

Warszawa, 12.09.2017 r.

dr hab. inż. Joanna Ryszkowska, prof. PW  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Warszawska  
02-507 Warszawa  
ul. Wołoska 141

## Recenzja

pracy doktorskiej pani mgr inż. Moniki Dobrzyńskiej - Mizery  
pt. „Structure and properties of isotactic polypropylene modified with siloxane-silsesquioxane  
resin and sorbitol derivatives”  
przygotowanej na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej  
wykonanej pod kierunkiem Pana Profesora Tomasza Sterzyńskiego i dr Marii Laury Di  
Lorenzo.

Podstawą do wykonania recenzji była uchwała Rady Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki  
Poznańskiej z dnia 7.07.2017r i wynikające stąd Pismo Pana Dziekana tego Wydziału dr hab. inż. Olafa  
Ciszaka z dnia 12.07.2017r.

### **Wartość naukowa rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Dobrzyńskiej - Mizery dotyczy struktury i  
właściwości izotaktycznego polipropylenu modyfikowanego adduktami powstałymi z żywicy  
siloksanowo-silseskwioksanowej z grupami fenyłowymi i pochodnych sorbitoli z grupami  
hydroksylowymi.

Przedmiotem badań w rozprawie jest izotaktyczny polipropylen (iPP), który jest  
polimerem krystalicznym wykazującym efekt polimorficzny. Najczęściej wykorzystywanym  
w praktyce jest iPP tworzący fazę  $\alpha$ . Jest on przydatny do wytwarzania wyrobów w procesach  
wytłaczania tj. folie i włókna. Aby uzyskiwać formę krystaliczną  $\alpha$  do iPP wprowadza się  
środki nukleujące w postaci modyfikowanych sorbitoli. Wprowadzanie sorbitoli korzystnie  
wpływa na właściwości optyczne iPP, a zwłaszcza przeświecalność wyrobów, ale  
niekorzystnie na parametry przetwórcze tego materiału. Dlatego w ostatnich latach  
przedmiotem wielu badań były kompozyty polimerów z napełniaczami hybrydowymi.  
Jednym z napełniaczy są modyfikowane silseskwioksany (POSS). Materiały te łączą cechy  
siloksanowej lub krzemowej matrycy i organicznych komponentów modyfikujących. Wyniki  
badań kompozytów, do którego wprowadzono POSS wskazują, że nie uzyskuje się

wymaganej kompatybilności tych materiałów. W celu poprawy tej cechy stosuje się komercyjne nukleanty – sorbitole. Cząsteczki POSS modyfikowane grupami fenyłowymi mają możliwość tworzenia adduktów poprzez wiązania wodorowe. Takie addukty pozwalają eliminować wady sorbitoli, które ograniczają efektywność nukleacji, oraz ułatwiają kontrolę procesu krystalizacji polipropylenu. Jednakże wysokie koszty wytwarzania POSS ograniczają możliwość rozpowszechnienia jego zastosowań.

Analiza dotychczasowych rozwiązań i ich wad pozwoliły Doktorantce na zaproponowanie nowej formy środków do modyfikacji iPP: mieszaniny modyfikowanych sorbitoli i żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej (SiOPh).

W ramach rozprawy Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczące charakterystyki żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej, oddziaływań pomiędzy SiOPh a modyfikowanymi sorbitolami, oceny wpływu modyfikatorów na krystalizację i morfologię iPP oraz analizę właściwości optycznych i mechanicznych iPP po modyfikacji, w funkcji rodzaju i zawartości środków nukleujących oraz zawartości żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej. Do charakterystyki żywicy SiOPh zastosowano obserwacje struktury z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i opis budowy chemicznej z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Strukturę i przebieg krystalizacji modyfikowanego iPP opisano z wykorzystaniem SEM, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM), reometru kapilarnego, FTIR i dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD). Większość zastosowanych technik badawczych należy do obszaru zaawansowanych technologii, wyniki analizy z zastosowaniem tych technik zostały w pełni zinterpretowane. Pozwoliło to na osiągnięcie wysokiej wartości naukowej prezentowanej pracy i opublikowanych przez Doktorantkę artykułów.

Na liście publikacji, będących podstawą rozprawy doktorskiej są trzy publikacje, których autorka rozprawy jest pierwszym autorem (praca nr 1, 2 i 9). Publikacje te mają duży IF odpowiednio 3,37; 1,67 i 0,617 w sumie za 75 pkt na liście ministerialnej. Doktorantka jest też pierwszym autorem patentu dotyczącego materiałów będących przedmiotem rozprawy. Pozostałe publikacje to w sumie 70 punktów na liście ministerialnej.

