

Wrocław, 25.04.2025

Dr hab. inż. Konrad Szustakiewicz, profesor PWr
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Polińskiej pod tytułem: „*Moduł fazy amorficznej polimerów krystalizujących*”. Recenzja została zrealizowana w nawiązaniu do Uchwały Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi z dnia 10.03.2025 (162 posiedzenie).

Praca doktorska mgr inż. Małgorzaty Polińskiej została wykonana w CBMiM PAN oraz na Politechnice Łódzkiej w ramach Interdyscyplinarnej Szkoły, pod kierunkiem dr hab. Artura Różańskiego (CBMiM) oraz prof. dr hab. inż. Marcina Kozaneckiego z Politechniki Łódzkiej. Przedstawiona rozprawa jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi.

1. Tematyka rozprawy

Doktorantka w ramach badań przeprowadzonych do recenzowanej pracy doktorskiej podjęła dosyć niszową tematykę związaną z badaniem fazy amorficznej polimerów częściowo krystalicznych. Polimery te należą do grupy materiałów charakteryzujących się budową fazową, a więc składającą się z fazy krystalicznej, fazy amorficznej, a także fazy przejściowej. Polimery częściowo krystaliczne charakteryzują się strukturą periodyczną, gdzie faza uporządkowana - kryształy lamelarne przedzielona jest warstwami nieuporządkowanymi – fazą amorficzną. W literaturze naukowej znaleźć można szereg prac badawczych poświęconych fazie krystalicznej polimerów, którą bada się z zastosowaniem popularnych technik badawczych, np. kalorymetrycznych (różnicowa mikrokalorymetria skaningowa – DSC), dyfrakcyjnych (rentgenografia - XRD – szeroko kątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego – widniejące w literaturze naukowej również pod skrótem WAXS od *wide angle X-ray scattering* lub WAXD od *wide angle X-ray diffraction*, a także mało kątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego – SAXS skrót od angielskiego *small angle X-*

ray scattering). Znane są również warianty dwuwymiarowe (2D-WAXS), powierzchniowe (tzw. *grazing* - GIWAXS) i promieniowanie synchrotronowe. Techniki uzupełnione o badania mikroskopowe i spektroskopowe pozwalają na badanie szeregu parametrów charakteryzujących fazę krystaliczną materiału, m.in. gęstość zarodkowania, kinetykę krystalizacji, umożliwiają obliczenie stopnia krystaliczności, oznaczenie składu polimorficznego, obliczenie parametrów komórki elementarnej, orientacji kryształów, ect. Badanie fazy amorficznej w polimerach częściowo krystalicznych jest znacznie trudniejsze, a przez to nie tak popularne wśród naukowców zajmujących się tymi polimerami. Tematyka fazy amorficznej jest jednak istotna, ponieważ często faza ta stanowi 50% (i więcej) polimeru częściowo krystalicznego, a zatem jej wpływ na właściwości jest znaczący. Do badań fazy amorficznej stosuje się zasadniczo te same techniki co do fazy krystalicznej, jednak niezbędna jest do tego odpowiednia preparatyka próbek, co jest przedmiotem recenzowanej pracy.

Doktorantka w ramach pracy doktorskiej podjęła ciekawą i trudną tematykę badania fazy amorficznej w poliolefinach, tj. polietylenie małej i dużej gęstości (LDPE, HDPE), a także izotaktycznym polipropylenie (iPP) i kopolimerze etylen-okten (EOC). Doktorantka zastosowała w badaniach metodykę selektywnego spęczniania fazy amorficznej w w/w polimerach, co sprowadziła do założenia, że powstałe mierzalne zmiany odległości międzylamelarnych dotyczą wyłącznie fazy amorficznej badanego układu.

