

# Politechnika Wrocławska

## Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów

50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

---

Prof. dr hab. inż. Jacek Pigłowski, prof. zw.

Wrocław, 05.06.2019.

Tel. (071) 320 35 10

e-mail: [jacek.piglowski@pwr.wroc.pl](mailto:jacek.piglowski@pwr.wroc.pl)

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Wierzbickiej

pt.

### **Kopolimer blokowy styren-izopren-styren modyfikowany pochodną borową jako kompatybilizator mieszanin poliolefin z polistyrenem niskoudarowym**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Izabelli Legockiej, prof. IChP w Zakładzie Technologii i Przetwórstwa Polimerów w Instytucie Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie

Mieszaniny polimerów stanowią interesującą grupę materiałów, które często odznaczają się właściwościami nieosiągalnymi dla pojedynczych polimerów. Modyfikacja fizyczna polimerów na drodze ich mieszania stanowi też atrakcyjną ekonomicznie alternatywę do modyfikacji chemicznej, takiej jak kopolimeryzacja, szczepienie czy poszukiwania nowych monomerów dla tych procesów. Modyfikacja fizyczna polimerów jest przykładem rozwiązań, jakie wykorzystuje nowoczesna inżynieria materiałowa, której celem jest otrzymanie nowych materiałów o z góry określonych właściwościach. W przypadku mieszanin polimerów dzieje się to poprzez zmianę składu mieszaniny, dobór odpowiednich modyfikatorów zarówno wielkocząsteczkowych jak i małowcząsteczkowych, wybór parametrów przetwórstwa czy obróbki termicznej gotowych wyrobów. Dla efektywnej modyfikacji polimerów niezwykle istotne jest poznanie struktury modyfikowanych układów oraz zrozumienie zależności między strukturą i właściwościami makroskopowymi. Tej tematyce poświęcona jest praca doktorska pani mgr inż. Ewy Wierzbickiej.

Układ treści rozprawy jest tradycyjny i składa się z 6 numerowanych rozdziałów: I. Wstęp, II. Cel, Uzasadnienie i tezy pracy, III. Część literaturowa, IV. Część doświadczalna z podrozdziałem Omówienie wyników, V. Wnioski, VI. Literatura. Praca zawiera również nienumerowane rozdziały takie jak: streszczenie w języku polskim i w języku angielskim, spis najważniejszych symboli i oznaczeń stosowanych w pracy, spis treści oraz dwa załączniki, z których pierwszy zawiera zbiorcze tabele z danymi charakteryzującymi wszystkie najważniejsze cechy użytkowe opracowanych materiałów polimerowych, a w drugim zaprezentowano dorobek naukowy i osiągnięcia badawcze Doktorantki.

Taki klasyczny podział prezentowanego materiału ułatwia śledzenie wywodów Autorki i pozwala na skoncentrowanie się na zasadniczej kwestii jaką jest opis właściwości dwuskładnikowych mieszanin polimerowych polietylenu małej gęstości (LDPE) i polistyrenu (PS) oraz polistyrenu i izotaktycznego polipropylenu (PP) kompatybilizowanych z wykorzystaniem opracowanego w pracy modyfikowanego kopolimeru blokowego styren-izopren-styren (SIS). Praca zawiera w sumie prawie 200 stron (dokładnie 188) i odwołuje się do 207 pozycji literaturowych. Mam krytyczny stosunek do tak obszernych rozpraw doktorskich. Z doświadczeń Komisji Doktorskiej na Wydziale Chemicznym znam przykłady, gdzie pod pozorem różnych obowiązków lub innych okoliczności recenzenci uchylają się od zadania przygotowania recenzji kilkusetstronicowych rozpraw doktorskich. Recenzent ma za zadanie ocenę wkładu własnego doktoranta w rozwój wiedzy i nie musi czytać całej historii odkryć w dziedzinie, której dotyczy praca. Doktorantka powinna dokonać wyboru znaczących, najbardziej wartościowych i możliwie bliskich tematyce rozprawy pozycji literaturowych. Gdyby Autorka zamiast dziesiątek cytowanych publikacji dodała do wykazu kilka klasycznych monografii np.; Polymer-Polymer Miscibility (O. Olabishi, L.M. Robeson, M.T. Shaw, 1979), Polymer Interface and Adhesion (S. Wu, 1982) i Toughened plastics (C.B. Bucknall, 1977) nadałaby rozprawie bardziej przyjazną dla czytelnika objętość. Warto w tym miejscu wspomnieć, że bardzo dużo cytowanych prac pochodzi z lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku, podczas gdy w rozprawie cytowane są tylko 4 publikacje i dwa autorskie patenty Doktorantki z okresu ostatnich 10 lat.

