



Bydgoszcz, 21. 03.2023 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Wojciecha Huberta Bednarka**  
zatytułowanej

**„Wpływ sił ścinających na krystalizację domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu”**

Podstawą do wykonania recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej z dnia 20 grudnia 2022 r. i wynikające stąd Pismo Pani Dziekan tego Wydziału prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek z dnia 20 grudnia 2022 r. Praca doktorska została zrealizowana w Zakładzie Polimerów Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Dominika Paukszty.

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską „Wpływ sił ścinających na krystalizację domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu” stanowi monotematyczny cykl sześciu publikacji współautorskich mgr. inż. Wojciecha Huberta Bednarka.

Publikacje z cyklu składającego się na tę rozprawę zostały opublikowane w latach 2018-2022 w czasopismach zamieszczonych na liście Journal Citation Reports, o sumarycznym IF = 20,126 wyliczonym w oparciu o rok wydania publikacji oraz punktacji w granicach od 70 do 140 pkt. (zgodnie z listą MEiN z dnia 9 lutego 2021 r.). Cztery z pięciu czasopism, w których opublikowano artykuły są przypisane według ww. listy do dyscypliny nauki chemiczne. W czterech publikacjach mgr inż. Wojciech Bednarek jest pierwszym autorem, a w jednej jednocześnie autorem korespondencyjnym. Wkład pracy Doktoranta potwierdzony oświadczeniami współautorów wynosi w dwóch publikacjach 60 i 70% i w kolejnych trzech ponad 40%, co wskazuje na główny/ważny wkład Doktoranta, który polegał na przeprowadzeniu studiów literaturowych z zakresu przedmiotu, współtworzeniu hipotez badawczych, realizacji i/lub nadzorze nad częścią prac badawczych, udziale w interpretacji wyników i przygotowaniu tekstu artykułów.

Na podkreślenie zasługuje całkowity dorobek Pana mgr. inż. Wojciecha Bednarka obejmujący łącznie 9 artykułów, w tym 3 artykuły nie włączone do cyklu publikacji, z których 2 opublikowano w czasopismach polskich. Ponadto, w wykazie pozostałego dorobku naukowego Doktorant wykazał 4 publikacje wysłane do wysokopunktowanych czasopism naukowych, aktualnie na etapie recenzji. Kandydat do stopnia doktora jest również współautorem 10 artykułów naukowych w materiałach konferencyjnych. Aktywnie uczestniczył w krajowych konferencjach naukowych prezentując 5 komunikatów ustnych i w postaci posteru. Na dorobek Doktoranta składa się również sześć rozwiązań objętych ochroną patentową oraz jeden patent udzielony. Mgr inż. Wojciech Bednarek uczestniczył aktywnie w pracach badawczo-rozwojowych na rzecz przemysłu, w tym współpracując podczas realizacji dwóch projektów finansowanych w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój.

### Znaczenie problematyki

Wzrost globalnego zużycia tworzyw polimerowych jest związany z ogromnym tempem wzrostu produkcji poliolefin, do których należy polipropylen (PP). Polimer ten jest jednym z głównych tworzyw termoplastycznych, którego światowa produkcja wyniosła w 2021 roku ponad 75 mln ton [<https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-fakty-2022/>].

Jedynym producentem polipropylenu w Polsce są zakłady Basell Orlen Polyolefins w Płocku, które produkują nominalnie ok. 480 tysięcy ton, powstaje jednak kolejna instalacja do jego produkcji o zdolności produkcyjnej ponad 430 tys. ton realizowana przez Grupę Azoty Polyolefins SA w Policach. Ze względu na korzystne właściwości polipropylen jest szeroko stosowany w wielu dziedzinach gospodarki, prognozowany jest dalszy dynamiczny wzrost popytu na ten polimer. Potencjał aplikacyjny polipropylenu zależy od cech molekularnych, głównie masy cząsteczkowej i struktury, wpływających na właściwości przetwórcze i użytkowe. Strukturę polimeru, która jest wynikiem warunków syntezy, procedury przetwarzania, sposobu modyfikacji, a także składu mieszanin i kompozytów wytworzonych z jego udziałem, można modyfikować w szerokim zakresie m.in. dodatkiem substancji pomocniczych o właściwościach nukleujących. Celem modyfikacji struktury krystalicznej polipropylenu jest otrzymanie materiału o właściwościach pożądanых dla danego zastosowania.