2. Układ rozprawy

Rozprawa składa się ze 119 stron maszynopisu podzielonych na 7 głównych rozdziałów: 1. Wprowadzenie, 2. Cel i zakres pracy, 3. Opis Badań, 4. Podsumowanie i Wnioski, 5. Bibliografia, 6. Życiorys Naukowy, 7. Publikacje oraz oświadczenia współautorów. Praca zawiera 239 pozycji literaturowych. Pracę uzupełnia Przedmowa, a także Streszczenie w języku polskim i Streszczenie w języku angielskim. Realnie, praca złożona jest z dwóch części, gdzie pierwsza część (str. 7-63) to część napisana w języku polskim, stanowi ona wprowadzenie do tematu badań, a także komentarz do wyników z drugiej części pracy. Druga część (str. 64-119), to wklejone 3 anglojęzyczne publikacje stanowiące o osiągnięciu naukowym Doktorantki:

1. Polińska M., Rozanski A., Galeski A., Bojda J., *The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers*, *Macromolecules* (2021), 54 (19), pp. 9113 – 9123 DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01576

2. Polińska M., Rozanski A., Kozanecki M., Galeski A., *Elastic modulus of the amorphous phase confined between lamellae: The role of crystalline component*, Polymer (2023), 269, art. no. 125753 DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125753
3. Polińska M., Kozanecki M., Rozanski A., *Temperature and Deformation-Induced Changes in the Mechanical Properties of the Amorphous Regions of Semicrystalline Polypropylene*, Journal of Physical Chemistry Part B (2025) Journal of Physical Chemistry Part B, 2025, 129, 1426-1438 DOI: 10.1021/acs.jpccb.4c07863

3. Ocena merytoryczna

Doktorantka w pierwszej części pracy przedstawiła stan wiedzy dotyczący struktury nadcząsteczkowej polimerów częściowo krystalicznych. W sposób dosyć ogólny Doktorantka przedstawiła model fazowy badanych materiałów, a także znane z literatury sposoby badań fazy amorficznej wraz z przykładowymi wynikami. Następnie Doktorantka postawiła cel pracy – opracowanie metody wyznaczania modułu sprężystości fazy amorficznej/obszarów międzylamelarnych w wybranych polimerach częściowo krystalicznych, następnie zastosowanie metodyki do modelowego polimeru – HDPE, a następnie do LDPE, iPP, a także kopolimeru EOP. Kolejne etapy pracy miały przynieść znalezienie zależności pomiędzy grubością kryształów i ich orientacją a modułem sprężystości fazy amorficznej, a także zbadanie jak wpływa temperatura na ten parametr na przykładzie wybranego polimeru częściowo krystalicznego.

Doktorantka wykazała na przykładzie HDPE, że możliwe jest spęcznie fazy amorficznej za pomocą heksanu. Brak wpływu na fazę krystaliczną w takim układzie potwierdzono analizą WAXS oraz DSC, gdzie nie stwierdzono różnic w temperaturach topnienia układów po spęcznianiu w heksanie. Jednocześnie wykazano, że wyraźnej zmianie ulegają parametry wytrzymałościowe. Na koniec Doktorantka wykazała, iż zmiany wywołane pęcznieniem HDPE w heksanie mają charakter odwracalny (co wykazała badając układy również po desorpcji heksanu).

W kolejnym etapie Doktorantka koncentrowała się na badaniu lokalnych naprężeń fazy amorficznej spowodowanych spęcznianiem. Doktorantka zaproponowała m.in. eksperyment polegający na zmierzeniu naprężeń w próbce podczas swobodnej desorpcji środka użytego do spęcznienia. Następnie pani mgr M. Polińska przystąpiła do oznaczenia modułu fazy amorficznej HDPE. W tym przypadku zastosowała poza heksanem także heksadekan oraz ksylen jako środki spęczniające, jednak nie stwierdziła istotnych zmian pomiędzy uzyskanymi

wynikami. Metodyka opisana dla HDPE następnie została zastosowana dla pozostałych polimerów – LDPE, iPP oraz EOC.

Kolejny rozdział to badanie wpływu mikrostruktury komponentu krystalicznego na właściwości fazy amorficznej HDPE, LDPE oraz EOC. W tej części prac istotne było zapewnienie różnych warunków krystalizacji materiałów aby uzyskać różny stopień krystaliczności danego materiału, a następnie poddać go procedurze spęszczania w heksanie i scharakteryzować za pomocą SAXS, WAXS, DSC oraz wytrzymałości na rozciąganie i badania termomechaniczne.

