

### Recenzja

**Pracy doktorskiej Pana mgr inż. Wojciecha Huberta Bednarka  
„Wpływ sił ścinających na krystalizację  
domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu”**

Praca została wykonana w Zakładzie Polimerów  
Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej  
na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej  
Promotor pracy Pan dr hab. inż. Dominik Paukszta

#### Podstawa opracowania oceny

Recenzję przedstawionej rozprawy doktorskiej opracowano na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne RD-13/3/2023 z dnia 22 grudnia 2022r.

#### Cel i zakres badań objętych rozprawą

Jako osiągnięcie naukowe (w rozumieniu art. 187 ust. 3) ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018 poz. 1668), mgr inż. Wojciech Bednarek przedstawił cykl publikacji powstałych w efekcie prac badawczych prowadzonych w szeroko rozumianym obszarze materiałów polimerowych. Monotematyczny cykl współautorskich publikacji omówiony w opracowaniu, rozumianym jako rozprawa doktorska, został zatytułowany: „Wpływ sił ścinających na krystalizację domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu”. Obejmuje on 6 niżej wymienionych artykułów opublikowanych w okresie 2018–2022, w czasopismach o międzynarodowej cyrkulacji:

- D1. D. Paukszta, W.H. Bednarek: In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces – A review, *Polymer Testing*, 72, (2018), 238  
IF = 4,282; punktacja MNiSW = 100; udział Doktoranta 60%
- D2. W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak, J. Szymańska: Fundamental studies on shear induced nucleation and  $\beta$ -phase formation in the isotactic polypropylene – effect of the temperature, *Journal of Polymer Research*, 28, (2021) 439  
IF = 3,097; punktacja MNiSW = 70; udział Doktoranta 70%

- D3. W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Pauksza, A. Piasecki: Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow, *Polymer Engineering and Science*, 60, 8, (2020), 1856  
IF = 2,428; punktacja MNiSW = 70; udział Doktoranta 45%
- D4. W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza: Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> hybrids, in quiescent and dynamic conditions, *Journal of Polymer Research*, 29, 5, (2022), 171  
IF = 3,097; punktacja MNiSW = 70; udział Doktoranta 40%
- D5. W.H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymańska, E. Koper, D. Pauksza: The role of oxidized polyethylene waxes in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, *Iranian Polymer Journal*, 31, (2022), 1263  
IF = 1,899; punktacja MNiSW = 70; udział Doktoranta 45%
- D6. D. Pauksza, M. Szostak, W.H. Bednarek, E. Maciejczak: The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material, *Journal of Natural Fibers*, 16, 4, (2019), 471  
IF = 5,323; punktacja MNiSW = 140; udział Doktoranta 20%

Pragnę w tym miejscu zaznaczyć, że ocenę wartości naukowej badań omówionych przez Doktoranta w rozprawie oraz jego wkładu w ich realizację, potraktowałem jako najważniejszy element przedkładanej recenzji i poświęciłem mu najwięcej uwagi.

### **Charakterystyka i uwagi dotyczące poszczególnych części recenzowanej pracy**

Układ rozprawy jest klasyczny, obejmujący: wprowadzenie, studium literaturowe, przedstawienie hipotezy i celów badawczych pracy oraz omówienie części doświadczalnej. Zawartość samej rozprawy (opracowania) obejmuje łącznie 66 stron maszynopisu, w tym: wykaz omawianych publikacji, zestawienie stosowanych skrótów, wykaz cytowanej literatury (129 pozycji), a także wykaz pozostałego dorobku naukowego Doktoranta.

Całości dopełnia pakiet tekstów dyskutowanych w rozprawie publikacji, wraz ze stosownymi oświadczeniami określającymi merytoryczny wkład poszczególnych współautorów.

#### *Wprowadzenie*

Krótki, poprawnie ujęty rozdział, informujący czytelnika o tematyce podjętej w pracy związanej z określeniem wpływu ścinania na proces krystalizacji izotaktycznego polipropylenu (iPP) w warunkach przepływu stopionego tworzywa, w szczególności iPP poddanego modyfikacji przy użyciu nowych domieszek, takich jak: hybrydowe układy tlenkowe zawierające ditlenek krzemu oraz kompatybilizowane addytywy lignocelulozowe.

## Przegląd literatury

Studium literaturowe recenzowanej rozprawy składa się z trzech rozdziałów i podsumowania.

