

Ocena pracy doktorskiej Pana **mgr Macieja Studzińskiego**

pt.: „**Struktura i właściwości nanokompozytów na osnowie poliolefin z nanokrzemionkami sferycznymi**”

przedstawionej do obrony na Wydziale Chemicznym  
Politechniki Wrocławskiej

Promotor: dr hab. inż. Regina Jeziórska, prof. IChP

Przedstawiona do recenzji praca obejmuje 145 stron maszynopisu, w tym 62 rysunki i 29 tabel.

W pracy cytowano 166 pozycji literaturowych.

Ocenę merytoryczną i naukową pracy pragnę przedstawić w następujących punktach.

1. Aktualność tematu
2. Elementy nowości w pracy
3. Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych
4. Uwagi dyskusyjne
5. Wnioski końcowe

**Aktualność tematu pracy**

Trwające od zaledwie kilku dekad zainteresowanie polimerowymi materiałami nanokompozytowymi wynika przede wszystkim stąd, że wiele z zastosowanych nanonapełniaczy w sposób znaczący poprawia właściwości użytkowe polimerów stosowanych

jako matryca (osnowa), i to przy udziałach do zaledwie 5% wag. Dobór rodzaju nanonapełniacza do konkretnego materiału polimerowego oraz wybór metody wytwarzania nanokompozytów stanowi sedno prac naukowych i aplikacyjnych dotyczących nanokompozytów polimerowych. Polimery olefinowe stosowane jako matryce (osnowy) polimerowe, zwłaszcza szeroko stosowany polietylen lub polipropylen, są materiałami o dobrych właściwościach mechanicznych, elektroizolacyjnych lub barierowych przeznaczonych do różnych zastosowań. Wprowadzenie niewielkich ilości (ok. 5% wag.) nanonapełniaczy znacząco poprawia ich właściwości, choć finalnie zależą one również od rodzaju nanonapełniacza definiowanego poprzez współczynnik kształtu. Wśród nanonapełniaczy szczególne znaczenie odgrywają krzemionki otrzymywane różnymi metodami, które dzięki dużej powierzchni właściwej zapewniają wysokie oddziaływanie z osnową polimeru. Opracowanie nanokompozytów, w których sferyczny nanonapełniacz i odpowiedni kompatybilizator zostanie wprowadzony do osnowy polimerów olefinowych, oraz zbadanie ich mikrostruktury, oddziaływań międzyfazowych oraz właściwości materiałów, było celem podjętej pracy. Aktualność tematyki pracy, ze względu na szerokie zastosowanie nanokompozytów z wypełniaczem w postaci sferycznych krzemionek, jest bezdyskusyjna.

### **Elementy nowości w pracy**

W literaturze można znaleźć przykłady różnych metod otrzymywania nanokrzemionki stosując metodę płomieniową lub zol-żel. Zwłaszcza ta ostatnia, opracowana w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie, pozwala na otrzymywanie nanocząstek o budowie sferycznej, jednorodnej powierzchni i wąskim rozrzucie wielkości cząstek. Co ważne, możliwość modyfikacji powierzchni takiej nanokrzemionki odpowiednimi grupami funkcyjnymi stwarza szerokie możliwości wykorzystania jej jako napełniacza w nanokompozytach polimerowych, zwłaszcza poliolefinowych o wysokiej hydrofobowości.

Opracowanie nanokompozytów na podstawie polietylenu małej gęstości i izotaktycznego polipropylenu zawierających modyfikowaną nanokrzemionkę o budowie sferycznej i zawierającą grupy aminowe oraz kompatybilizatora w postaci kopolimeru etylen-n-okten szczepionego metakrylanem glicydylu stanowi nowość recenzowanej pracy.

Autor wykazał, że zastosowana w osnowie poliolefinowej modyfikowana nanokrzemionka wykazuje mniejszą zdolność do aglomeracji niż krzemionka niemodyfikowana, a wprowadzenie kompatybilizatora działa synergicznie na zmniejszenie zdolności do aglomeracji. Autor stwierdził nukleujący wpływ nanonapełniacza poprzez uzyskanie wyższego stopnia krystaliczności kompozytów, zwłaszcza dla polietylenu, gdyż stosując izotaktyczny (wysoko krystaliczny) polipropylen wykazał, że obecność nanocząstek modyfikowanej

krzemionki ograniczała wzrost krystalitów. Oryginalnym osiągnięciem przedstawionym w pracy jest również wykazanie korzystnego wpływu modyfikowanej nanokrzemionki, charakteryzującej się małymi rozmiarami, na wzrost wartości modułu zachowawczego, a tym samym na sztywność nanokompozytów. Wprowadzenie kompatybilizatora również korzystnie wpłynęło na poprawę modułu zachowawczego, ale do pewnej jego zawartości, powyżej której następowało już uelastycznienie nanokompozytu. Obecność grup aminowych na powierzchni nanokrzemionki o wielkości cząstek 60 nm powodowała również wzrost modułu Young'a kompozytów polietylenu małej gęstości. Zupełnie inną tendencję zmian właściwości mechanicznych przy quasi-statycznym rozciąganiu i zginaniu wykazały nanokompozyty na podstawie izotaktycznego polipropylenu zawierające modyfikowaną krzemionkę, gdyż wartości wytrzymałości na rozciąganie i zginanie oraz moduł Younga uległy zmniejszeniu. Autor wykazał, że wprowadzenie nanonapełniacza krzemionkowego w znacznym stopniu poprawia odporność termiczną nanokompozytów poliolefinowych, zwłaszcza z osnową polipropylenową i wytłumaczył mechanizm tego zjawiska. Szczególnie interesujące wyniki dotyczą synergicznego wpływu modyfikowanej nanokrzemionki i kompatybilizatora na wydłużenie przy zerwaniu nanokompozytów w osnowie polipropylenu, gdzie prawie 10-krotne zwiększenie wartości tego parametru Autor tłumaczy tworzeniem się „pustek” wokół cząstek napełniacza.

