

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Otrzymywanie i właściwości fizyczne nowych alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych”

Mgr Izabela Wiktoria Irska

Promotor: dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, prof. ZUT

Prace badawcze prowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczyły syntezy i charakterystyki nowych poliestrowych kopolimerów blokowych zbudowanych z aromatycznych sekwencji tereftalanowych i alifatycznych sekwencji laktydylowych oraz zbadanie ich właściwości. Założono, że stosując odpowiednie warunki procesowe możliwe jest wytworzenie tego typu układów na drodze mieszania lub reaktywnego mieszania w stanie stopionym. Prace realizowano dwutorowo, przygotowano i scharakteryzowano dwa typy układów polimerowych: fizyczne i reaktywne mieszaniny poli(tereftalan butylenu)/polilaktyd. Pierwszą serię wytworzono metodą wytłaczania. Reaktywne mieszaniny przygotowano w oparciu o metodę dwuetapową, tj. transestryfikację tereftalanu dimetylu 1,4-butanodiolem, a w kolejnym kroku polikondensację połączoną z reaktywnym mieszaniami z poliestrem alifatycznym.

Wykorzystując metody spektroskopowe określono skład, strukturę chemiczną wytworzonych mieszanin/kopolimerów, a w przypadku mieszanin reaktywnych określono rozkład poszczególnych sekwencji w łańcuchu makrocząsteczki. Ustalono, że w rozpatrywanym układzie poliestrów mieszalność i rozkład sekwencji w łańcuchu makrocząsteczki w sposób istotny zależą od zastosowanej strategii modyfikacji. Podczas modyfikacji na drodze mieszania fizycznego pomiędzy PBT a PLA nie zachodzą reakcje prowadzące do wymiany segmentów. Metodą wytłaczania uzyskuje się heterogeniczne mieszaniny, których właściwości w sposób decydujący determinowane są przez pojedyncze składniki. Z drugiej strony reakcje transestryfikacji międzycząsteczkowej, zachodzące równolegle z reakcją propagacji łańcucha podczas modyfikacji na drodze reaktywnego mieszania, przebiegają w stopniu umiarkowanym i pozwalają na otrzymanie kopolimerów o strukturze blokowej.

Wykonane badania spektroskopowe, termooanalityczne, mikroskopowe i rentgenowskie wykazały, że wydajność reakcji transestryfikacji międzycząsteczkowych, zachodzących w układzie poliestrów, decyduje o finalnej strukturze nadcząsteczkowej, na którą z kolei wpływ ma rodzaj zarodkowania, kinetyka krystalizacji i regulacja właściwości na etapie przetwórstwa. Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizyczne otrzymanych mieszanin i kopolimerów zależą od udziału składnika alifatycznego w mieszaninie/kopoliestrze.

18.06.2023 *Łobda Irska*

Ph.D. THESIS SUMMARY

“Synthesis and physical properties of novel aliphatic-aromatic block copolymers”

mgr Izabela Wiktoria Irska

Promoter: dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT

Assistant promoter: dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, prof. ZUT

The research activities conducted within the framework of this Ph.D. thesis were focused on the synthesis and characterization of novel polyester block copolymers composed of aromatic terephthalate sequences and aliphatic lactide structural units and the subsequent studies of their properties. It has been assumed that, by employing appropriate processing conditions, it is feasible to produce these types of systems by blending or reactive melt blending. The work was carried out in a bidirectional manner, two types of polymer systems were prepared and characterized, i.e. physical and reactive poly(butylene terephthalate)/polylactide blends. The first series was obtained simply by extrusion. Reactive blends were prepared using a two-step method, i.e. transesterification of dimethyl terephthalate with 1,4-butanediol, followed by polycondensation combined with reactive blending of aliphatic polyester. Reactive blends were synthesized by a two-step method, i.e. transesterification of dimethyl terephthalate with 1,4-butanediol in the first step, followed by polycondensation combined with reactive blending with aliphatic polyester.

By employing the spectroscopic methods, the composition, and chemical structure of the prepared blends/copolymers have been evaluated. In the case of reactive blends, the distribution of individual sequences in the macromolecular chain was further determined. It was found that in the polyester system under consideration, the miscibility and sequence distribution in the macromolecule chain depends on the adopted modification strategy. In the case of modification by physical mixing, no signs confirming that reactions between PBT and PLA leading to segment exchange occur. The melt extrusion method yields heterogeneous blends, the properties of which are predominantly determined by the individual components. On the contrary, the intermolecular transesterification reactions occurring simultaneously with the chain propagation reaction during modification by reactive mixing proceed moderately and allow to obtain copolymers characterized by a block structure.