W rozdziale pierwszym Doktorant w sposób ogólny charakteryzuje zjawisko polimorfizmu krystalograficznego iPP i przedstawia poszczególne odmiany strukturalne: najbardziej stabilną termodynamicznie jednoskośną formę  $\alpha$ -iPP, trójskośną (pseudoheksagonalną) formę  $\beta$ -iPP oraz trójskośną odmianę  $\gamma$ -iPP. Zwraca uwagę, zarówno na specyfikę etapu zarodkowania (reżim temperaturowy, stosowane nukleanty), jak i stadium wzrostu kryształów w przypadku formowania struktur  $\alpha$  i  $\beta$  efektywnie implikujących właściwości użytkowe wyrobów. Ponadto, Autor podejmuje zagadnienie samoczynnej przemiany polimorficznej metastabilnej odmiany  $\beta$  do formy  $\alpha$ , która była przedmiotem wieloletnich dociekań zarówno zespołu badawczego z Politechniki Poznańskiej skupionego wokół prof. Józefa Garbarczyka, z którego poniekąd wywodzi się Doktorant, jak również zespołu stworzonego przed laty w Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej przez prof. A. Włochowicza, z którym identyfikuje się piszący te słowa.

W kolejnym rozdziale Autor opisuje zagadnienie heteronukleacji w izotaktycznym polipropylenie Doktorant przytacza najważniejszą z teorii tłumaczących działanie nukleantów, zakładającą epitaksjalny charakter zarodkowania kryształów, odwołując się do występowania podobieństw w budowie komórek elementarnych nukleanta i krystalizującego polimeru. W tym miejscu powołuje się On na prace opisujące efekty oddziaływania wybranych addytywów na proces krystalizacji iPP, ze szczególnym uwzględnieniem wybranych związków lantanu, napełniaczy w postaci organofilizowanych glinokrzemianów oraz napełniaczy pochodzenia roślinnego.

Wreszcie, w ostatnim rozdziale przeglądu literaturowego, Doktorant podejmuje kwestię wpływu naprężeń ścinających na proces krystalizacji iPP (podrozdział 4.3.1). Zjawisko to, występując w trakcie powszechnie stosowanych metod przetwórstwa termicznego polimerów (np. technologie wytłaczania i wtrysku), posiada niezwykle istotne znaczenie z punktu widzenia nie tylko kształtowania się struktury wyrobów – jako takiej, na poziomie nadcząsteczkowym, ale – przede wszystkim – ze względu na determinowanie przez tą strukturę właściwości użytkowych wyrobów. Autor wskazuje na istotny wpływ oddziaływania ścinania prostego na krystalizację iPP zarówno poprzez zmianę morfologii powstałych kryształów (zwiększenie gęstości nukleacji, zmiana rodzaju tworzących się agregatów), jak również wpływ na kinetykę procesu. Zwraca przy tym uwagę na występowanie zjawiska intensyfikacji naprężenia ścinającego (*lit. shear amplification*) w materiałach zawierających modyfikator lub napełniacz, w odniesieniu do czystego iPP. Następnie (podrozdział 4.3.2), Doktorant przechodzi do omówienia wybranych rezultatów badań dotyczących nukleacji i krystalizacji iPP indukowanej ścinaniem, prowadzonych metodą *in situ* z wykorzystaniem mikroskopii PLM sprzężonej z reometrią. Pogłębione studium literaturowe Autora w tym zakresie zostało zamieszczone w systematycznej i wyczerpującej pracy przeglądowej D1. Mgr Bednarek przytacza rezultaty wybranych prac

zespołów badawczych Somani'ego, Nogales, De Santis'a i Zhang'a odnoszące się do krystalizacji niedomieszkowanego iPP i wyraźnie zaznacza, że przywołane wyżej publikacje w literaturze przedmiotu są dominujące. Cytuje również wybrane prace (niekiedy tych samych zespołów badawczych), odnoszące się do materiałów wieloskładnikowych, takich jak iPP domieszkowany heteronukleantami, kompozyty z jego udziałem, bądź mieszaniny z innymi polimerami.