Pomimo, że zagadnienia dotyczące krystalizacji polipropylenu, w tym indukowanej ścinaniem oraz wpływu dodatków modyfikujących ten proces są przedmiotem wielu opublikowanych badań naukowych, proponowana w rozprawie doktorskiej tematyka badawcza jest aktualna i istotna zarówno w aspekcie poznawczym jak i użytkowym. Jednocześnie, podjęte przez Doktoranta zagadnienia badawcze są kontynuacją badań w zakresie polimorfizmu i nukleacji polipropylenu realizowanych przez Promotora pracy w zespole badawczym Pana Profesora Józefa Garbarczyka, których wyniki zostały opublikowane w wielu prestiżowych wydawnictwach. Badania zaproponowane i przeprowadzone przez pana mgr inż. Wojciecha Bednarka obejmujące problematykę naukową i technologiczną z zakresu wiodącej dyscypliny nauki chemicznej, stanowią również istotny wkład w poszerzenie wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej w nowych potencjalnych aplikacjach. Interdyscyplinarny charakter badań jest czynnikiem dodatkowo wpływającym na dużą wartość pracy.

## Ocena pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa przygotowana jest w układzie typowym dla prac doktorskich składających się ze zbioru powiązanych ze sobą tematycznie publikacji; zawiera wprowadzenie, omówienie dotychczasowego stanu wiedzy z zakresu przedmiotu rozprawy, hipotezę i cel pracy, zakres prac eksperymentalnych i metodykę badań oraz opis najważniejszych rezultatów badawczych, stanowiących podstawę do opublikowania cyklu artykułów naukowych. Studia literaturowe obejmują łącznie 84 pozycje, z których ponad 50 dotyczy ogólnie krystaliczności izotaktycznego polipropylenu i jego modyfikacji na drodze heteronukleacji. Kolejna, obszerna część analizy literatury jest poświęcona omówieniu stanu wiedzy na temat indukowanej ścinaniem krystalizacji polipropylenu niedomieszkowanego oraz domieszkowanego nukleantami, a także stosowanego jako osnowa kompozytów lub składnik mieszanin. W części tej uwypuklono rezultaty badań krystalizacji techniką *in situ*, pozwalającą na obserwację w czasie rzeczywistym powstawania struktur krystalicznych w stopie poddawanym ścinaniu. W podsumowaniu studiów literaturowych stwierdzono, że zdecydowana większość opublikowanych wyników badań *in situ* indukowanej ścinaniem nukleacji i dalszej krystalizacji dotyczy polipropylenu niedomieszkowanego. W wielu pracach podkreśla się efekt jednoczesnego działania ścinania oraz obecności substancji zarodkujących, który wpływa korzystnie na efektywność procesu nukleacji w polimerze. W dostępnej światowej literaturze brak jest doniesień dotyczących obserwacji *in situ* krystalizacji polipropylenu domieszkowanego materiałami lignocelulozowymi oraz nukleantami w postaci powszechnie stosowanych napełniaczy nieorganicznych modyfikowanych związkami lantanu, pomimo, że w literaturze opisano aktywność tej grupy związków jako nukleantów izotaktycznego polipropylenu.

Należy w tym miejscu dodać, że Doktorant jest współautorem pracy przeglądowej na temat badań metodą mikroskopową indukowanej ścinaniem krystalizacji *in situ* izotaktycznego PP, która rozpoczyna monotematyczny cykl publikacji. Analizowane studia literaturowe stanowiły inspirację do przeprowadzenia badań w ramach niniejszej rozprawy, a wnioski z nich płynące były podstawą sformułowania hipotezy i celów badawczych.

Autor rozprawy sformułował bardzo ogólną hipotezę, mówiącą, że na procesy nukleacji oraz krystalizacji izotaktycznego polipropylenu wpływają istotnie dwa czynniki tj. ścinanie oraz dodatki, co stanowi oczywiste stwierdzenie wynikające z przeglądu literatury. Zaproponowanym zasadniczym celem rozprawy jest analiza procesu krystalizacji polimeru w warunkach dynamicznych, w obecności nowatorskich hybrydowych układów tlenkowych, modyfikatorów lignocelulozowych i wosków poliolefinowych.

