiałowej, wnosi nową wiedzę w tej dyscyplinie, oraz w dziedzinach pokrewnych,

- doktorantka wykazała się wysokim poziomem samodzielności, rozprawa opierająca się na treści badań zaprezentowanych w cyklu trzech publikacji, jest wartościowym materiałem publikacyjnym, we każdym z artykułów doktorantka jest pierwszym autorem i jak wskazują załączone deklaracje jest wiodącym wykonawcą prac badawczych.

- praca omawia oryginalny problem naukowy, wskazuje na istotną niszę w dotychczasowych pracach naukowych omawiających zależności strukturalne dla polimerów semikrystalicznych, dodatkowo przedstawia nowe sposoby pomiaru wybranych właściwości strukturalnych, do tej pory trudnych do oceny bez zaawansowanej aparatury analitycznej.

- cele pracy w postaci opracowania metody pomiaru międzylamelarnej fazy amorficznej została osiągnięta, dodatkowo metoda została przetestowana dla szeregu polimerów z grupy poliolefin, oraz dla różnych warunków preparatyki próbkę.

Biorąc pod uwagę powyższe wnioski należy stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. „Moduł fazy amorficznej polimerów krystalizujących” spełnia wszystkie wymogi pracy doktorskiej opisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2018, poz. 1668). W związku z powyższym stwierdzeniem chciałbym prosić o przyjęcie rozprawy Pani Małgorzaty Polińskiej i realizację dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jack Andrzejewski