W konstatacji zamykającej przegląd literatury (rozdział 5) Autor odwołuje się bezpośrednio do konkluzji wynikającej z pracy przeglądowej D1 stwierdzając, że w badaniach procesu krystalizacji polimerów należy bezsprzecznie docenić zalety metody *in situ*, co więcej – uznać ją w przedmiotowym zakresie badań za metodę wiodącą, a nawet dominującą. Natomiast, z drugiej strony, warto mieć tutaj na względzie komplementarny charakter stosowanych technik *ex situ* (takich jak np.: metody dyfrakcyjne WAXS i SAXS, kalorymetria DSC) stosowanych z powodzeniem od lat w tego typu badaniach i stwarzających bardzo szerokie możliwości interpretacji wyników, w sensie zarówno jakościowym, jak i ilościowym. Oczywiście, Doktorant odnosi powyższe wnioskowanie, do dyskutowanej w rozprawie, indukowanej ścinaniem krystalizacji domieszkowanego iPP. Wskazując na luki w istniejącym piśmiennictwie, sugeruje możliwość ich częściowego wypełnienia poprzez wyniki przeprowadzonych przez siebie badań.

W mojej ocenie, studium literaturowe sporządzone jest poprawnie i wyczerpująco. Redakcja tej części rozprawy jest spójna i logiczna.

Elementem formalnie wydzielonym i jednocześnie spinającym część literaturową i doświadczalną rozprawy w jedną całość, jest krótki rozdział (6), w którym Doktorant przedstawia hipotezę i cele badawcze pracy. Werbalizacja hipotezy jest następująca: „Biorąc pod uwagę istotne oddziaływanie ścinania oraz specyficzne właściwości wybranych domieszek zakłada się, że obydwie te czynniki będą miały znaczący wpływ na procesy zarodkowania oraz krystalizacji izotaktycznego polipropylenu.”

W tym miejscu chciałem zauważyć, że hipoteza postawiona w taki (bardzo ogólny) sposób, zwłaszcza w świetle przedstawionego przeglądu literatury, wydaje się wręcz oczywista. Być może należałoby zasugerować możliwość takiego sformułowania tezy, by potwierdzenie jej prawdziwości mocniej związać z wynikami dyskutowanych w pracy badań. Z drugiej jednak strony, trudno zarzucić niepoprawność metodologiczną dla tak postawionej tezy. Pozostawiam więc powyższą kwestię do namysłu Doktoranta.

Ponadto, w dyskutowanym rozdziale, mgr Bednarek określa cele naukowe (3) prowadzonych w ramach pracy badań, sprowadzające się do:

- charakterystyki innowacyjnych nukleantów w krystalizacji iPP w warunkach dynamicznych, w postaci amorficznych, hybrydowych układów tlenkowych,
- analizy tegoż procesu krystalizacji iPP w warunkach dynamicznych, w obecności addytywów lignocelulozowych oraz wosków poliolefinowych w charakterze kompatybilizatora,

- oceny wpływu ścinania występującego w procesie przetwórczym na krystalizację domieszkowanego iPP.

### *Część doświadczalna*

W swej istocie, część doświadczalna recenzowanej rozprawy stanowi tylko pewien rodzaj przewodnika dotyczącego zakresu prowadzonych prac eksperymentalnych i zarazem sugestywnego komentarza do uzyskanych wyników. Po szczegóły dotyczące zarówno materiałów (np. warunki prowadzenia syntez, sposoby modyfikacji, przygotowanie próbek), jak i metodyki badań (aparatura, warunki pomiarów itd.), Doktorant odsyła czytelnika do tekstów publikacji dołączonych do „wersji papierowej” rozprawy.

Na wstępie (rozdział 7) Autor przedstawia rodzaje addytywów, które wytypował do badań procesu krystalizacji iPP objętych rozprawą:

- hybrydowe układy tlenkowe  $MgO \cdot SiO_2$  i  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ , opisane w pracach D3 i D4,
- materiał lignocelulozowy w postaci rozdrobnionej słomy rzepakowej, zastosowany w badaniach, którym poświęcono publikacje D5 i D6,
- woski poliolefinowe, użyte w pracy D5.