### **Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych**

Posługując się metodą wytłaczania z wykorzystaniem dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej z segmentowym układem uplastyczniającym, Doktorant otrzymał dwie serie nanokompozytów na osnowie z polietylenu małej gęstości (PE-LD) i izotaktycznego polipropylenu (PP), zawierające modyfikowaną i niemodyfikowaną krzemionkę oraz kompatybilizator dokonując optymalizacji parametrów procesu wytłaczania, zwłaszcza doboru temperatury procesu i szybkości obrotów ślimaka. Metody mikroskopowe, w tym skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, pozwoliły na zbadanie struktury nadcząsteczkowej wytworzonych nanokompozytów. Zastosowanie termicznej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) pozwoliło na wyznaczenie temperatur relaksacji  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  w funkcji temperatury i w zależności nie tylko od rodzaju nanokrzemionki, ale również jej zawartości. Wyznaczono temperatury przejść fazowych metodą DSC oraz odporność termiczną metodą TGA. Parametry mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie i zginanie oraz udarność wyznaczono przy zastosowaniu specjalistycznej maszyny wytrzymałościowej i młota udarowego.

Osobną grupę stanowiły badania stopnia zaszczepiania metakrylanu glicydyłu na elastomerze etylen-n-okten, które przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni. Zastosowane techniki eksperymentalne i metody badawcze zostały dobrane w sposób trafny i odzwierciedlający dojrzałość eksperymentatorską Doktoranta.

## **Uwagi dyskusyjne**

W pracy poruszono szereg zagadnień związanych z syntezą i badaniem właściwości nanokompozytów polimerowych o osnowie poliolefinowej, do której wprowadzono kompatybilizator oraz modyfikowaną i niemodyfikowaną krzemionkę wytworzoną w procesie zol-żel. Zbadane właściwości skorelowano z rodzajem i ilością napelnacza oraz rodzajem zastosowanej poliolefiny (polietylen małej gęstości i izotaktyczny polipropylen). Doktorant zajął się zbadaniem wpływu wzajemnych oddziaływań nanonapelnacza, kompatybilizatora i osnowy polimerowej na strukturę, właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych nanokompozytów. Praca zawiera olbrzymi materiał doświadczalny, dobrze i logicznie opracowany.

Dyskusja wyników i wnioski są dobrze sformułowane i w pełni odzwierciedlają bogactwo wyników zawartych w pracy. Niektóre z nich zostały zawarte w publikacjach i materiałach konferencyjnych.

Do oceny wielkości nanocząstek Doktorant zastosował spektroskopię korelacyjną fotonów. Jaka technikę wykorzystuje ta metoda?

We wzorze na stopień krystaliczności (str. 55), pojawia się  $\Delta H_k$  zaś w tekście jest  $\Delta H_0$ .

W jaki sposób Doktorant przygotował próbki do transmisyjnej mikroskopii elektronowej?

Na Rys. 46 nie podano skali obrazów SEM tylko powiększenia, co znacząco utrudnia analizę obrazów, zwłaszcza w kontekście opisywanej morfologii jako struktur sferolitycznych. Jakiej wielkości były obserwowane struktury?

Podsumowując stwierdzam, że nie wnoszę zasadniczych uwag do interpretacji wyników i sposobu przeprowadzenia badań. Przedstawione uwagi o charakterze merytorycznym i redakcyjnym nie umniejszają w sposób znaczący wartości pracy.

## **Wnioski końcowe**

Doktorant zrealizował obszerny i logiczny program badań eksperymentalnych, uzyskał interesujące wyniki badań o niepodważalnych znamionach nowości naukowej. Praca wnosi cenny wkład w poznanie struktury nadcząsteczkowej i właściwości nowych nanokompozytów poliolefinowych zawierającą nanometryczną krzemionkę otrzymywaną metodą zol-żel i zawierającą grupy aminowe na powierzchni oraz kompatybilizator w postaci szczepionego metakrylanem glicydu kopolimeru etylen-n-okten. Doktorant znacząco poszerzył wiedzę na temat wpływu wzajemnych oddziaływań nanonapełniacza, kompatybilizatora i osnowy polimerowej na strukturę, właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych nanokompozytów.

Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam iż przedłożona do recenzji praca doktorska mgr Macieja Studzińskiego spełnia warunki przewidziane ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. Dz.U. z 2003 r., nr.65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pana mgr Macieja Studzińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.



Mirosława El Fray

Szczecin, 26.03.2020 r.