

Prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński
Politechnika Warszawska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Macieja Mikołaja Studzińskiego pt. „Struktura i właściwości kompozytów na osnowie poliolefin z nanokrzemionkami sferycznymi.”

Praca pod tytułem „Struktura i właściwości kompozytów na osnowie poliolefin z nanokrzemionkami sferycznymi” przedstawiona przez mgr Macieja Mikołaja Studzińskiego jako rozprawa doktorska wykonana pod opieką promotorską prof. Reginy Jeziórskiej ma układ tradycyjny. Tekst liczący 139 stron został podzielony na 2 części: *Część Literaturową*, zawierającą 5 rozdziałów oraz *Część Doświadczalną*, na którą składa się 6 rozdziałów. *Część Literaturowa* zakończona jest dwoma ważnymi rozdziałami – *Podsumowaniem Stanu Techniki* oraz *Celem Pracy i Tezami Badawczymi*, natomiast *Część Doświadczalną* kończą *Podsumowanie i Wnioski*. Rozprawę otwiera *Wstęp*, a zamyka spis cytowanej literatury. Tekst zawiera również zwarte *Streszczenie* podsumowujące podjęte w pracy zadania badawcze oraz wyniki osiągnięte w ich realizacji.

Wstęp. W tym rozdziale Doktorant zasygnalizował rolę kompozytów polimerowych w gospodarce współczesnego świata, a następnie przedstawił możliwości jakie stwarza modyfikacja tworzyw polimerowych przy użyciu nanonapełniaczy. O ile, druga część **Wstępu** stanowi bardzo dobre wprowadzenie do wyzwań, jakie podjął Autor w badaniach objętych przedstawioną Rozprawą doktorską, to pierwsza część tego rozdziału jest moim zdaniem zbyt ogólnikowa. Kompozyty polimerowe mają już stuletnią historię i tradycję, stosowanie do ich otrzymywania środków pomocniczych jest oczywistością. We wprowadzeniu do Rozprawy zabrakło mi natomiast przedstawienia, w jakich obszarach techniki i gospodarki mogą znaleźć wykorzystanie materiały, których właściwości fizyczne i inżynierskie zdecydował się Doktorant modyfikować i dlaczego. Kolokwialnie mówiąc, zabrakło przełożenia na praktykę. Argumentacja taka jest ważna dla czytelnika, szczególnie w czasach, kiedy deprecjonuje się propagandowo rolę tzw. plastików, próbując je zastąpić mniej lub bardziej nieudolnie materiałami gorszego sortu dla spełnienia nierealnego w praktyce i bynajmniej nie sprzyjającego stanowi środowiska naturalnego wymogu biodegradowalności.

Część Literaturowa. *Część Literaturowa* stanowi obszerny i przejrzysty przegląd literatury związanej z podjętymi przez mgr M. M. Studzińskiego kierunkami badań i będącymi ich obiektem materiałami. Przegląd literatury jest aktualizowany do roku 2017, co wynika ze znanego mi długiego cyklu pisania przez Autora Rozprawy. Trzeba jednak podkreślić, że znacząca część spośród 166 cytowań pochodzi z lat 2014-2017, co pozwala zweryfikować przedstawiony przegląd jako aktualny.

Redakcja *Części Literaturowej* jest przejrzysta, Autor w kolejnych podrozdziałach przedstawia w syntetycznym ujęciu współczesną wiedzę na temat nanonapełniaczy i otrzymywanych przy ich wykorzystaniu nanokompozytów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem nanokompozytów poliolefinowych. Należy podkreślić, że w tej części można znaleźć nieobecne we Wstępie ważne dla praktyki skutki modyfikacji poliolefin. Kolejno w *Części Literaturowej* Autor przedstawia główne elementy charakterystyki fizykochemicznej nanokompozytów oraz wynikające z niej właściwości mechaniczne, termiczne, optyczne, barierowe i palność tych materiałów.

Część Literaturowa zakończona jest cennym dla czytelnika *Podsumowaniem Stanu Techniki* stanowiącym bardzo dobry przewodnik po obszarze zagadnień związanych z tematyką badawczą Rozprawy.

Cel Pracy i Tezy Badawcze. W tym rozdziale mgr M. M. Studziński przedstawił cele jakie wytyczył podjętemu w ramach Rozprawy programowi badań.

Celem głównym było otrzymanie nanokompozytów na osnowie polietylenu małej gęstości i izotaktycznego polipropylenu ze sferyczną nanokrzemionką jako napełniaczem, niemodyfikowaną i modyfikowaną grupami aminowymi oraz kopolimerem etylen-n-okten szczepionym metakrylanem glicydyłu jako kompatybilizatorem. O doborze osnów dla wytworzonych kompozytów decydowały: ich dostępność, właściwości fizyczne, a także potencjał aplikacyjny wytwarzanych z nich kompozytów jako folii i innych materiałów opakowaniowych, w tym opakowań żywności.