Na str. 16 pracy w rozdziale II znajdujemy opis celu pracy oraz uzasadnienie charakteru badań i tezy rozprawy. Celem było syntezyzowanie i scharakteryzowanie kompatybilizatora na bazie kopolimeru blokowego styren-izopren-styren modyfikowanego 9-borabicyklo[3.3.1.]nonanem (9-BBN), przeprowadzanie oceny możliwości jego wykorzystania w modyfikacji dwuskładnikowych mieszanin polimerowych polietylenu małej gęstości i polistyrenu (LDPE/PS) oraz izotaktycznego polipropylenu i polistyrenu (PP/PS). U podstaw koncepcji pracy znajdują się ważne dla gospodarki problemy recyklingu materiałowego syntetycznych materiałów polimerowych. Jeśli uwzględnić fakt, że wśród wielkotonażowych materiałów polimerowych dominują dwie grupy polimerów: poliolefiny i polimery styrenowe, to wybór do badań izotaktycznego polipropylenu, polietylenu małej gęstości i polistyrenu uznać należy za jak najbardziej uzasadniony. Poważnym problemem w compoundingu tych polimerów jest brak ich wzajemnej mieszalności co ogranicza ich wykorzystanie w praktyce. Tradycyjnym rozwiązaniem jest w tym przypadku chemiczna modyfikacja poliolefin, która poprawia mieszalność z innymi polimerami, jednak w ocenie Doktorantki jest to proces kosztowny i czasochłonny. Doktorantka stawia tezę, że możliwa powinna być addycja 9-borabicyklo[3.3.1.]nonanu do podwójnego wiązania w termoplastycznym blokowym kopolimerze styren-izopren-styren, co w przypadku zastosowania go w charakterze kompatybilizatora w badanych mieszaninach przyczyni się do wzrostu ich homogeniczności i poprawy właściwości użytkowych.

W części literaturowej zamieszczono wiele informacji o elastomerowych kopolimerach styrenu (otrzymywanie, struktura i właściwości, zastosowanie), scharakteryzowano związki boroorganiczne i podano przykłady ich zastosowania w chemii polimerów. Doktorantka przedstawiła też aktualny stan wiedzy o mieszaninach polimerów, ich mieszalności lub jej braku, roli kompatybilizacji, oraz doniesienia literaturowe na temat konkretnych mieszanin LDPE/PS i PP/PS. Tę część pracy kończy podsumowanie aktualnego stanu wiedzy, z którego wynika, że Doktorantka znalazła tylko jeden artykuł opisujący właściwości mieszaniny PP/PS w której zastosowano kopolimer styren-izopren-styren jako kompatybilizator i nie znalazła żadnych wzmianek o użyciu pochodnych borowych do jego funkcjonalizacji. Ta część pracy napisana jest poprawnie i logicznie, a przykłady z

literatury są dobrze dobrane. Jak już wspomniałem rozprawa jest zbyt obszerna. Po co opisywać polimeryzację anionową lub kopolimeryzację w obecności katalizatorów metallocenowych skoro doktorantka wykorzystwała do badań handlowy kopolimer blokowy? Niekiedy opis zagadnień np. termodynamiki mieszania jest bardzo powierzchowny. Doktorantka naprzemiennie stosuje pojęcie energii swobodnej i entalpii swobodnej (str. 30 i 31). Nie ma w tej części nawet wzmianki o parametrze oddziaływań ( $\chi$ ) Flory'ego i Hugginsa. To on służy do szacowania entalpii mieszania, gdyż nikt nie mierzy „wydzielanego ciepła podczas sporządzania mieszaniny” (str.31). Na str. 37 Doktorantka opisuje „ciekawe właściwości optyczne polistyrenu” (nie wiadomo w jakim celu?). Bardziej zasadne byłoby przedstawienie informacji o podstawowych parametrach wytrzymałościowych polistyrenu lub jego mieszanin z poliolefinami, których zwiększenie jest jednym z celów pracy. Dezinformujące jest stwierdzenie, że praktyczne badania napięcia międzyfazowego nie były lub nie są prowadzone, ponieważ jest to trudne do określenia. Polecam zapoznanie się z pracami H.-W. Kammera i jego współpracowników z Uniwersytetu Technicznego w Dreźnie, w których opisano pomiary napięcia międzyfazowego w mieszaninach polimerowych z wykorzystaniem metody wiszącej kropli. Niekiedy informacje pozyskiwane z cytowanych prac są dość pobieżne. Dla przykładu Doktorantka opisuje wyniki pracy Simmons'a (str.43) i stwierdza, że wykazał on relatywnie lepszą adhezję międzyfazową w modyfikowanych mieszaninach LDPE/PS. Nie wiadomo jednak jak adhezja była mierzona? Podobnie na str. 44 Doktorantka cytując pracę Stary'ego i współpracowników pisze, cytując: „przebieg zarejestrowanej krzywej reologicznej mieszaniny PS/PE-LLD/SBS świadczy o obniżeniu napięcia międzyfazowego”. Niezależnie od tego co oznacza określenie krzywa reologiczna mieszaniny, chcę zwrócić uwagę, że autorzy dyskutują zmiany morfologii na podstawie pomiarów jednoosiowego odkształcenia podczas pełzania i oceny liczby kapilarnej zakładając stałą wartość napięcia międzyfazowego na poziomie  $5\text{mN m}^{-1}$ .