The results of spectroscopic, thermoanalytical, microscopic, and X-ray studies proved that the efficiency of intermolecular transesterification reactions taking place in the polyester system is a determining factor for the final supramolecular structure, which in turn is influenced by the type of nucleation, the kinetics of crystallization and the regulation of properties at the polymer processing stage. The supramolecular structure and physical properties of the resulting blends and copolymers depend on the contribution of the aliphatic component in the polymer blend or copolyester.

28.06.2023 Libda Irska



Dr hab. inż. Dorota Czarnecka-Komorowska, prof. PP
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

Poznań, 05.09.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Izabeli Wiktorii Irskiej

pt. „**OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE NOWYCH ALIFATYCZNO- AROMATYCZNYCH KOPOLIMERÓW BLOKOWYCH**”

przygotowanej w Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki w Katedrze Technologii Materiałowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie wykonanej pod kierunkiem promotor dr hab. inż. Elżbiety Piesowicz prof. uczelni ZUT, oraz promotor pomocniczej dr hab. inż. Sandry Paszkiewicz prof. uczelni ZUT.

PODSTAWA OPRACOWANIA RECENZJI

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie do przeprowadzenia czynności w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie Nauk Inżynieryjno-Technicznych w dyscyplinie Inżynieria materiałowa z dnia 04.07.2023 r.

Ocenę pracy dokonano na podstawie otrzymanej w wersji drukowanej rozprawie doktorskiej.

1. CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska składa się z 6 rozdziałów merytorycznych, streszczenia w języku polskim i angielskim. Recenzowana praca obejmuje 214 stron, a w tym 3 strony spisu treści, 4 strony spisu ważniejszych oznaczeń i symboli, 28 stron wprowadzania, 4 strony podsumowania i wniosków, oraz 23 strony spisu literatury, 61 rysunków i 12 tabel. W skład pracy wchodzi 346 pozycje literatury, w tym 6 publikacji współautorskich Doktorantki. Dodatkowo na końcu pracy zamieszczono wykaz działalności naukowej Doktorantki. Dysertacja składa się części literaturowej i badań własnych.

Współczesne wymagania stawiane materiałom polimerowym przeznaczonym do indywidualnych zastosowań w medycynie i technice sprawiają, że aktywnie poszukuje się wysokowydajnych tworzyw o specyficznych, precyzyjnie dobranych właściwościach. Ponadto powinny być to materiały przyjazne środowisku, ekologiczne katalizatory i rozpuszczalniki, oraz ekologiczne procesy syntezy i produkcji zrównoważonych polimerów o niskim śladzie węglowym i znamionach biodegradowalności lub nadających się do recyklingu. Aby sprostać takim trudnym wymaganiom, koniecznym jest rozwój produkcji nowych materiałów polimerowych o określonych cechach funkcjonalnych, wytwarzanych na drodze syntezy, jak i modyfikacji chemicznej poprzez kopolimeryzację, i modyfikacji fizycznej poprzez mieszanie składników w stanie stopionym na drodze wytłaczania jedno-, lub dwuślimakowego.

W celu uzyskania określonych właściwości stosuje się modyfikacje, tworzy się mieszaniny, których skład często decyduje o właściwościach, co jest bardzo ważne z punktu widzenia technologicznego i aplikacyjnego. Szczególnie w przypadku mieszanin niemieszalnych, ma to

duże znaczenie, gdyż opracowanie odpowiedniej technologii mieszania pozwala na sterowne właściwościami materiałowymi kompozycji polimerowej, które istotnie zależą od struktury polimerów. Istnieje, zatem zasadność badania oddziaływań międzyfazowych i wzajemnej korelacji pomiędzy strukturą nadcząsteczkową, a właściwościami funkcjonalnymi w układach polimerów mieszalnych, jak i częściowo mieszalnych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska doskonale wpisuje się w ten obszar badań, bowiem warunki takie spełniają opisywane w dysertacji układy typu poliester-poliester, powstałe w wyniku połączenia polimerów aromatycznych z alifatycznymi, szeroko stosowane jako materiały konstrukcyjne, opakowaniowe i włókiennicze, które wymagają modyfikacji właściwości, w tym podatności na wtórne przetwórstwo.

