

Ocena pracy doktorskiej Pani **mgr inż. Małgorzaty Polińskiej**
pt.: „**Moduł fazy amorficznej polimerów krystalizujących**”

zrealizowanej pod kierunkiem promotorów:
dra hab. Artura Różańskiego, prof. CBMiM PAN
prof. dr hab. inż. Marcina Kozaneckiego

Recenzja została opracowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Centrum Badań
Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi z dnia 10 marca 2025 r.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska ma formę przewodnika do zbioru trzech opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, w których Doktorantka zawarła najistotniejsze wyniki z przeprowadzonych prac badawczych. Przewodnik składa się z siedmiu rozdziałów dotyczących wprowadzenia w tematykę pracy (rozdział 1), celu i zakresu pracy (rozdział 2), syntetycznego opisu przeprowadzonych badań (rozdział 3) oraz podsumowania i wniosków (rozdział 4). Opracowanie zamykają rozdziały 5 i 6, w których Autorka zawarła bibliografię (56 pozycji) i życiorys naukowy. Na rozdział 7 składają się kopie trzech publikacji oraz oświadczenia wszystkich współautorów o wkładzie w prace związane z powstaniem każdej z publikacji.

W niniejszej recenzji przedstawiono ocenę merytoryczną i naukową problemu, który Doktorantka postanowiła rozwiązać oraz ocenę umiejętności formułowania problemów badawczych, stawiania hipotez, dobierania i stosowania właściwej metodologii oraz analizowania wyników prowadzonych badań.

Problematyka badawcza i aktualność tematu pracy

Polimery semikrystaliczne, a zwłaszcza poliolefiny, stanowią stosunkowo obszerną grupę tworzyw konstrukcyjnych, ze względu na dobre właściwości mechaniczne i możliwość ich przetwórstwa różnymi technikami, takimi jak wtrysk lub wytłaczanie. Zdolność do krystalizacji lub orientacja fazy krystalicznej ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne polimerów, a zwłaszcza na moduł sprężystości oraz wydłużenie przy zerwaniu. Parametry te silnie zależą również od temperatury. Biorąc pod uwagę dwufazową budowę polimerów częściowo krystalicznych, z uporządkowaną fazą krystaliczną oraz bezpostaciową i niejednorodną fazą amorficzną, ocena parametrów fizycznych tej ostatniej jest dosyć trudna ze względu na obecność w niej końców łańcucha, splątania lub pętle wiążące sąsiadujące kryształy. Nie można również pominąć swobodnej objętości fazy amorficznej, która również ma wpływ na właściwości mechaniczne lub barierowe. Dlatego też, określenie właściwości mechanicznych komponentu amorficznego znajdującego się między kryształami lamelarnymi, jest trudne do zmierzenia lub oszacowania. Można w tym celu posłużyć się takimi technikami jak pomiary mechaniczne z jednoczesnym użyciem metod rentgenowskich lub modelowania matematycznego.

Doktorantka, na podstawie dokonanego przeglądu literatury, postawiła sobie za cel opracowanie uniwersalnej i w miarę prostej metody umożliwiającej wyznaczenie modułu sprężystości międzylamelarnej fazy amorficznej (E_a) polimerów krystalizujących. Jako modelowy polimer Doktorantka wybrała polietylen wysokiej gęstości (HDPE), a następnie wykorzystwała opracowaną metodykę do określenia E_a dla innych polimerów semikrystalicznych: polietylenu niskiej gęstości (LDPE), kopolimeru etylenowo-oktenowego (EOC) oraz polipropylenu (PP). Doktorantka zaplanowała i wykonała również badania dotyczące określenia wpływu mikrostruktury polimerów częściowo krystalicznych (grubości kryształów, ich orientacji) na wartości E_a oraz wyznaczyła wartości E_a w funkcji temperatury dla wybranego polimeru, jakim był polipropylen. Doktorantka poprawnie i klarownie przedstawiła cel pracy, choć brakuje postawionych hipotez badawczych.

Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych

Kluczowym elementem prac badawczych zrealizowanych przez Doktorantkę było opracowanie metody wyznaczania modułu fazy amorficznej uwieżionej w obszarze międzylamelarnym poprzez wprowadzenie odpowiednio dobranej substancji małowcząsteczkowej zdolnej do spęczniania obszarów międzylamelarnych bez naruszenia ciągłości struktury krystalicznej, a zwłaszcza bez zmiany rozmiarów kryształów lamelarnych. Jako środek spęczniający dla każdego z badanych materiałów Autorka wybrała heksan, choć w przypadku pomiarów E_a dla HDPE zastosowała również heksadekan i ksylen. Ważnym aspektem przeprowadzonego programu badawczego było również odpowiednie przygotowanie próbek z komercyjnie dostępnych polimerów. Folie o grubości 1 mm wytworzyła metodą prasowania wysokotemperaturowego, chłodząc je w wodzie z lodem i poddając wygrzewaniu w 100 °C (HDPE) lub w 90 °C (LDPE, EOC). Próbki HDPE poddała również izotermicznej krystalizacji w temperaturze 120 °C przez 3

godziny. Doktorantka odpowiednio przygotowała również próbki PP do badań orientacji komponentu krystalicznego i amorficznego wykorzystując formę z dedykowanym kanałem z tłokiem, w którym próbkę poddawała deformacji z szybkością 0,001 mm/s w temperaturze 100 °C i chłodzeniu pod obciążeniem do temperatury 25 °C. W programie eksperymentalnym Doktoranta wykorzystano dedykowaną do zakresu badań aparaturę badawczą, umożliwiającą przeprowadzenie badań właściwości mechanicznych, termicznych (DSC) i termomechanicznych (DMTA) oraz badań rozpraszania rentgenowskiego pod niskimi (SAXS) i szerokimi (WAXS) kątami. W celu określenia orientacji fazy amorficznej i krystalicznej polipropylenu o różnym resztkowym stopniu ściśnięcia, Doktorantka wykorzystowała spektroskopię Ramana. Metoda ta pozwoliła Doktorantce na wyznaczenie również współczynnika depolaryzacji fazy krystalicznej i amorficznej.

Podsumowując stwierdzam, że zastosowane przez Doktorantkę techniki eksperymentalne i metody badawcze zostały dobrane w sposób adekwatny do celu i zakresu prac badawczych.

Analiza wyników przeprowadzonych badań i elementy nowości w pracy

Wyniki badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w trzech publikacjach: *Macromolecules* (2021), *Polymer* (2023) oraz *Journal of Physical Chemistry Part B* (2025). Do wszystkich publikacji zostały dołączone oświadczenia współautorów, z których wynika dominujący wkład Doktorantki w przeprowadzone badania, analizy oraz przygotowanie manuskryptów do publikacji.

Badania opublikowane w „*Macromolecules*” dotyczyły opracowania metody wyznaczania modułu sprężystości międzylamelarnej fazy amorficznej HDPE z wykorzystaniem selektywnego spęczniania obszarów międzylamelarnych heksanem. Doktorantka zastosowała analizę rentgenowską oraz przeprowadziła badania kalorymetryczne i mechaniczne, dzięki którym stwierdziła, że środek spęczniający nie wpływa na zmianę budowy krystalicznej, temperaturę topnienia kryształów oraz stopień krystaliczności, a oddziałuje jedynie na obszary amorficzne. Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych próbek po spęcznianiu i desorpcji heksanu wykazały identyczną odpowiedź, co wskazywało na brak wpływu procesu spęczniania na mikrostrukturę komponentu krystalicznego, a tym samym stanowiło podstawę do wyznaczenia wartości indukowanego spęcznianiem lokalnego naprężenia w obszarze komponentu amorficznego. Ważnym wnioskiem, jaki Doktorantka wysnuła z przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że wartość lokalnego naprężenia w obszarach amorficznych można określić stosując dwie niezależne metody, tj. poprzez pomiar różnicy w naprężeniu na granicy plastyczności między próbką referencyjną a spęcznioną lub na podstawie przyrostu naprężenia w próbce podczas desorpcji czynnika spęczniającego. Finalnie, uzyskane wartości pozwoliły Doktorantce na wyznaczenia E_a , która to wartość dla HDPE wynosiła $39,6 \pm 6,1$ MPa. Co istotne, pomiary przeprowadzone dla innych czynników spęczniających, takich jak heksadekan i ksylen pozwoliły wyznaczyć wartości E_a , które nie odbiegały znacząco od tych wyznaczonych przy zastosowaniu heksanu.

Zaprezentowane w pracy nowe podejście do określania modułu fazy amorficznej HDPE pozwoliło Doktorantce na wyznaczenie modułu sprężystości międzylamelarnej fazy amorficznej również dla takich polimerów jak polipropylen, polietylen niskiej gęstości oraz kopolimer etylenowo-oktenowy. Interesującym wnioskiem płynącym z porównania wartości E_a dla tych polimerów było stwierdzenie, że w przypadku polimeru o niskim stopniu krystaliczności, wpływ komponentu krystalizującego na właściwości mechaniczne obszarów niekrystalicznych jest niewielki.