Podsumowując pierwszą część pracy, niezależnie od pewnych uwag krytycznych, niekiedy mających charakter dyskusyjny, oceniam bardzo pozytywnie. Doktorantka po analizie licznych publikacji dochodzi do prawidłowych wniosków, które formułuje następująco: 1) polimery blokowe są bardziej efektywnymi modyfikatorami mieszalności aniżeli kopolimery szczepione, 2) kopolimery diblokowe są bardziej efektywne w działaniu niż kopolimery triblokowe czy kopolimery gwiaździste. Sugeruje też, że z pośród kopolimerów SBS, SEBS i SIS ten ostatni wydaje się być najlepszym polimerem bazowym do modyfikacji pochodną borową i wytworzenia nowego rodzaju kompatybilizatora.

IV rozdział rozprawy zatytułowany Część Doświadczalna rozpoczyna ramowy plan pracy. Bardzo mi się spodobał, bo jest przedstawiony w formie przejrzystej tabeli, pozwalającej szybko zorientować się w kolejności badań, wyborze metod badawczych, na jakim etapie ograniczona zostanie liczba próbek i jakie będą kryteria oceny. Omawiany rozdział zawiera wyczerpującą charakterystykę stosowanych polimerów i odczynników chemicznych wraz z opisem reakcji addycji 9-borabicyklo[3.3.1]nonanu prowadzonej w stanie plastycznym w ugniatarce. Efekty modyfikacji elastomeru oceniano na podstawie analizy zmian w liczbie jodowej, analizy spektroskopowej FTIR oraz spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego. Do oceny właściwości mechanicznych i fizykochemicznych opracowanych kompatybilizowanych mieszanin Doktorantka wykorzystwała oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na 3-punktowe zginanie, udarność, skaningową mikroskopię elektronową SEM, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM, analizę termiczną DSC, analizę termogravimetryczną TGA, termiczną analizę dynamiczno-mechaniczną (DMTA) i pomiary reologiczne w wiskozymetrze rotacyjnym w układzie płytka-płytko.

Przeprowadzone analizy fizykochemiczne w pełni potwierdziły addycję 9-BBN do kopolimeru styren-izopren-styren. Przydatność otrzymanych funkcjonalizowanych kopolimerów SIS oznaczonych jako mod.02, mod.04, mod.06, mod.08 i mod.10 różniących się zawartością pochodnej borowej przedstawiono w kolejnych rozdziałach 5.2.1. do 5.2.9.

Zastosowanie kompatybilizatora zawierającego 8 cz.-wag pochodnej borowej w ilościach 2 %-wag. i 4 %-wag. w stosunku do mieszaniny LDPE/PS (50 cz.-wag./50 cz.-wag.) skutkuje największym wzrostem wytrzymałości na rozciąganie i wydłużeniem względnym przy zerwaniu. Podobnie wypada ocena modyfikatora w kontekście modułu sprężystości przy 3-punktowym zginaniu. Nieco inny obraz rysuje się przy ocenie zmian w udarność. Dla wszystkich modyfikatorów funkcjonalizowanych pochodną borową (niezależnie od jej zawartości w kopolimerze) zaobserwowano prawie liniowy wzrost udarność w funkcji ich zawartości w mieszaninie LDPE/PS (50/50). Taki monotoniczny spadek odporności na uderzenie jest charakterystyczny dla układów z plastyfikatorem, czyli całkowicie mieszalnych. W pracy mamy jednak do czynienia z mieszaniną heterogeniczną, niemieszalną. Jakie jest tu zdanie Doktorantki? Mam jeszcze jedno pytanie dlaczego zdecydowano się na badanie udarność bez karbu? Dla materiałów o zwiększonej udarność dokonuje się raczej pomiarów na próbkach z karbem. Jaki był rozrzut wyników? W badaniach niszczących z reguły jest on duży a w przypadku braku karbu jeszcze większy.