Zasadniczym celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych kopolimerów blokowych zbudowanych z aromatycznych sekwencji tereftalanowych i alifatycznych bloków poli(kwasu mlekowego) (PLA) oraz próba ustalenia w jaki sposób można regulować strukturę i właściwości mieszanin poliestrów poprzez mieszanie w stopie i mieszanie reaktywne.

W części literaturowej Doktorantka szczegółowo opisała różne rodzaje poliestrów alifatycznych i aromatycznych (PET, PBT, PEN) pochodzących w większości ze źródeł kopalnych. W przypadku polimerów alifatycznych, tj. poli(β -hydroksymaślan) - PHB i poli(kwas mlekowy) (PLA) scharakteryzowała biopolimery, które wykazują łatwość rozkładu pod wpływem wody i enzymów do prostych form mineralnych. W ciekawy sposób dokonała porównania biodegradacji biodegradowalnych poliestrów, w tym PHB w różnych warunkach środowiskach pod wpływem wody morskiej, słodkiej, lub gleby. PHB jako poliester alifatyczny pochodzenia mikrobiologicznego wykazuje bardzo dobrą biodegradowalność w wyżej opisanych warunkach. W jednym podrozdziale opisała mieszalność kompozycji polimerowych, w tym zjawisko inwersji faz, wynikające z niemieszalności termodynamicznej poszczególnych składników kompozycji, dużej różnicy w lepkości składników utrudniającej ukształtowanie jednorodnej struktury podczas mieszania lub wyraźnej różnicy w szybkości sieciowania polimerów.

W pracy doktorskiej Doktoranta sformułowała tezę, że metodą mieszania w stopie możliwe jest wytworzenie alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych poli(estrowo-estrowych). Doktorantka, aby móc udowodnić prawdziwość postawionej tezy sformułowała następujące cele szczegółowe, tj. określenie wzajemnej mieszalności pary polimerów na podstawie obliczeń teoretycznych parametrów rozpuszczalności PBT i PLA, wytworzenie modelowych mieszanin fizycznych PBT/PLA, wytworzenie serii mieszanin reaktywnych PBT/PLA, ocena budowy chemicznej zsintezowanych mieszanin i kopolimerów, określenie struktury na poziomie nadcząsteczkowym oraz podstawowych właściwości fizyko-chemicznych, termicznych, a także morfologii wytworzonych materiałów polimerowych, ocena i porównanie wpływu zastosowanych modyfikacji na dynamikę molekularnych procesów relaksacyjnych w serii mieszanin i mieszanin reaktywnych, zbadanie wpływu zastosowanych modyfikacji na przebieg procesu nieizotermicznej krystalizacji w serii mieszanin i mieszanin reaktywnych, określenie podstawowych właściwości użytkowych wytworzonych materiałów oraz poznanie zależności pomiędzy składem, metodą wytwarzania, a właściwościami mieszanin.

Część literaturową pracy zamyka szczegółowo opisany zakres pracy oraz bardzo funkcjonalny i doskonale opracowany schemat programu badań, uwzględniający cel badawczy, materiały do badań, procesy kształtowania mieszanin wraz z analizą zmian mikrostruktury łańcucha i oceną właściwości z wykazaniem korelacji pomiędzy strukturą fazową i właściwościami kompozycji polimerowych.

W mojej opinii treść pracy jest zgodna z jej przedmiotem i tytułami rozdziałów. Literatura została odpowiednio dobrana według zakresu wymaganego tematem pracy i wykorzystana zgodnie z przyjętą koncepcją rozwiązania problemu naukowego. Natomiast wybór metody opracowania schematu badań został poprawnie uzasadniony z punktu widzenia przyjętych do realizacji celów badawczych.

2. MERYTORYCZNA OCENA

W części badawczej dotyczącej charakterystyki badawczej materiałów Doktorantka zdefiniowała surowce i substancje pomocnicze stosowane do procesów syntezy alifatyczno-aromatycznych mieszanin polimerowych i kopolimerów blokowych. Alifatyczno-aromatyczne układy na bazie PBT i PLA wytwarzano dwiema metodami, tj. wytłaczanie i reaktywne mieszanie. Opisała obydwa stanowiska badawcze, składające się z wytłaczarki dwuślimakowej (Leistritz Laboextruder LSM 30) o stosunku $L/D=23$ oraz reaktora polikondensacji (Autoclave Eng.Inc., USA) do przeprowadzenia reaktywnego mieszania. Doktorantka scharakteryzowała wytwarzanie alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych PBT-*b*-PLA metodą syntezy dwuetapowej poprzez transestryfikację diestru metylowego kwasu dikarboksylowego diolem i polikondensację połączoną z reaktywnym mieszaniem w stopie. W wyniku, której uzyskuje trzy kopolimery PBT-*b*-PLA, różniące się stosunkiem wagowym segmentów aromatycznych do alifatycznych wynoszącym odpowiednio 90/10, 80/20 oraz 70/30. W konsekwencji działanie to prowadzi do wytworzenia znormalizowanych kształtek badawczych technologii wtryskiwania i prasowania.