Ostatni z rozdziałów merytorycznych Doktorantka poświęciła badaniom wpływu warunków eksperymentalnych oraz deformacji na właściwości mechaniczne fazy amorficznej w wybranych polimerach. Doktorantka przebadła m.in. jak wpływa temperatura na właściwości mechaniczne, a badania prowadziła z zastosowaniem n-oktanu jako środka spęszczającego ze względu na jego niewielkie parowanie w warunkach podwyższonej temperatury (próbki badano do temperatury 75°C). Drugi zestaw próbek do tych eksperymentów został wytworzony poprzez przeciskanie przez kanał tłokowy z różnym stopniem ściśnięcia.

Doktorantka wykonała sporą liczbę eksperymentów, które opisała w sposób jasny, przedstawiła cel eksperymentów, sposób badania, a także wyniki, które opatrzyła dyskusją. Każdy z wyników przeprowadzony jest w konkretnym, jasno sprecyzowanym celu. Doktorantka w badaniach posługuje się zestawem badań składającym się z następujących technik: SAXS, WAXS, badania wytrzymałościowe, DMTA, DSC oraz spektroskopia Ramana i robi to w sposób bardzo przemyślany. W tej pracy nie chodzi o zastosowanie jak największej liczby technik badawczych, ale o umiejętne wykorzystanie warsztatu do rozwiązania problemu badawczego. Doktorantka wykazała, że nie tylko posługuje się wymienionymi technikami pomiarowymi, ale również potrafi uzyskane wyniki opracować, potrafi na podstawie krzywych dyfrakcyjnych obliczyć interesujące parametry, co świadczy o zaawansowanym warsztacie Doktorantki. Na podstawie pracy widać również, że Doktorantka najpierw musiała poświęcić sporo czasu na nauczanie się obróbki danych, m.in. dyfrakcyjnych, przygotowywania dekonwolucji krzywych, ect. W recenzowanej pracy doktorskiej nie znalazłem błędów merytorycznych, wszystkie uzyskane wnioski poparte są odpowiednimi wynikami empirycznymi. Zestawienia, rysunki są bardzo wysokiej jakości. Doktorantka posiadała dodatkowo dużą umiejętność przedstawienia dużej liczby wyników w sposób bardzo efektywny (zaledwie ~55 stron pracy), pomijając, zapewne bardzo żmudny, etap badań

wstępnych i przygotowawczych. Ponadto, praca napisana jest całkiem przyzwoitym językiem polskim – Doktorantka stosuje polskie nazwy, np. „materiały częściowo krystaliczne”, a nie pół angielskie jak znaleźć można w literaturze, tj. „semi-krystaliczne”. Praca nie jest jednak pod tym względem idealna, kilka uwag językowych napisałem w części dotyczącej uwag krytycznych.

4. Uwagi krytyczne

Recenzowana praca doktorska nie zawiera błędów merytorycznych (przynajmniej ja takich nie stwierdziłem). Poniżej przedstawiam kilka swoich uwag do pracy.

Niektóre wykresy są niepełne – brakuje krzywych dla niektórych próbek i mogę się jedynie domyślać dlaczego.

W pracy Doktorantka skoncentrowała się wyłącznie na poliolefinach. Wprawdzie badane polimery różnią się zawartością fazy krystalicznej, a także innymi parametrami strukturalnymi, lecz są do siebie bardzo podobne, chemicznie składają się wyłącznie z węgla i wodoru, stąd pewnych prawidłowości zaobserwowanych dla jednego polimeru (np. HDPE) można się również spodziewać dla innego (np. LDPE). Zastanawiam się, dlaczego Doktorantka nie zdecydowała się na urozmaicenie pracy o polimery np. z grupy poliamidów (np. PA6, PA12), lub np. polioksymetyleny?

W pracy Doktorantka posłużyła się modelem dwufazowym jeśli chodzi o strukturę nadcząsteczkową polimerów. W tym miejscu należy zaznaczyć, że model ten jest modelem uproszczonym, ponieważ polimery częściowo-krystaliczne mają jeszcze fazę przejściową, która funkcjonuje w piśmiennictwie jako tzw. „mezofaza”.