Podsumowując, wartość naukową artykułów przedstawionych przez Doktorantkę jako podstawa rozprawy należy ją uznać za wysoką.

### **Wartość merytoryczna rozprawy**

Doktorantka umiejętnie wprowadziła w tematykę badawczą, zarówno w publikacjach, jak i we wprowadzeniu do przewodnika po nich. Cele i hipotezy pracy zostały przedstawione w sposób precyzyjny wskazujący na znajomość zjawisk będących podstawą do ich sformułowania. Właściwie dobrano metody badawcze do charakteryzowania adduktów modyfikowanych sorbitoli i SiOPh. Poprawnie dobrano też narzędzia badawcze do opisu wpływu adduktów na krystalizację i morfologię iPP. Wśród właściwości do opisu cech kompozytów iPP z modyfikatorami jako najistotniejsze z punktu widzenia przewidywanych aplikacji wytypowano właściwości optyczne i mechaniczne. Autorka rozprawy właściwie zinterpretowała wyniki badań zastosowanych do charakterystyki materiałów, wykorzystując możliwości jakie stwarzają te metody. Przykładowo w przypadku analizy z zastosowaniem DSC była analiza zmian temperatury początku procesu krystalizacji, temperatura krystalizacji, entalpia topnienia czy stopień krystaliczności. Doktorantka przeprowadziła też krytyczną analizę wyników badań, które przedyskutowała w kontekście danych przedstawionych w literaturze. Przedstawione w publikacjach wyniki i ich interpretacja wskazują na duże umiejętności Doktorantki w zakresie stosowanych zaawansowanych metod badawczych użytych w pracy. Wnioski z pracy zostały sformułowane jasno i poprawnie.

W wyniku pracy stwierdzono, że żywice siloksanowo-silseskwioksanowe są znacznie tańsze, a ich synteza jest prostsza niż POSS, co pozwoli zastosować je w aplikacjach technicznych. W ramach pracy potwierdzono założony korzystny wpływ tych żywic w mieszaninie z jednym z wytypowanych sorbitoli, 1,3: 2,4-bis (3,4-dimetylbenzylidene) sorbitolem (DMDBS), na zmianę właściwości iPP. Zastosowanie zaproponowanej mieszaniny dodatków modyfikujących spowodowało podwyższenie sztywności uzyskanych kompozytów i nie zmieniło stopnia zamglenia. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantce na wyjaśnienie mechanizmów, który doprowadzają do zmian właściwości kompozytów. Mgr Dobrzyńska – Mizera stwierdziła, że pomiędzy wprowadzonymi do iPP dodatkami dochodzi do powstania oddziaływań chemicznych, które sprzyjają tworzeniu w polipropylenie fazy  $\alpha$ . W ramach pracy określono ilość dodatków, przy której uzyskuje się korzystne właściwości kompozytów. Istotnym elementem pracy jest modyfikacja zaproponowanych przez Autorkę rozprawy kompozytów dodatkiem komercyjnego kompatybilizatora w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym.

Przeprowadzone w ramach pracy badania pozwoliły jej autorce na potwierdzenie hipotez pracy i zrealizowanie jej celów. Wartość merytoryczną pracy można ocenić jako wysoką.

### **Poprawność redakcyjna rozprawy**

Recenzowana praca doktorska jest napisana po angielsku, liczy 44 strony przewodnika po serii publikacji autorki. Pierwsza część przewodnika to dwustronicowe streszczenie po