W kolejnej części rozprawy zatytułowanej *Zakres prac eksperymentalnych i metodyka badań* Doktorant przedstawił uzasadnienie wyboru materiałów stosowanych w badaniach, jako modyfikatory nukleacji polipropylenu tj.  $MgO \cdot SiO_2$  i  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ , napełniacz lignocelulozowy w postaci rozdrobnionej słomy rzepakowej oraz woski polietylenowe w roli kompatybilizatorów osnowy z materiałem roślinnym. W dalszej części tego rozdziału w punktach II-V przedstawił zwięźle zadania badawcze, które zrealizował w ramach przeprowadzonych prac eksperymentalnych i wymienił techniki badawcze, którymi posłużył się w ich realizacji.

Korzystne dla bardziej przejrzystego przedstawienia pracy byłoby zamieszczenie w tym rozdziale schematu kolejnych etapów badań z uwzględnieniem zróżnicowanych układów domieszkowanych polipropylenów, metod i warunków ich przetwarzania i metodyki badań. Uwaga ta dotyczy w szczególności prac badawczych nieopublikowanych w załączonych artykułach, m.in. badań reologicznych, badań krystaliczności i właściwości mechanicznych kształtek wtryskowych oraz prasowanych (str. 40-43).

W dalszej części rozprawy mgr inż. Wojciech Bednarek opisuje w sposób syntetyczny wyniki badań przedstawione w monotematycznym cyklu publikacji. Oprócz opisu najważniejszych badań opublikowanych w pracach [D1-D6] część ta zawiera omówienie niepublikowanych wyników badań reologicznych, mechanicznych oraz stopnia krystaliczności wtryskiwanych próbek polipropylenu z dodatkiem układu hybrydowego  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ . Rozprawę zamyka syntetyczne podsumowanie uwzględniające najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz z analizy bibliografii liczącej 126 pozycji.

Zakres prac opisany w publikacjach Doktoranta obejmował:

- Badania wpływu na indukowaną ścinaniem nukleację i tworzenie fazy  $\beta$  w izotaktycznym polipropylenie [D2]
- Badania wpływu modyfikowanych hybrydowych układów tlenkowych magnezu oraz cyrkonu z ditlenkiem krzemu na krystalizację izotaktycznego polipropylenu w warunkach ścinania [D3, D4]
- Ocenę wpływu utlenianego wosku polietylenowego z dodatkiem materiału lignocelulozowego na krystalizację i właściwości przetwórcze polipropylenu [D5]
- Badania morfologii kompozytów izotaktycznego izopropylenu z napełniaczem lignocelulozowym [D6].

Efektywność modyfikacji chemicznej i fizycznej układów tlenkowych oceniono metodami spektroskopowymi ATR i FTIR, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej (EDS), i szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS). Przeprowadzono również badania zwilżalności układów hybrydowych w celu oceny wpływu modyfikacji na porowatość cząstek stosowanych układów tlenkowych.

Wiodącą metodę analizy procesu krystalizacji indukowanej ścinaniem polipropylenu niemodyfikowanego i modyfikowanego środkami nukleującymi, stanowiły badania *in situ* prowadzone w warunkach dynamicznych z wykorzystaniem polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (PLM) sprzężonego z przystawką reologiczną. Rezultaty te zostały uzupełnione o wyniki analizy termicznej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz badań struktury metodą WAXS i reologicznych z użyciem reometru rotacyjnego.

Wyniki badań opisane w publikacji [D2] dotyczyły oceny zjawisk zachodzących podczas indukowanej ścinaniem krystalizacji niedomieszkowanego polipropylenu i były podstawą interpretacji oraz analizy wpływu ścinania i dodatków spełniających rolę nukleantów na przebieg tego procesu, co

przedstawiono w pracach [D3-D6]. Obserwacje mikroskopowe prowadzone metodą *in situ*, którą Autor określa jako unikatową, w różnych warunkach dynamicznych i termicznych, pozwoliły na ocenę zjawiska polimorfizmu i kinetyki krystalizacji izotaktycznego PP w następstwie nukleacji indukowanej ścinaniem.