Celem poznawczym Rozprawy (określonym przez Doktoranta jako *Cel naukowy*) było określenie wpływu zawartości i wielkości cząstek sferycznego nanonapełniacza oraz obecności na jego powierzchni aminowych grup funkcyjnych na oddziaływania międzyfazowe, mikrostrukturę oraz wynikające z nich właściwości fizyczne i użytkowe nanokompozytów.

Doktorant postawił trzy główne tezy badawcze:

1. Niewielki dodatek ($\leq 6\%$ mas) nanokrzemionki sferycznej do polietylenu małej gęstości i izotaktycznego polipropylenu poprawi ich właściwości użytkowe.

2. Struktura i właściwości otrzymanych nanokompozytów poliolefinowych będą zależne od zawartości i rozmiarów wprowadzonego nanonapełniacza krzemionkowego, obecności na jego powierzchni aminowych grup funkcyjnych, a także obecności i ilości wprowadzonego kompatybilizatora.
3. Wprowadzenie funkcjonalizowanych cząsteczek kompatybilizatora będzie sprzyjało oddziaływaniom chemicznym (wiązania) i fizycznym pomiędzy tymi cząsteczkami, łańcuchami osnowy polimerowej i cząstkami nanonapełniacza, co będzie skutkowało poprawą dyspersji tych ostatnich prowadząc do poprawy nanokompozytów.

Część doświadczalna

Mgr M.M. Studziński otrzymał nanokompozyty polietylenu małej gęstości i izotaktycznego polipropylenu, modyfikując stopniowo syntetyzowane układy kompozytowe przez zastąpienie czystej postaci krzemionki jej formą funkcjonalizowaną przez wprowadzenie powierzchniowych grup aminowych oraz wprowadzając kompatybilizator – szczepiony metakrylanem glicydyłu kopolimer etylen-n-okten. Doktorant określił wpływ ilości i wielkości (60 lub 100 nm) cząstek nankrzemionkowego napełniacza, obecności grup aminowych na jego powierzchni, wpływ ilości wprowadzonego kompatybilizatora, wreszcie stosowanych osnów polimerowych na strukturę i właściwości otrzymywanych z nich metodą wytłaczania dwuślimakowego kompozytów.

W swoich badaniach Autor korzystał z metod opracowanych w Instytucie Chemii Przemysłowej: kompatybilizator elastomerowy (kopolimer etylen-n-okten szczepiony metakrylanem glicydyłu, zawierający 0,9% mas zaszczepionego metakrylanu glicydyłu) otrzymał według patentu PL 211107 (2012 r.) opracowanego pod kierunkiem prof. R. Jeziórskiej, którego jest współautorem; niemodyfikowaną i modyfikowaną krzemionkę wytwarzał w procesie zol-żel w skali wielkolaboratoryjnej w d ł g. sposobu opisanego w patencie PL 198188 (2004 r.) powstałego w zespole prof. M. Zieleckiej.

Do oceny struktury oraz właściwości fizykochemicznych i termicznych otrzymywanych kompozytów poliolefinowych o różnym poziomie modyfikacji Doktorant wykorzystał szereg fizycznych metod charakterystyki materiałów: FTIR, SEM, TEM, DSC oraz TGA. Charakterystykę właściwości mechanicznych oparł Autor na ocenie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i zginaniu oraz termicznej analizie dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA). Zgodnie z obowiązującymi normami wykonał oznaczenia wydłużenia względnego przy zerwaniu, wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości przy rozciąganiu, wytrzymałości na zginanie, modułu sprężystości przy zginaniu

oraz udarności z karbem wg Charpy'ego. Określił także masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR).

Otrzymane w ramach realizacji Rozprawy układy kompozytowe należy uznać za bardzo dobrze scharakteryzowane. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na to, że w zakresie pomiarów właściwości mechanicznych Autor posiada bardzo wysokie kompetencje i wielkie doświadczenie, bowiem od wielu lat prowadzi te oznaczenia w ramach obsługi jednostek IChP i zleceniodawców zewnętrznych, zyskując opinię wyjątkowo wiarygodnego wykonawcy i konsultanta.

Opis metodyki badawczej zawarty w tej części Rozprawy jest przejrzysty i dowodzi rzetelności Wykonawcy i wiarygodności otrzymanych wyników. Interpretacja dokonanych obserwacji i krytyczna analiza otrzymanych wyników są logiczne i przekonujące. Doktorant umiejętnie odnosi wyniki swoich badań do obserwacji i wniosków innych autorów. Mogę stwierdzić, że swobodnie i z doświadczeniem porusza się w obszarze zagadnień związanych z fizykochemiczną i mechaniczną charakterystyką materiałów, jakimi są kompozyty poliolefin o zmiennej złożoności. Właściwie jedynie w przypadku interpretacji wyników pomiarów metodą FTIR zalecałbym Autorowi trochę więcej dystansu. Uwagę tę zresztą wielokrotnie kierowałem w recenzjach do autorów publikacji i dysertacji. Otóż, w przypadku układów o dużej jednak i zmiennej niejednorodności, przesunięcia pasm absorpcyjnych i.r. rzeczywiście dowodzą oddziaływań jakim ulegają przypisywane im grupy funkcyjne, natomiast jednoznaczne definiowanie tych oddziaływań (wskazywanie wywołujących je innych składników układu) warto poprzedzić słowem **prawdopodobnie**, nawet jeśli do podobnych wniosków doszedł jeden czy dwóch autorów innych publikacji.