Następnie Doktorant przedstawia zakres przeprowadzonych w pracy eksperymentów, w odniesieniu do zastosowanych metod badawczych. Są to:

- charakterystyka addytywów (spektroskopia w podczerwieni z wykorzystaniem technik FTIR i ATR, elektronowa mikroskopia skaningowa SEM, rentgenowska spektroskopia energodispersyjna EDS, szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska WAXS, pomiar kąta zwilżania metodą goniometryczną),
- ocena efektywności nukleacyjnej addytywów i zaproponowanie mechanizmu procesu heteronukleacji,
- charakterystyka struktury nadcząsteczkowej oraz przemian fazowych iPP w otrzymanych układach (WAXS, różnicowa kalorymetria skaningowa DSC), oraz właściwości przetwórczych i użytkowych tych układów (reometria, badania mechaniczne),
- analiza procesu krystalizacji iPP w warunkach dynamicznych z zastosowaniem techniki *in situ* oraz wybranych technik *ex situ*, (DSC, WAXS oraz mikroskopia w świetle spolaryzowanym PLM).

Kolejny, w moim odczuciu kluczowy, fragment rozprawy (rozdział 8) stanowi dyskusja uzyskanych wyników badań. W części recenzji odnoszącej się do jej omówienia zawarłem również moje komentarze, sugestie i uwagi szczegółowe skierowane do Doktoranta.

Z uwagi na wielość podejmowanych w poszczególnych pracach kwestii, zdecydowałem się bezpośrednio komentować tylko te rezultaty i wnioski, które wydały mi się szczególnie cenne lub też wzbudziły moje wątpliwości.

W pierwszej kolejności Autor podejmuje rozważania (w oparciu o publikację D2), dotyczące ogółu zagadnień odnoszących się do krystalizacji w niedomieszkowanym iPP. W przeprowadzonych badaniach potwierdza zależność krystalizacji prowadzonej w warunkach dynamicznych od: temperatury stopu, czasu oddziaływania naprężeń oraz

szybkości ścinania. Doktorant m.in. przekonująco tłumaczy ujemny wpływ wydłużenia czasu ścinania zarówno na gęstość zarodkowania, jak i wyznaczoną szybkość wzrostu krystalitów (kinetykę procesu), posiłkując się stosownymi wykresami (str. 25, rys. 4).

Moja drobna uwaga w tym miejscu odnosi się zwłaszcza do drugiego z przywołanych wykresów – jeżeli punkty dla jednego z przebiegów przedstawionych na wspólnym diagramie zaznaczane są ze znacznikiem niepewności pomiarowej (błędu), to wypada taką samą notacją przedstawić dla drugiego przebiegu, albo znacznika błędu nigdzie nie umieszczać (opcja prostsza, ale merytorycznie gorsza). Do powyższego wykresu powrócę jeszcze w dalszej części analizy rozdziału 8 rozprawy.

W diskutowanej publikacji Autor podejmuje również kwestię zmian morfologii struktur powstających w krystalizującym iPP identyfikując, w ślad za Pantanim, powstawanie struktur fibrylarnych w polimerze poddawany naprężeniom przy szybkości ścinania co najmniej  $4,5 \text{ s}^{-1}$ . Opierając się na wynikach zamieszczonych w pracy D2 mgr Bednarek rozważa również zagadnienie wpływu ścinania na przemiany polimorficzne iPP. Wykorzystując wyniki dodatkowych pomiarów DSC dla próbek poddanych próbie selektywnego topnienia, po uprzedniej krystalizacji w obecności deformacji prowadzonej w temperaturach, odpowiednio: 138 oraz 154°C, Doktorant przekonująco wnioskuje na temat wpływu temperatury tejże deformacji na powstawanie formy pseudoheksagonalnej  $\beta$ -iPP.

Rezultaty badań przeprowadzonych dla niedomieszkowanego polipropylenu służą Autorowi jako podstawa do interpretacji analogicznych zjawisk, zachodzących podczas krystalizacji prowadzonej w warunkach dynamicznych, dla polimeru domieszkowanego przy użyciu dwóch wytypowanych hybrydowych układów tlenkowych:  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ . Prace eksperymentalne zrealizowane w tym zakresie, jak wspomniano już wcześniej, opisano szczegółowo w artykułach D3 oraz D4.