Stwierdzono, że na krystalizację iPP wpływa temperatura ścinania przy określonej jego szybkości, oraz czasu działania naprężeń ścinających. Wydłużenie czasu ścinania wpłynęło na zmniejszenie szybkości wzrostu sferolitów. Zaobserwowano zmiany morfologii krystalizującego polipropylenu, w warunkach stacjonarnych występowały wyłącznie struktury sferolityczne, natomiast w wyniku działania ścinania o szybkości co najmniej  $4,5 \text{ s}^{-1}$  obserwowano występowanie struktur fibrylarnych o kształcie zbliżonym do włókien, przy czym temperatura decydowała o przebiegu krystalizacji wywołanej ścinaniem. Zaobserwowano ponadto, że tworzenie fazy  $\beta$  w warunkach dynamicznych indukowane ścinaniem było efektywne jedynie w temperaturze  $138^\circ\text{C}$ , co potwierdzono na podstawie analizy termogramów DSC.

W pracach [D3 i D4] przedstawiono wyniki oddziaływania hybrydowych układów tlenkowych w postaci  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$  na przebieg procesu nukleacji i krystalizacji iPP w warunkach dynamicznych. Uwzględniono przy tym wpływ warunków ścinania (szybkość i czas ścinania) na aktywność nukleacyjną materiałów tlenkowych poddanych modyfikacji chemicznej z użyciem  $\text{La}(\text{OH})_3$ , oraz modyfikacji fizycznej metodą kalcynacji.

Stwierdzono, że modyfikacja chemiczna jedynie w przypadku układu  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2/\text{La}$  wpłynęła na poprawę zdolności do zarodkowania; uzyskano istotny wzrost gęstości nukleacji oraz skrócenie czasu indukcji. Wzrost szybkości ścinania prowadził do obniżenia aktywności nukleacyjnej dodatku niemodyfikowanego i modyfikowanego chemicznie [D3].

Amorficzny, niemodyfikowany  $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$  okazał się aktywnym nukleantem fazy  $\alpha$  iPP w warunkach stacjonarnych, a kalcynacja nie wpłynęła na poprawę jego aktywności nukleacyjnej. Doktorant zaproponował wyjaśnienie tego efektu w oparciu o wyniki badań właściwości powierzchni układu. Stwierdził również, że ścinanie domieszkowanego stopu wpłynęło na obniżenie aktywności nukleacyjnej układu opartego na ditlenku cyrkonu. Szczegółowa analiza obrazów uzyskanych techniką *in situ* pozwoliła na stwierdzenie, że kinetyka krystalizacji i morfologia powstałych struktur krystalicznych zależy istotnie od stosowanej szybkości ścinania, powyżej szybkości  $3 \text{ s}^{-1}$  zaobserwowano występowanie oprócz struktur sferolitycznych również fibrylarnych [D4].

W kolejnej pracy [D5] Doktorant analizował jednoczesny wpływ napełniacza lignocelulozowego (słomy rzepakowej) i utlenionych wosków polietylenowych, które pełniły funkcję środków sprzęgających, na krystalizację iPP. Wprowadzenie wosków wpłynęło na obniżenie stopnia krystaliczności iPP w prasowanych foliach. Jednoczesny dodatek 0.5% słomy rzepakowej nie prowadził do zmiany krystaliczności, co stwierdzono na podstawie analizy rentgenogramów. Stwierdzono natomiast istotną zależność pomiędzy przemieszczaniem się cząstek napełniacza lignocelulozowego w stopie poddawany ścinaniu a kinetyką krystalizacji oraz morfologią formowanych krystalitów. Zaobserwowano również, że ścinanie z szybkością  $10 \text{ s}^{-1}$  stopu zawierającego jedynie bezpostaciowy polietylen powoduje formowanie liniowych układów sferolitów a dodatek do układu napełniacza sprzyja powstawaniu krystalitów fibrylarnych.