Kolejnym wątkiem badawczym, którego podjęła się Doktorantka, było zbadanie zależności pomiędzy wartością E_a a mikrostrukturą komponentu krystalicznego, co stanowiło przedmiot rozważań opublikowanych w „*Polymer*”. Do tych badań Doktorantka wybrała polimery polietylenowe: HDPE, LDPE i EOC różniące się architekturą makrocząsteczek oraz historią termiczną, oraz różniące się znacząco stopniem krystaliczności (w zakresie od 26 do 73%), ale posiadające praktycznie taką samą grubość warstw amorficznych, wynoszącą 8-9 nm. Stosując opracowaną metodologię spęczniania heksanem i wyznaczania wartości lokalnego odkształcenia oraz naprężenia warstw międzylamelarnych, Doktorantka wyznaczyła wartości modułu sprężystości fazy amorficznej uzyskując najniższe wartości dla EOC zestalanego w wodzie z lodem i najwyższą wartość dla HDPE, wykazując jednocześnie, że ten ostatni był ponad dwadzieścia razy wyższy od modułu fazy amorficznej w objętości. Obserwowane zmiany właściwości mechanicznych zostały skorelowane z wynikami analizy DMTA, a w szczególności z pojawieniem się sygnału α relaksacji, świadczącym o zwiększeniu się mobilności fragmentów makrocząsteczek w obrębie kryształów lamelarnych i jednoczesnym ograniczeniu mobilności fragmentów makrocząsteczek w obszarach amorficznych w określonym zakresie temperatur. Badania termomechaniczne wykazały obecność procesu relaksacji α w próbkach HDPE i LDPE i jej przesunięcie w kierunku niższych temperatur wraz ze zmniejszeniem się grubości kryształów. Doktorantka nie zaobserwowała procesu α relaksacji dla EOC, niezależnie od historii termicznej, co może świadczyć o braku usztywniającego wpływu fazy krystalicznej na komponent amorficzny.

Nowej wiedzy dostarczyły również badania dotyczące wpływu deformacji oraz temperatury na właściwości mechaniczne komponentu amorficznego w polipropylenie. Wyniki tych badań zostały opublikowane w „*Journal of Physical Chemistry Part B*”. Doktorantka wykorzystała próbki o strukturze izotropowej, które poddała badaniom wpływu temperatury na właściwości mechaniczne obszarów amorficznych, stosując n-oktan jako czynnik spęczniający. Do badań wpływu deformacji na E_a Doktorantka wykorzystała próbki poddane ściskaniu w kanale z tłokiem przy różnych wartościach resztkowego stopnia ściśnięcia (RCR) oraz stosując heksan jako czynnik spęczniający. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka stwierdziła, że parametry strukturalne próbek izotropowych nie uległy istotnym zmianom w funkcji temperatury. Natomiast, próbki ściskane wykazały stopniowy wzrost stopnia krystaliczności ze wzrostem wartości RCR oraz zmiany w kierunku tworzenia nowej, silnie zorientowanej mikrostruktury, co potwierdziła badaniami SAXS i WAXS.

Zastosowanie polaryzacyjnej spektroskopii Ramana pozwoliło Doktorantce na ilościowe oszacowanie stopnia orientacji komponentu amorficznego i krystalicznego badanych materiałów w funkcji RCR. Wzrost wartości RCR był wprost proporcjonalny do współczynnika depolaryzacji wyznaczonego dla komponentu amorficznego i wskazywał na orientację komponentu amorficznego w kierunku płynięcia materiału.

Badając wpływ temperatury na E_a polipropylenu, Doktorantka przeprowadziła analizę SAXS w celu oszacowania grubości warstw amorficznych przed i po modyfikacji oktanem, a następnie określenia wartości lokalnego odkształcenia warstw amorficznych. Doktorantka wykazała, że wzrost temperatury deformacji znacząco wpłynął na odpowiedź mechaniczną niemodyfikowanego PP powodując obniżenie wartości naprężenia przy granicy plastyczności, które uległo dalszemu obniżeniu w obecności czynnika spęczniającego. Wyznaczone wartości E_a wskazywały na spadek sztywności obszarów amorficznych wraz ze wzrostem temperatury.