Niewątpliwie istotną, podjętą w nich kwestią, wydaje się określenie wpływu charakteru chemicznego zastosowanych addytywów na przebieg procesu krystalizacji. Oba użyte w badaniach układy tlenkowe zarówno po procesie syntezy, jak i modyfikacji chemicznej przy użyciu wodorotlenku lantanu (III), mają budowę amorficzną. W przypadku pierwszego addytywu właściwości nukleacyjne obserwuje się dopiero po jego modyfikacji z użyciem lantanu (III), w przypadku drugiego – aktywność nukleacyjna względem iPP występuje od razu dla postaci posyntetycznej i analogiczna modyfikacja chemiczna jej znacząco nie zmienia. Zauważone prawidłowości Doktorant trafnie konkluduje stwierdzeniem, że zdolność  $\text{La}(\text{OH})_3$  do zarodkowania iPP zależy ściśle od składu chemicznego nośnika, na którym został on osadzony.

Wyniki oceny właściwości nukleacyjnych układu  $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$  oraz tegoż układu modyfikowanego lantanem (III) w postaci amorficznej, jak i po procesie kalcynacji (wygrzewanie w temperaturze 800°C, w ciągu 6 godzin), doprowadzają Autora do bardzo ważnej i ciekawej konstatacji: przekonanie, iż syntetyczne addytywy amorficzne są mniej efektywnymi nukleantami niż ich odpowiedniki krystaliczne o tym samym składzie chemicznym, powielane dotąd powszechnie w literaturze, nie zawsze znajduje potwierdzenie w rzeczywistości eksperymentalnej, nie jest więc – jak zakładano – uniwersalne.

Wnioskowanie dotyczące wpływu nukleantów w postaci hybrydowych układów tlenkowych na krystalizację iPP w warunkach stacjonarnych Doktorant wzbogaca o dyskusję wyników odnoszącą się do krystalizacji domieszkowanego iPP w warunkach dynamicznych. Choć w odniesieniu do całości wyводу zgadzam się z prezentowaną w rozprawie logiką wniosku, to jednak chciałem zwrócić uwagę na pewne fragmenty jego wypowiedzi, które proponuję poddać pewnej rewizji, czy przynajmniej ponownemu namysłowi, pod kątem użytych sformułowań.

Na str. 39 w 2-gim akapicie od góry, Autor stwierdza: „Jak wynika z analizy danych przedstawionych na rys. 14, wpływ działania ścinania na kinetykę procesu krystalizacji jest najbardziej stabilny w polimerze niedomieszkowanym.”. Moim zadaniem, biorąc pod uwagę zależność zobrazowaną na rys. 14, dla wariantu P0 (iPP pozbawiony addytywów), należałoby raczej stwierdzić, że wpływu szybkości ścinania na kinetykę procesu krystalizacji powyżej wartości  $1,5 \text{ s}^{-1}$  nie obserwuje się. Niewielkie zmiany szybkości wzrostu sferolitów są, przy zaznaczonych dla poszczególnych punktów wielkościach niepewności pomiarowych (błędów), po prostu zupełnie nieistotne.

Kolejna moja uwaga odnosząca się do wyników zamieszczonych na rys. 14 dotyczy wyznaczonej wartości szybkości wzrostu sferolitów w przypadku zerowej szybkości ścinania. Dla iPP pozbawionego domieszek (wariant P0), w temperaturze  $136^\circ\text{C}$ , odczytana z wykresu wartość wynosi ok.  $3,4 \mu\text{m}/\text{min}$ . Tymczasem, analogiczna wartość podana w pracy D2 (rys. 4, str. 25 rozprawy), po odpowiednim przeliczeniu jednostek, wynosi ok.  $2,1\text{--}2,3 \mu\text{m}/\text{min}$  – biorąc pod uwagę szacowany błąd pomiarowy. Na podstawie tekstów źródłowych obu publikacji porównałem użyte do badań surowce. W przypadku pracy D2 był to rodzimy Malen P S702, MFR~13 g/10 min, produkcji Bassel Orlen Polyolefins, zaś w przypadku artykułu D4 – słowacki Tatren HG 1007, MFR~10 g/10 min, produkcji Słownaft. Moim zdaniem, ta względnie niewielka różnica w wartościach indeksu płynięcia, nie tłumaczy tak dużej różnicy w wyznaczonej szybkości wzrostu krystalitów. W związku z powyższym chciałem zapytać Doktoranta o opinię w tej sprawie.