Wyniki badań opublikowane w pracy [D6] mają wyraźny potencjał aplikacyjny biorąc pod uwagę skład i metodę przetwórstwa badanych materiałów, które ze względu na rodzaj i stężenie napełniacza kwalifikują je do grupy kompozytów polimerowo-drzewnych. Badania rentgenograficzne struktury wtryskiwanych kompozytów na osnowie PP o różnej wartości MFR, zawierających 25% słomy rzepakowej, pozwoliły na stwierdzenie, że stopień krystaliczności zależy istotnie od warstwy wypraski oraz od charakterystyki przetwórczej stosowanego polimeru. Ponadto, w kompozytach na osnowie PP o wartości MFR  $3 \text{ g}/10 \text{ min}$  zaobserwowano występowanie fazy  $\beta$  iPP, indukowanej ścinaniem w warunkach przetwórstwa.

Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres prac badawczych zrealizowanych przez Doktoranta z wykorzystaniem zróżnicowanych technik przetwórczych oraz metod i procedur badawczych, które

pozwoili na przeprowadzenie dogłębnej analizy materiałowej tworzyw polipropylenowych, istotnej zarówno w aspekcie poznawczym, jak i aplikacyjnym. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi cenne uzupełnienie wiedzy z zakresu heterogenicznej nukleacji poszerzając możliwości wprowadzenia do praktyki nowych rozwiązań technologicznych, których podstawę mogą stanowić uzyskane przez Doktoranta wyniki badań. Należy podkreślić, że badania kompozytów polimerowych na osnowie polipropylenu z wybranymi przez Doktoranta napełniaczami lignocelulozowymi są nowatorskie, stanowiąc punkt wyjścia dla szerokiej analizy struktury nowych proekologicznych materiałów z napełniaczami naturalnymi.

Szczegółowa lektura przedstawionej do oceny rozprawy wraz ze zbiorem publikacji rodzi kilka pytań, na które prosiłabym Doktoranta o odpowiedź i komentarz.

- Proszę o interpretację określenia *w skalach mikroskopowej oraz makroskopowej*, które pojawiło się w trzecim celu naukowym pracy przedstawionym na str. 19. tj. *Ocena wpływu działania ścinania jako efektu przetwórczego na krystalizację domieszkowanego polipropylenu w skalach mikroskopowej oraz makroskopowej*.
- str. 17 *Przeprowadzono wiele analiz dotyczących wpływu działania ścinania na krystalizację izotaktycznego polipropylenu, a wnioski dotyczą zarówno mechanizmów procesów nukleacji, jak i rozkładu fazy krystalicznej i jej morfologii*. Proszę o wyjaśnienie określenia rozkład fazy krystalicznej.
- str. 25 *„Segmenty łańcuchów polimerowych ulegają wówczas znacznie bardziej efektywnie quasi paralelizacji, czyli ułożeniu w preferowanym kierunku zgodnym z wektorem ścinania”* – czy nie można użyć określenia ulegają orientacji?
- str. 29 Czy mogłabym prosić o wyjaśnienie wniosku, że *„...ścinanie sprzyja formowaniu krystalitów  $\beta$  przy znacznym stopniu przechłodzenia stopu, gdzie lepkość polimeru jest mniejsza, a zatem większe są opory przepływu”*.
- Jakie jest uzasadnienie doboru napełniacza lignocelulozowego jako nukleanta, choć z literatury wynika, że napełniacze tego typu *„...nie są jednak zazwyczaj aktywnymi nukleantami wobec iPP”* (str. 9)?
- W metodyce przedstawionej w publikacji [D5] opisano, że skład mieszanin PP z woskiem i napełniaczem lignocelulozowym został ustalony w oparciu o wyniki badań wstępnych. Bardzo proszę o wyjaśnienie proporcji dodatków tj. 0.5 % udziału napełniacza i 3% udziału wosku jako kompatybilizatora.
- str. 45 *„Wykazano, iż wyżej opisane zmiany wpłynęły na zawartość fazy krystalicznej w materiałach, zarówno krystalizujących w warunkach stacjonarnych (tabela 6), jak i w dynamicznych (Rysunek 18)”*. Na rys. 18 przedstawiono szybkość wzrostu sferolitów w funkcji szybkości ścinania, brakuje danych dotyczących zawartości fazy krystalicznej w próbkach krystalizowanych w warunkach dynamicznych. Ponadto, wartości stopnia krystaliczności zestawione w tabeli dotyczą w tym przypadku próbek po prasowaniu, jak wynika z metodyki w artykule [D5]. Do jakich zatem próbek odnosi się stosowane w rozprawie określenie warunki stacjonarne? Czy jest stosowane zarówno dla próbek krystalizowanych na stoliku Linkama w warunkach izotermicznych bez ścinania jak i prasowanych na prasie hydraulicznej?
- str. 48 *„Jak można zauważyć na rysunku 20, analizowane materiały polipropylenowe cechowały się znaczną stabilnością przetwórczą, o czym świadczy zbliżona wartość  $X_c$  wyznaczona dla danego materiału, niezależnie od warstwy wyrobu (skóry czy rdzenia)”* Czy mogłabym prosić o zdefiniowanie pojęcia stabilność przetwórcza i wyjaśnienie, w jaki sposób jest ona związana ze stopniem krystaliczności?