Praca napisana jest dobrym językiem polskim, Doktorantka nie ustrzegła się jednak błędów językowych, kolokwializmów. Przykłady:

- Doktorantka nagminnie stosuje „czy” w miejscu gdy powinno znaleźć się: „i”, „bądź”, „lub”.
- Doktorantka stosuje kalkę z języka angielskiego dla nazw polimerów LDPE i HDPE – „polietylen wysokiej gęstości”, „polietylen niskiej gęstości”. Bardziej poprawne wydaje się określenie cechy jaką jest „gęstość” nie jako „wysoką”, ani „niską”, lecz „dużą” lub „małą”. Stąd myślę, że takie powinno być tłumaczenie na język polski. Analogicznie (str. 21) powinny być „małe” kąty, a nie „niskie”.

Słowo „spadek” (np. na stronie 16, 17) proponowałbym zamienić słowem „obniżenie”.

W pracy znajdują się też nieliczne literówki, np. str. 17: „Efekt ten skorelowano ze niższą gęstością”.

5. Pytania do pracy

Podczas czytania pracy nasunęło mi się kilka pytań:

1. Wszystkie zaproponowane w pracy polimery częściowo-krystaliczne należą do grupy poliolefin, które krystalizują stosunkowo szybko. Przez to różnice w stopniach krystaliczności są niewielkie pomimo zastosowania różnych zabiegów – np. gwałtownego chłodzenia. Czy Doktorantka badała lub brała pod uwagę polimery, które krystalizują wolno, np. PET lub PLA? W wymienionych poliestrach, ze względu na występowanie zjawiska tzw. „zimnej krystalizacji” i dosyć dobre poznanie tego procesu, możliwe jest w pewnym sensie sterowanie stopniem krystaliczności (i to w szerokim zakresie), a także polimorfizmem układu, co wydaje się dawać znacznie większe możliwości badawcze dla fazy amorficznej niż dla poliolefin.
2. Ile próbki LDPE, HDPE, iPP były w stanie pochłoniąć substancji małowcząsteczkowej – heksanu (masowo lub procentowo) w stosunku do wagi „suchego” polimeru?
3. Czy była prowadzona analiza DSC dla próbki HDPE/hex? Jeśli tak, to proszę o informację, czy na krzywej widać efekt termiczny pochodzący od (temperatury wrzenia) heksanu?

6. Ocena końcowa

Doktorantka w swojej dysertacji podjęła ciekawą, choć niszową tematykę badawczą i przedstawiła bogaty materiał eksperymentalny. Do głównych zalet pracy należą:

1. Zwięzła forma
2. Trzy publikacje, które ukazały się na łamach recenzowanych, renomowanych czasopism polimerowych o zasięgu ogólnościowym i z wysokimi współczynnikami IF.
3. Dobrze opracowane wyniki badań z zastosowaniem zaawansowanych technik badawczych (m.in. SAXS, WAXS, DMTA, DSC, spektroskopia Ramana).
4. Wnikliwa analiza wyników w oparciu o solidny warsztat matematyczny.

5. Rzeczowe wnioski oparte na przeprowadzonych w sposób rzetelny eksperymentach,
6. Duża wartość naukowa odkryć dokonanych w ramach badań (to potwierdzają również artykuły, które opublikowała Doktorantka w prestiżowych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym)

Podjęta w niniejszej rozprawie doktorskiej tematyka jest oryginalna, łączy badania podstawowe nad strukturą nadcząsteczkową wybranych polimerów z właściwościami wytrzymałościowymi, a te mają znaczenie praktyczne.

Cele pracy postawione przez Doktorantkę zostały osiągnięte. Zastosowaną metodykę badawczą oraz formę przedstawienia oceniam bardzo wysoko. Pomimo uwag recenzenta (drobnych), należy stwierdzić iż praca doktorska przedłożona przez mgr inż. Małgorzatę Polińską posiada niezbędne elementy wymagane w pracach doktorskich, a praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i naukowego. Doktorantka wykazała, iż jest w stanie samodzielnie prowadzić badania i prace naukowe w zakresie fizyki materiałów polimerowych, inżynierii materiałowej (z zakresu materiałów polimerowych).

Podsumowując, stwierdzam iż praca wyczerpuje wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2014r. wraz z późniejszymi zmianami i zwracam się Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi z prośbą o dopuszczenie pani mgr inż. Małgorzaty Polińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, mając na uwadze bardzo wysoką jakość pracy, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Dr hab. inż. Konrad Szustakiewicz, prof. Politechniki Wrocławskiej