Kolejna kwestia dotyczy wykresu przedstawionego na rys. 17, str. 43 rozprawy. Autor zamieszcza w akapicie nad rysunkiem następujący komentarz: „Wzrost zawartości fazy krystalicznej, spowodowany działaniem nukleanta, przyczynił się do zwiększenia jego (tzn. domieszkowanego iPP – *przyp. rec.*) udarności. W przypadku pozostałych właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie czy moduł Younga (Tabela 4) różnice były także istotne.” W tym miejscu muszę przyznać, że po analizie danych zawartych w przywołanej tabeli, w swej istocie pozytywny wydzźwięk komentarza Doktoranta można, a nawet wręcz wypadałoby, zupełnie odmienić. Zaryzykowałbym dość radykalne stwierdzenie, że za wyjątkiem udarności układu P2, czyli iPP z dodatkiem  $0,5\%_{\text{wag.}} \text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$  modyfikowanego lantanem, wszystkie pozostałe warianty tegoż addytywu powodują bardzo wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych. W przypadku układu P2 moduł Younga obniża się aż o niespełna 30%, wytrzymałość na zerwanie o blisko 23% względem układu P0 pozbawionego addytywów. Moim zdaniem, pojawia się tu problem godny głębszej refleksji zwłaszcza, że próbki do badań w diskutowanym przypadku były otrzymywane przez

prasowanie przetłoczone, a więc w procesie znacznie bardziej odzwierciedlającym technologiczny proces przetwórczy niż modelowe rozważania krystalizacji izotermicznej iPP prowadzone w warunkach laboratoryjnych. Ciekaw jestem opinii Doktoranta dotyczącej podniesionej kwestii.

W ostatniej części rozprawy, odnoszącej się do badań opisanych w publikacjach D5 oraz D6, Autor prowadząc wielowątkową dyskusję prezentowanych wyników, stara się odpowiedzieć na zasadnicze, postawione przez siebie pytanie: czy wnioski dotyczące wpływu ścinania na krystalizację domieszkowanego iPP, sprawdzają się w przypadku zastosowania odmiennego rodzaju addytywów niż układy tlenkowe dyskutowane wyżej.

Doktorant rozważa układy polimerowe skomponowane z iPP, wosku polietylenowego (PE) w postaci nieutlenionej, jak również tegoż wosku utlenianego w ciągu odpowiednio: 8 i 16 godzin, docelowo mających pełnić rolę kompatybilizatora oraz dodatku lignocelulozowego w postaci rozdrobnionej słomy rzepakowej.

Odnosnie polipropylenu domieszkowanego materiałem lignocelulozowym, mgr Bednarek wykazuje analogiczną do przedstawionej w przypadku addytywów tlenkowych prawidłowość: niekorzystny wpływ naprężeń o niewielkiej intensywności na przebieg nukleacji oraz krystalizacji iPP. Dodatkowo zauważa, że obecność wosku PE, w charakterze substancji uzgadniającej, może negatywnie wpływać zarówno na procesy zarodkowania, jak i wzrostu struktur krystalicznych. Fakt ten tłumaczy ograniczoną mieszalnością wosku oraz matrycy, co przy niewielkich szybkościach ścinania powoduje separację faz i ogranicza mobilność makrocząsteczek iPP.

Autor rozważa również zagadnienie wpływu domieszkowania iPP woskami polietylenowymi oraz materiałem lignocelulozowym na morfologię powstających struktur krystalicznych. Przekonująco wyjaśnia zjawisko powstawania, przy określonej wartości szybkości ścinania, rzędowych zarodków krystalizacji, formowanie liniowych układów sferolitów oraz krystalitów fibrylarnych w badanych układach, w analogii do oddziaływania dyskutowanych już wcześniej hybrydowych materiałów tlenkowych.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań Doktorant słusznie zauważa, że w polipropylenie modyfikowanym materiałem lignocelulozowym dodawanym w ilości aż 30%<sub>wag.</sub>, a zatem w układzie stanowiącym kompozyt WPC obserwowane zależności są zgoła inne i można w tym przypadku z całą mocą wnioskować o występowaniu tzw. efektu intensyfikacji ścinania. W tego typu układach przepływ odpowiednio dużej ilości materiału lignocelulozowego przyczynia się nie tylko do zmiany stopnia krystaliczności matrycy polipropylenowej, lecz także wpływa na powstawanie odmiany pseudoheksagonalnej  $\beta$ -iPP. Efektywność tworzenia się tej formy zależy ściśle od wskaźnika MFR i znajduje potwierdzenie w licznych doniesieniach literaturowych.