Z obowiązku recenzenta chciałabym podzielić się kilkoma komentarzami, które dotyczą pewnych kwestii dyskusyjnych.

- Doktorant używa wielokrotnie określenia *krystalizacja w warunkach stacjonarnych i dynamicznych*. Jeśli warunki dynamiczne są związane z działaniem ścinania podczas badań *in situ*, to celowe byłoby zamieszczenie w Tabeli 1 na str. 24 również wartości szybkości ścinania  $0 \text{ s}^{-1}$ , która definiowałaby warunki stacjonarne. Jednakże w kilku przypadkach (jak na str. 46) określenie to odnosi się do próbek prasowanych. Korzystne byłoby zatem w rozdziale 7 jednoznaczne zdefiniowanie tego pojęcia, co ułatwiłoby śledzenie tekstu rozprawy bez każdorazowego poszukiwania w publikacjach, jakiego rodzaju próbek dotyczą badania.

- str. 40 *"Ponadto, chcąc lepiej ocenić wpływ działania naprężeń podczas wypełniania gniazda formy wtryskowej, granulaty polipropylenu niedomieszkowanego, jak i z dodatkiem addytywów, poddano prasowaniu tłocznemu"*

Ustalenie takiej korelacji jest bardzo trudne, wymagałoby bowiem przeprowadzenia szerokich badań reologicznych. Ponadto, warunki ścinania podczas prasowania i wtryskiwania różnią się bardzo istotnie, szybkość ścinania podczas prasowania ( $10^1 - 10^2 \text{ s}^{-1}$ ) jest o kilka rzędów mniejsza w porównaniu do szybkości ścinania podczas wtryskiwania ( $10^4 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) [T. Osswald, N. Rudolph *Polymer Rheology, Fundamentals and Applications*. Carl Hanser Verlag Munich 2015].

- str. 40 Autor wnioskuje, że w przypadku próbek wtryskiwanych, największe wartości stopnia krystaliczności odnotowano także w przypadku układu P2, nie zamieścił jednak wyników badań stopnia krystaliczności wtryskiwanych próbek PP z układami hybrydowymi  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Przedstawił jedynie rentgenogramy prasowanych próbek takich materiałów na rys. 16 (nie jak podano w tekście na rys. 19).

- O efektywności działania wosku jako kompatybilizatora Doktorant wnioskuje jedynie na podstawie przebiegu plastogramów [D5], celowe byłoby pokazanie obrazów SEM i/lub wyników badań mechanicznych. W omówieniu przebiegu plastogramów Autor wnioskuje o obniżeniu lepkości na podstawie mniejszej wartości maksymalnego momentu obrotowego. Wartość maksymalna występuje po ok. 20 sekundach, po tym czasie materiał nie jest uplastyczniony, więc trudno mówić o lepkości. Wskazana byłaby analiza wartości momentu obrotowego w stanie równowagi i wnioskowanie o zmianie lepkości na jej podstawie.