Ze względu na prostotę i łatwość pomiarów do badań struktury mieszanin polimerów wykorzystuje się najczęściej pomiary DSC. Tak czyni również Doktorantka. Podstawą oceny stopnia mieszalności lub potwierdzenia oddziaływań na granicy faz jest analiza temperatury zeszklenia oraz w przypadku polimerów semikrystalicznych również temperatury i entalpii topnienia. Generalnie dyskusja wyników pomiarów DSC jest poprawna, przynajmniej w zakresie oceny jakościowej mieszalności. Mam tu na myśli obniżenie temperatury topnienia polietylenu w mieszaninie LDPE/PS(50/50) w stosunku to wyjściowego polietylenu (Tab. 5, str.84), wyraźne zmiany stopnia krystaliczności fazy polietylenu w mieszaninie. Niedosyt budzi jednak pewna powierzchowność wniosków. Wracam do mojej oceny objętości rozprawy. Może lepiej byłoby ograniczyć zakres badań, a te które przeprowadzono zanalizować dogłębniej. Przykład: na początku rozdziału dotyczącego badań mikrokalorymetrycznych cytowana jest bardzo dobra publikacja S.D. Rostami [205]. Pokazano tam w jaki sposób w oparciu o sieciowy model Flory'ego i Hugginsa można opisać oddziaływania międzycząsteczkowe w polimerach wykorzystując obserwowane zjawisko obniżenia temperatury topnienia polimerów w mieszaninie (ang. melting point depression). Dlaczego nie ustalić przyczyn, dla których w mieszaninie LDPE/PS (50/50) kompatybilizowanej niemodyfikowanym kauczukiem SIS na krzywej DSC pojawia się wyraźne przegięcie (garb) po lewej stronie maksimum związanego z krystalizacją (rys. 29, str. 85, niebieska krzywa)? Podobna uwaga dotyczy analizy rys. 40 na str. 101, w którym przedstawiono wyniki DSC dla mieszanin LDPE/PS (25/75) kompatybilizowanych i niekompatybilizowanych. Przecież tu wyraźnie widać, że w temperaturze ok. 65 °C zachodzą jakieś procesy relaksacyjne lub zmiany fazowe. Czego są dowodem? Na stronie 87 Autorka pisze, że cytuję: „Porównując temperatury krystalizacji (Tc) oznaczone podczas chłodzenia próbek, można stwierdzić, że w mieszaninie PE-LD/PS zawierającej mod.08 proces krystalizacji zachodzi w niższych temperaturach w porównaniu do mieszaniny niekompatybilizowanej, czyli mod.08 zadziałał jak dodatek przyspieszający krystalizację”. Skąd taki wniosek? Jest przecież dokładnie odwrotnie, jak pokazuje rys. 29 (str. 85) najpierw polietylen krystalizował w mieszaninie dwuskładnikowej a dopiero później w mieszaninach (wszystkich) zawierających SIS i jego modyfikowaną formę borową. Praca yślałaby na wartości gdyby przeprowadzić analizę izotermicznej krystalizacji (model Avramiego).

Wydawałoby się że Doktorantka powinna sobie lepiej poradzić z analizą pomiarów DSC dla mieszanin LDPE z izotaktycznym polipropylenem ( $T_g$  polistyrenu i  $T_m$  polipropylenu nie nakładają się). Ale tu również szereg pytań pozostaje bez odpowiedzi. Trudno uznać za zadawalające wyjaśnienie, że „temperatura fazy polistyrenu w mieszaninie PP/PS z modyfikatorem mod.08 zwiększyła się o 5K, co może być spowodowane zmianą oddziaływań pomiędzy fazami”. Należałoby raczej odwołać się do argumentów w cytowanej pracy Thirthy [157], gdzie również obserwowano wzrost temperatury zeszklenia polistyrenu w mieszaninie w porównaniu do wyjściowego polistyrenu, ale tylko dla przypadków mieszanin w których występuje przewaga masowa fazy PP. W takim przypadku zrozumiałe jest tłumaczenie tego zjawiska jako wyniku działania ciśnienia ściskającego wynikającego z różnego skurczu omawianych faz. W analizowanej rozprawie mamy jednak przewagę polistyrenu. Inne pytanie dotyczące analiz DSC dla kompozycji PP/PS rodzi się z porównania przebiegu krzywych DSC dla reżimu ogrzewania i chłodzenia (rys.79 i rys.80) na str. 149. Dlaczego Doktorantka nie komentuje bardzo wyraźnych zmian w strumieniu ciepła podczas chłodzenia w zakresie temperatur 55 °C–65 °C? Co się stało z  $T_g$  dla polistyrenu, którego w mieszaninie jest aż 75 %-wag.?