Za najbardziej istotne uważam następujące stwierdzenia i obserwacje Doktoranta:

- wykazanie wpływu zawartości i wielkości cząstek nanonapełniacza krzemionkowego oraz funkcjonalizacji jego powierzchni na strukturę i właściwości fizykochemiczne i użytkowe modyfikowanych nim poliolefin, a w szczególności udokumentowanie metodami SEM i TEM, że nanokrzemionka zawierająca powierzchniowe grupy aminowe charakteryzuje się wyższym stopniem dyspersji w osnowie polimerowej niż niemodyfikowana;
- wykazanie pozytywnego wpływu kompatybilizatora na ograniczenie aglomeracji napełniacza. (udokumentowanego także metodami SEM i TEM);

- udowodnienie przy wykorzystaniu spektroskopii FTIR, że wprowadzenie kompatybilizatora posiadającego grupy funkcyjne sprzyja powstawaniu oddziaływań chemicznych (wiązania) i/lub fizycznych pomiędzy cząstkami nanonapełniacza krzemionkowego, cząsteczkami kompatybilizatora i łańcuchami osnowy polimerowej, co ułatwia dyspersję napełniacza, powodując poprawę właściwości mechanicznych modyfikowanego polietylenu o małej gęstości i izotaktycznego polipropylenu;
- wykazanie synergicznego wpływu kompatybilizatora, nanonapełniacza i osnowy polimerowej na właściwości syntetyzowanych kompozytów;
- potwierdzenie nukleującego i wzmacniającego wpływu nanonapełniacza metodami DSC i DMTA oraz, co moim zdaniem niezwykle istotne, że właściwości kompozytów będących obiektem badań objętych recenzowaną Rozprawą, można projektować w zależności od ich przewidywanego zastosowania.

Dorobek naukowy Doktoranta

Wyniki pracy doktorskiej mgr M. M. Studzińskiego są chronione patentem PL 212501 (2012 r.) *Kompozyty polietylenu i polipropylenu z nanonapełniaczem proszkowym*.

Łącznie dorobek badawczy mgr M. M. Studzińskiego obejmuje współautorstwo 8 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej, 2 rozdziałów w monografiach i 6 publikacjach w recenzowanych materiałach konferencyjnych. Doktorant jest także współtwórcą 4 patentów. Wyniki swoich prac prezentował także w wystąpieniach i na posterach na ponad 20 konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Istotnym elementem kariery zawodowej mgr M. M. Studzińskiego jest również jego zaangażowanie w „organizację nauki”. Doktorant przez 12 lat pełnił i pełni funkcję sekretarza Rady Naukowej Instytutu Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego (obecnie Rady Instytutu), w której wypełnianiu wykazywał się dużą odpowiedzialnością, rzetelnością i sprawnością. Mgr M. M. Studziński działa również w Polskim Komitecie normalizacyjnym PKN (Tworzywa sztuczne).

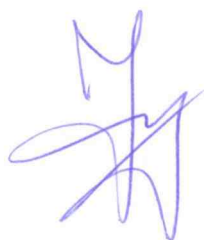
Podsumowując przedstawioną ocenę mogę stwierdzić, że mgr M. M. Studziński przedstawił Rozprawę doktorską „Struktura i właściwości kompozytów na osnowie poliolefin z nanokrzemionkami sferycznymi”. Doktorant sformułował ważne dla poznania i praktyki cele i tezy badawcze, które zrealizował z powodzeniem i przedstawił w postaci zwartej dobrze napisanej i zredagowanej rozprawy. Obserwacje i wnioski sformułował logicznie i jasno.

Osiągnięte przez Autora wyniki niosą istotny potencjał praktyczny np. w dziedzinie materiałów opakowaniowych, chociaż wymagać to będzie dalszych analiz (*life cycle assessment*, a przede wszystkim recyklowalność).

Doktorant jest dojrzałym, kreatywnym badaczem o znaczących kompetencjach i doświadczeniu, konsekwentnie realizującym postawione mu (sobie) zadania.

Nie mam wątpliwości, że recenzowana Rozprawa spełnia wszystkie wymogi Ustawy o Stopniach i tytule Naukowym z 14 marca 2003 r., a jej autor mgr Maciej Mikołaj Studziński zasługuje na nadanie mu stopnia doktora nauk technicznych.

Wobec powyższego zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o podjęcie dalszych kroków w postępowaniu o nadanie mgr M. M. Studzińskiemu stopnia doktora.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and lines, positioned centrally on the page.