- str. 43 *„Wzrost zawartości fazy krystalicznej, spowodowany działaniem nukleanta, przyczynił się do zwiększenia jego udarności. W przypadku pozostałych właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie czy moduł Younga (Tabela 4) różnice były także istotne. Wzrost stopnia krystaliczności spowodował zmniejszenie zdolności materiału do ulegania plastycznym odkształceniom i przyczynił się do zwiększenia sztywności<sup>105-109</sup>”*.

Wartości udarności przedstawione na rys. 17 mieszczą się w zakresie od 3 do  $3.5 \text{ kJ/m}^2$ , więc wpływ stopnia krystaliczności na tę właściwość jest nieznaczny. Trudno jest się odnieść do wniosku dotyczącego pozostałych właściwości mechanicznych, gdyż wartości modułu Younga zestawione w tabeli 4 odbiegają istotnie od charakterystycznych dla iPP i są identyczne jak wartości wydłużenia przy zerwaniu.

Podczas lektury rozprawy napotkałam drobne uchybienia edytorskie i językowe, które nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę pracy.

- str. 6 *„Szczególny akcent został położony na zbadanie wpływu działania sił zewnętrznych naprężenie jest odniesione do powierzchni, na która działa obciążenie na tworzenie struktur uporządkowanych w polipropylenie domieszkowanym nowego rodzaju addytywami, takimi jak: hybrydowe układy tlenkowe zawierające ditlenek krzemu oraz kompatybilizowane addytywy lignocelulozowe”*

- str. 10 *„Przepływ stopu polimeru poprzez kanał maszyny i narzędzi przetwórczej”*

- str. 15 *„Formowanie struktur fibrylarnych w nanokompozycie miało miejsce przy działaniu ścinania o szybkości powyżej określonej wartości progowej.”*

- str. 22 *„Przeprowadzone studia literaturowe, opublikowane w postaci artykułu przeglądowego [D1], a także scharakteryzowane pokrótce w podrozdziale 5.3.2. oraz w rozdziale 6. niniejszej rozprawy”*- powinno być: w podrozdziale 4.3.2 oraz w rozdziale 5

- str. 42 *Analizując dane przedstawione na rysunkach 15 i 16, powinno być na rysunkach 15 i 17*

- W publikacji [D2] zamiast zdjęć z obserwacji mikroskopowych jak w podpisie rysunku 5, zamieszczono wykresy, które pojawiają się ponownie jako rysunek 7. Doktorant skorygował tę usterkę zamieszczając zdjęcie w tekście rozprawy.

Warunki temperaturowe izotermicznej krystalizacji przedstawione na schematach A i B na rys. 2 są niespójne z podanymi w tekście. Doktorant skorygował również i tę usterkę w tekście rozprawy (Tabela 1 str. 24).

## Podsumowanie

Założone przez Doktoranta cele pracy zostały spełnione, tzn. w oparciu o szerokie badania metodami *ex situ* i unikatową techniką *in situ* nukleacji i krystalizacji izotaktycznego polipropylenu zachodzącej w warunkach dynamicznych dowiedziono, że oddziaływanie ścinania oraz modyfikacja dodatkami w postaci hybrydowych układów tlenkowych i materiałów lignocelulozowych mają znaczący wpływ na przebieg tych procesów.

Wartościowe wyniki zrealizowanych przez mgr. inż. Wojciecha Bednarka badań stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy z zakresu złożonych procesów heterogenicznej krystalizacji. Z aplikacyjnego punktu widzenia bardzo cenna jest potencjalna możliwość ich zastosowania w technologii wytwarzania materiałów polipropylenowych o zmodyfikowanej strukturze.

Pan mgr inż. Wojciech Bednarek wykazał się wiedzą związaną z przedmiotem rozprawy i umiejętnością poprawnego zaplanowania eksperymentu. Wykonane prace doświadczalne dowodzą biegłości w posługiwaniu się nowoczesną aparaturą badawczą i umiejętności wykorzystania uzyskanych wyników przeprowadzonych badań. Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska świadczy o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu pracy.

Uwzględniając wartości poznawcze i aplikacyjne, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr. inż. Wojciecha Huberta Bednarka „*Wpływ sił ścinających na krystalizację domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu*” spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o jej przyjęcie i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jolanta Tomaszewska