Doktorantka opisuje też w pracy morfologię badanych mieszanin, wykorzystując bardzo dobre, by nie powiedzieć świetne zdjęcia z elektronowych mikroskopów skaningowego i transmisyjnego. Znaczną część pracy stanowią też pomiary dynamiczno-mechaniczne w szerokim zakresie temperatur oraz badania reologii opracowanych materiałów z wykorzystaniem reometru rotacyjnego. W wielu przypadkach wyniki uzyskane różnymi metodami dobrze korelują między sobą.

Z obowiązku recenzenta muszę też odnieść się do poprawności języka, stosowanych terminów i ocenić korektę pracy, którą zazwyczaj przeprowadza się przed jej wydrukowaniem. Uwagi i komentarze zamieszczam poniżej:

- str. 4; poliolefina/polistyren, określenie poliolefina nie jest poprawne, literatura naukowa posługuje się nazwą poliolefiny określającą polimery zawierające tylko węgiel i wodór, w których występują długie łańcuchy węglowe -C-C-C-, stanowiące podstawowy szkielet łańcuchów samych polimerów, podobnie jest w języku angielskim
- str. 4; w jednym z akapitów jest mowa o korzystnych oddziaływaniach pomiędzy polimerami związanych z obecnością kompatybilizatora, moim zdaniem można tylko mówić o korzystnym wpływie kompatybilizatora na właściwości użytkowe opracowanych materiałów, z pracy nie wynika jak zmieniają się oddziaływania molekularne, nie jest dyskutowany mechanizm wzmocnienia etc.
- str. 8; EPDM jest kopolimerem zbudowanym z monomerów: etylenu, propylenu i monomeru dienowego a nie z monomerów etylenowo-propylenowo-dienowych
- str. 8; przez  $G'$  określamy na ogół składową rzeczywistą zespolonego modułu  $G^*$ , nazywaną także modułem akumulacji energii, związek między tymi wielkościami to  $E^* = G' + iG''$  gdzie składowa urojona  $G''$  stanowi tzw. moduł stratności
- str. 21; „poza tym istotna role” zamiast istotną rolę, na tejże stronie „odpowiadająca im liczbą” zamiast odpowiadającą im liczbą
- str. 22; „aż do podobnego udziały wagowego oby składników” zamiast udziału wagowego obydwu składników
- str. 22; ciężary cząsteczkowe mają wymiar np. g/mol, dalton, co oznacza 10000?
- str.22; porównywanie sztywnych segmentów w kopolimerach blokowych do napętniaczy jest dość kontrowersyjne
- str.23 i 24; niefortunne jest podawanie tytułów naukowych przy cytowaniu prac „Profesora Rzymskiego” i „Profesor Żuchowskiej”, jeśli już to należałoby to stosować do wszystkich autorów,

wśród których nie brakuje światowych autorytetów. Ponadto norma ortograficzna nakazuje zapisywać tytuły naukowe, zawodowe oraz nazwy godności małą literą

- str. 24 „zastosowanie elastomerycznego kopolimeru jako modyfikatora udarności w matrycy polistyrenu”, nie modyfikujemy matrycy tylko polistyren, tak jak do przygotowania próbek naważamy polistyren a nie matrycę, czyli powinno być „modyfikator do polistyrenu”

str. 28; cytowany tu Ultracki to nasz rodak profesor Leszek Utracki

- str. 29; przedstawiona tu Tabela 1 nie jest wynikiem badań własnych Doktorantki, należałoby więc podać źródło jej pochodzenia. Jak mam zweryfikować informację, że PVC i SAN są bardzo dobrze mieszalne? Wiem, że tak nie jest bo zależy to od zawartości akrylonitrylu w kopolimerze (ang. miscibility window)