Na podstawie badań SAXS Doktorantka stwierdziła, że podatność na spęcznianie obszarów amorficznych w PP ulega obniżeniu wraz ze wzrostem RCR. Wartość lokalnego naprężenia obszarów amorficznych w materiałach spęcznionych została również oszacowana z pomiaru przyrostu naprężenia w próbce podczas desorpcji czynnika spęczniającego w sposób analogiczny jak dla HDPE. Doktorantka wyznaczyła zależność modułu sprężystości międzylamelarnej fazy amorficznej w funkcji RCR obserwując początkowo wzrost, a potem spadek E_a dla niskich wartości RCR (1,29 i 1,77). Dopiero dalszy wzrost RCR spowodował wzrost E_a , osiągając niemal 20% wzrost E_a przy RCR=6,05 w porównaniu do próbki niedeformowanej. Obserwowane zmiany Doktorantka powiązała ze zginaniem i fragmentacją lamel, które są znaczące przy niskich RCR (do 2,48), zaś powyżej tej wartości, procesy te stają się już mniej aktywne, a zaczyna przeważać wzrost orientacji molekularnej wzdłuż kierunku pomiaru E_a .

Należy podkreślić, że Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością dogłębnej analizy wyników przeprowadzonych badań i prawidłowego wnioskowania.

Uwagi dyskusyjne

Doktorantka podjęła się opracowania uniwersalnej metody wyznaczania modułu sprężystości międzylamelarnych obszarów amorficznych polimerów semikrystalicznych stosując selektywne spęcznianie tych materiałów. Badania zostały zaprojektowane w sposób logiczny i spójny, a dyskusja wyników jest wyczerpująca. Szata graficzna opracowania jest przejrzysta, wykresy i tabele zostały przedstawione w staranny sposób.

Doktorantka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów:

Błędy – str. 7 – mowa o Międzynarodowej Szkole Doktorskiej, podczas gdy na stronie tytułowej jest: Interdyscyplinarna Szkoła Doktorska.

Str. 57 – błędy w cytowaniu poz. 8, 15, 55 (błędne numery DOI).

Z ciekawości recenzenta proszę o ustosunkowanie się podczas obrony do następującego zagadnienia:

przyrost naprężenia podczas desorpcji hesanu pokazuje krzywą, która swoim charakterem przypomina krzywą pełzania, choć monitorowane nie było odkształcenie przy zadanej stałej wartości naprężenia, tylko monitorowany był przyrost naprężeń.

Proszę o przedstawienie dokładnej metodyki tego badania. Czy badanie to było prowadzone w komorze temperaturowej i czy kontrolowano w ilościowy sposób desorpcję czynnika spęczniającego?

Podsumowując stwierdzam, że nie wnoszę zasadniczych uwag do interpretacji wyników i sposobu przeprowadzenia badań, a drobne błędy nie umniejszają wysokiej jakości prezentowanej dysertacji.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Polińskiej zawiera interesujące wyniki badań o niepodważalnych znamionach nowości naukowej. Praca wnosi cenny wkład w aspekty poznawcze dotyczące zagadnień z zakresu struktury i właściwości fizycznych polimerów częściowo krystalicznych. Doktorantka wykazała, że dzięki zastosowaniu procesu selektywnego spęczniania obszarów amorficznych możliwe jest wyznaczenie modułu sprężystości międzylamelarnych obszarów amorficznych. Nowe podejście pozwoliło Doktorantce na oszacowanie różnic we właściwościach mechanicznych między fazą amorficzną w objętości a fazą amorficzną międzylamelarną i wyjaśnienie przyczyny tych różnic. Doktorantka wniosła również nową wiedzę na temat zależności pomiędzy strukturą komponentu krystalicznego a modułem sprężystości międzylamelarnych obszarów amorficznych oraz określiła wpływ temperatury na właściwości mechaniczne obszarów amorficznych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że Kandydatka do stopnia doktora jest współautorką czterech artykułów opublikowanych w indeksowanych czasopismach, będąc pierwszym Autorem w trzech z nich. Zauważalna jest również aktywność konferencyjna Doktorantki, która jest współautorką 8 doniesień konferencyjnych, z czego pięć prac to prezentacje ustne. Doktorantka legitymuje się również aktywnością badawczą w projekcie Sonata Bis, w którym była stypendystką.

Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam iż przedłożona do recenzji praca doktorska mgr inż. Małgorzaty Polińskiej spełnia warunki przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 192 ust. 2, Dz.U. poz. 1668, z późn. zm.) oraz art. 180 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1669, z późn. zm.).

Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Polińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.

Ponadto, biorąc pod uwagę spójny i logiczny sposób przedstawienia wyników uzyskanych w doktorskiej, wysoki poziom merytoryczny dyskusji zawartej w przewodniku oraz jakość opublikowanych prac, które ukazały się w wiodących czasopismach (sumaryczny IF czasopism=12), wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Polińskiej.



Szczecin, 4.06.2025 r.