angielsku i ponad trzystronicowe streszczenie po polsku. Następnie po przedmowie autorka przedstawiła listę publikacji i listę dziewięciu prezentacji przedstawionych w materiałach konferencyjnych. Na liście publikacji będących podstawą do napisania przewodnika. Na liście publikacji znalazło się 6 publikacji z części A wykazu czasopism naukowych posiadających współczynnik wpływu impact factor (IF) oraz jedna z części B tej listy, jest też patent i artykuł opublikowany w materiałach konferencyjnych. Po liście skrótów i spisie treści Autorka na 28 stronach przedstawiła opis badań i ich wybranych wyników. Przewodnik po publikacjach został przygotowany zgodnie z zasadami przewidzianymi dla prac naukowych. Po wprowadzeniu przedstawiona została część doświadczalna, w której opisano stosowane materiały, proces syntezy SiOPh, sposób wytworzenia próbek kompozytów i metodykę badań. Jednakże w tej części pracy autorka nie zamieściła opisu kompozytów dodatkowo modyfikowanych MAPP. W kolejnej części pracy przedstawiono wyniki badań i ich dyskusję. Nieco nieprzemysłany jest sposób prezentowania wyników badań w tym rozdziale i sformułowania ich tytułów. W podrozdziale 3.1 . *Structure and crystallization behavior* zostały przedstawione wyniki badań SiOPh i kompozytów iPP łącznie. W kolejnym podrozdziale 3.4 *Crystal phase in polypropylene* zawarto opis struktury kompozytów iPP, ale wykonany inną techniką niż w podrozdziale 3.1. Tak więc w dwóch podrozdziałach zawarto opis struktury kompozytów. Jest jeszcze podrozdział 3.6 *Interfacial enhancement of iPP – based composites*. W tym rozdziale przedstawiono opis właściwości kompozytów iPP z kompatybilizatorem MAPP. Tytuł tego podrozdziału nie odzwierciedla jego zawartości. Następna część pracy zawiera wnioski, a kończy ją spis literatury, który zawiera 91 odnośników.

Styl pisanie pracy i jej szata graficzna nie budzi zastrzeżeń, znaleziono w niej pojedyncze błędy literowe.

### **Uwagi krytyczne**

1. W przewodniku do publikacji autorka odnosi się jedynie do patentu, a nie do innych publikacji, na których opiera swoją rozprawę. W konsekwencji nie wiadomo, w jakim artykule Autorki jest bardziej szczegółowy opis badań przedstawionych w przewodniku.
2. Według Autorki rozprawą wyjaśnieniem zmiany właściwości iPP modyfikowanego mieszaniną SiOPh i sorbitolu DMDBS są oddziaływania wodorowe łączące te substancje. Stwierdzenie to opiera na wynikach badań FTIR. Jednak ani w artykułach,

ani w przewodniku po publikacjach nie ma informacji, które pasmo posłużyło do przeskalowania widm. Proces skalowania pozwala na ilościowe analizowanie widm.

3. Stwierdzenie dotyczące powstających oddziaływań wodorowych pomiędzy SiOPh i sorbitolu warto potwierdzić także inną metodą lub techniką np. kalorymetryczną.

#### **Ocena końcowa:**

Uważam, że przedstawiona do oceny praca doktorska dotyczy bardzo interesującego i ważkiego tematu modyfikacji iPP, jednego z masowo wykorzystywanych, do produkcji materiałów opakowaniowych, polimerów. Zaproponowane do modyfikacji iPP mieszaniny SiOPh z sorbitolem DMDDBS są autorskim rozwiązaniem mgr Dobrzyńskiej – Mizery. Autorka wykonała kompleksowy program badawczy dotyczący wytworzonych żywic siloksanowo-silsekwioksanowych, oddziaływań pomiędzy SiOPh z modyfikowanymi sorbitolami, oceny wpływu SiOPh z modyfikowanymi sorbitolami oraz ich mieszanin z polipropylenem szczepionym bezwodnikiem maleinowym na krystalizację i morfologię iPP. Przedstawiła też analizę właściwości optycznych i mechanicznych iPP po modyfikacji, w funkcji rodzaju i zawartości środków nukleujących oraz zawartości żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej i kompatybilizatora.

Badania wykonane w ramach recenzowanej pracy dały wiele wartościowych rezultatów. Niezależnie od drobnych uchybień mgr inż. Monika Dobrzyńska – Mizera właściwie zrealizowała szeroki program badawczy umiejętnie prowadząc eksperymenty z zastosowaniem różnych technik badawczych. Wyniki uzyskane przez Doktorantkę mogą mieć istotne znaczenie w procesie wytwarzania materiałów opakowaniowych z izotaktycznego polipropylenu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska prezentuje wysoki poziom merytoryczny. Autorka przedstawiła szeroki materiał, w którym wykorzystywała dane eksperymentalne, które wnikliwie przeanalizowała w oparciu o dostępną wiedzę literaturową. Uwagi krytyczne wyrażone w niniejszej recenzji nie wpływają na wysoką ocenę rezultatów przedstawionych w rozprawie mgr inż. Moniki Dobrzyńskiej – Mizery.

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Moniki Dobrzyńskiej – Mizery spełnia warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami) i wnioskuję do Rady Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki

Poznańskiej o dopuszczenie Moniki Dobrzyńskiej – Mizery do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Joanna Ryszkowska