- str. 29; ponownie rozproszenie kauczuku wewnątrz matrycy zamiast w fazie polistyrenu, na tejże stronie (z ang. polymer blend) zamiast (ang. polymer blend)

- str. 30; autorami cytowanej pracy [84] nie jest Jurgowski B. i Jurgowska B. lecz małżeństwo Jurkowskich z Poznania

- str.19; cytowane tu prace [13] i [20] przypisywane są tu R. Mulhauptowi, chodzi zapewne o prof. Rolfa Mühlhaupta z Freiburga, w pisowni nazwisk obcego pochodzenia zawierających umlauty ä, ö, ü, stosuje się formy pisowni ae, oe i ue. Znany przypadek to nazwisko pani Danuty Hübner (zarówno *Hübner*, jak i *Huebner*).

str. 38; co to jest kopolimer nienasycony propylenu i styrenu?

str. 39; co to jest moduł akumulacji mieszaniny PP/PS? Na tejże stronie „autorzy tłumacza efekt” zamiast tłumacza

- str. 50; mówienie o stopieniu spęcznianego olejem mineralnym kopolimeru blokowego SIS nie jest uzasadnione, topią się materiały krystaliczne lub semikrystaliczne jak w przypadku polimerów, należałoby raczej mówić tu o uplastycznieniu lub homogenizacji

str. 54; jest „udarność bez karba”, powinno być „udarność bez karbu”, jaki jest rozrzut wyników pomiarowych

str. 54; jaką głowicą udarową uderzano w próbki? Czy chodzi tu o wahadło zwane młotem?

str. 55; co w kontekście opisu techniki TEM oznacza prąd włókna 90 kV, przecież kilowolt to jednostka napięcia,

str. 58; na czym polega „wrażliwość” nienasyconego wiązania?

str. 150 i inne; obniżenie temperatury  $\Delta T$  podajemy w Kelvinach

str. 155; wykres zależności tangensa kąta stratności ma numer 83 a nie 63

Rozprawę kończą wnioski, z których do najważniejszych zaliczam:

- 9-borabicyko[3.3.1.]nonan jest efektywnym czynnikiem funkcjonalizującym kopolimer blokowy styren-izopren-styren
- SIS/9-BBN wykazuje dużą przydatność w procesie mieszania termodynamicznie niemieszalnych dwuskładnikowych mieszanin LDPE/PS i PP/PS
- istnieje ścisły związek między morfologią opracowanych materiałów i ich właściwościami użytkowymi, realne są szanse na praktyczne wykorzystanie opracowanego kompatybilizatora do kompatybilizacja polimerów

W załącznikach do rozprawy znajdujemy informację o 7 publikacjach, w których Doktorantka jest współautorem, w tym w 4 publikacjach pierwszym autorem. Godnym podkreślenia jest też fakt, że Doktorantka ma swoim dorobku aż 19 patentów. To świetny parametr bibliograficzny, rzadko spotykany w postępowaniu doktorskim. Odzwierciedleniem pozycji zawodowej Doktorantki jest

10 nagród uzyskanych w latach 2010-2016, wśród których jest Złoty Medal na Międzynarodowej Wystawie Wynalazków w Genewie i srebrny Medal na targach Brussels Innova.

Reasumując uważam, że Doktorantka jest sprawną eksperymentatorką, potrafiącą prawidłowo dobrać zestaw technik badawczych, co pozwoliło jej zebrać wiele cennych danych o właściwościach kompatybilizowanych materiałów dwuskładnikowych LDPE/PS i PP/PS. Praca wskazuje na nowy, nie opisany dotąd w literaturze sposób funkcjonalizowania kauczuków dienowych. Znając wieloletnie doświadczenie i sukcesy Instytutu Chemii Przemysłowej w komercjalizowaniu wyników badań, można mieć nadzieję, że podobnie stanie się z wynikami pracy pani mgr inż. Ewy Wierzbickiej. Autorka rozprawy wykazała się szeroką wiedzą w obszarze inżynierii materiałowej, choć w niektórych jej obszarach dają się zauważyć pewne braki. Doktorantka potwierdziła też umiejętność samodzielnego sformułowania celu i prowadzenia badań naukowych, opracowania i prezentacji wyników badań doświadczalnych.

Przechodząc do finalnej oceny rozprawy stwierdzam, że według mojej oceny spełnia ona wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej Autorki, mgr inż. Ewy Wierzbickiej do publicznej obrony.

*Jacek Rypka*