Część doświadczalną zamyka podsumowanie, w którym Doktorant przywołuje ponownie, wybrane przez siebie i jednocześnie uznane za najistotniejsze, omówione wcześniej szerzej w trakcie prowadzonej dyskusji, wyniki badań zamieszczone w cyklu publikacji objętych rozprawą doktorską.

## Uwagi ogólne

1. Recenzent przyjął stanowisko, w myśl którego monotematyczny pakiet artykułów, stanowiący (w rozumieniu ustawy) właściwe osiągnięcie naukowe przedstawione w procedurze ubiegania się o stopień doktora, przeszedł już pełną procedurę recenzyjną nadzorowaną przez redakcje poszczególnych czasopism i dlatego w swojej opinii nie podejmuje ponownej recenzji merytorycznej opublikowanych materiałów.
2. Język rozprawy jest poprawny i komunikatywny, choć Autor nie ustrzegł się też pewnej ilości drobnych błędów i zaniedbań edytorskich, których – ze zrozumiałych względów – postanowiłem tutaj enumeratywnie nie wymieniać. Stosowne zestawienie zostanie przekazane Doktorantowi w postaci oddzielnego dokumentu.
3. Pewne zastrzeżenia budzi brak czytelności niektórych rysunków zamieszczonych w tekście rozprawy. Dotyczy to zarówno zdjęć mikroskopowych (np. str. 31, rys. 9), jak również wykresów (np. str. 35, rys. 12). W przypadku rysunków przedstawiających na jednym wykresie kilka zależności (przebiegów) wystarczyło wprowadzić konwencję znaczników wielobarwnych (np. str. 41, rys. 15; str. 49, rys. 20).

## Ocena pracy

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca doktorska jest na dobrym poziomie i oceniam ją wysoko. Wskazane wyżej uwagi i sugestie mają charakter raczej drugoplanowy i w sposób wydatny nie obniżają wartości merytorycznej pracy. Zaprezentowane w rozprawie wnioski są spójne i logiczne. Doktorant w sposób konsekwentny zrealizował zaplanowane zadania badawcze. W tym kontekście, godnym podkreślenia wydaje się poziom opanowania przez Niego warsztatu eksperymentalnych badań procesów krystalizacji przy zastosowaniu metody *in situ*. W świetle literatury przedmiotu z obszaru krystalizacji iPP w warunkach dynamicznych, poczynione przez Doktoranta ustalenia dotyczące mechanizmów oddziaływania nowatorskich nukleantów w postaci amorficznych, hybrydowych układów tlenkowych postaci  $\text{MeO}\cdot\text{SiO}_2$  oraz addytywów lignocelulozowych, stanowi niewątpliwie novum zarówno w sensie naukowym, jak również w aspekcie szeroko rozumianej praktyki inżynierskiej – pod kątem potencjalnej przydatności dla projektowania i realizacji technologii przetwórczych materiałów polimerowych nowej generacji. Sądzę, że zdobyte doświadczenie badawcze może stanowić źródło inspiracji do dalszej aktywności naukowej i publikacyjnej Autora. Z aktywnością tą mogłem zaznajomić się ogólnie na podstawie *Wykazu pozostałego dorobku naukowego*, zamieszczonego na końcu rozprawy. Dorobek ten, zwłaszcza odnoszący się do jego warstwy użytkowej (zgłoszenia patentowe i zadania badawcze realizowane dla przemysłu), w kontekście krótkich ram czasowych jego gromadzenia, oceniam jako bogaty i wartościowy.

## Wniosek końcowy

W końcowej konkluzji pragnę stwierdzić, że przedstawiona mi do recenzji dysertacja doktorska Pana mgr inż. Wojciecha Huberta Bednarka pt. „*Wpływ sił ścinających na*

*krystalizację domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu*” spełnia aktualne wymogi ustawowe określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018 poz. 1668, tekst ujednolicony Dz. U. 2021 poz. 478), stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazując ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie naukowej przypisanej do Rady prowadzącej przewód doktorski, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W związku z powyższym, wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę, przede wszystkim, wysoki poziom publikacji zaliczonych przez Autora do spójnego tematycznie cyklu stanowiącego podstawę recenzowanego opracowania, jak również wspomnianą już wyżej, godną docenienia bieżącą aktywność naukową i organizacyjną Doktoranta, wnoszę o wyróżnienie pracy.



ATH