Doktorantka w kolejnych podrozdziałach przedstawia metody badawcze, tj. spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, magnetyczny rezonans jądrowy, graniczna liczba lepkościowa, gęstość metodą hydrostatyczną, chromatografia wykluczenia oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), dyfrakcja rentgenowska (WAXS) oraz analiza termomechaniczna (DMTA), mikroskopia skaningowa (SEM) i szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS), termograwimetria (TGA) oraz próba statycznego rozciągania.

Wyniki swoich prac badawczych Doktorantka przedstawiła w obszernym rozdziale piątym. W pierwszym podrozdziale omówiła teoretyczne rozważania nad mieszalnością w układzie PBT-PLA, gdzie wzajemną rozpuszczalność w układzie poliester alifatyczny – poliester aromatyczny oceniła na podstawie parametrów rozpuszczalności obliczonych metodami Hoya i Hoftyzera-Van Krevelena, które pokazały, że w przypadku mieszanin PBT i PLA struktura nadcząsteczkowa każdej składowej będzie kształtować się oddzielnie, wpływając istotnie na heterogeniczność kompozycji. W kolejnym podrozdziale Doktorantka przedstawiała wyniki badań budowy chemicznej wytworzonych mieszanin i kopolimerów metodami spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H NMR). Oceniła wpływ zastosowanych modyfikacji, tj. mieszania i mieszania reaktywnego na wartości granicznej liczby lepkościowej, liczbowo i wagowo średnie wartości mas cząsteczkowych, a także ich rozrzut.

W celu oceny wpływu zastosowanej modyfikacji na przemiany fazowe, tj. temperatura topnienia, temperatura krystalizacji i temperatura zeszklenia w układach mieszanin i reaktywnych mieszanin PBT/PLA przeprowadzono badania metodą DSC. Analiza termogramów DSC zarejestrowanych podczas drugiego grzania mieszanin PBT/PLA wskazuje jednoznacznie, że otrzymano materiały semikrystaliczne, których poszczególne składniki są niemieszalne i separują na oddzielne fazy. Świadczą o tym dobrze rozdzielone efekty termiczne w postaci podwójnych endoterm topnienia w zakresie typowym dla czystych poliestrów PLA (140-155°C) i PBT (210-230°C). Uwagę zwraca natomiast bimodalny charakter zarejestrowanych endoterm topnienia PLA i PBT. Zjawisko występowania pików z podwójnym maksimum w przypadku topnienia PLA, tłumaczy się jedoczesnym formowaniem fazy krystalicznej o dużym stopniu uporządkowania (forma α) i krystalitów wykazujących tę samą formę krystaliczną, ale nieco luźniejsze upakowanie i niższe wartości temperatury topnienia (forma α'). Badania WAXS pokazały, że niezależnie od zastosowanej modyfikacji tj. mieszania w stanie stopionym i mieszania reaktywne, wprowadzenie, a dalej wzrost udziału poliestru alifatycznego powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności w układzie.

W kolejnym podrozdziale Doktorantka stosując badania DMTA w zakresie przejścia szklistego krzywych opisała przebieg zmian modułu zachowawczego (E') i tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan\delta$) w zależności od temperatury dla PBT, PLA i ich mieszanin. Dla kopolimerów

PBT-*b*-PLA wraz ze wzrostem temperatury aktywowane są kooperatywne ruchy molekularne (α relaksacja), przy czym w odróżnieniu od mieszanin fizycznych, na krzywych $\tan\delta$ kopolimerów PBT-*b*-PLA obserwuje się pojedyncze maksimum. Takie zachowanie w obszarze temperatury zeszklenia prowadzi do wniosku, że faza amorficzna w mieszaninach reaktywnych jest jednorodna. W przypadku mieszanin PBT/PLA na krzywych zmian $\tan\delta$ w funkcji temperatury można zidentyfikować dwa maksima α relaksacji świadczące o obecności w układzie dwóch faz amorficznych różniących się energią aktywacji procesów relaksacyjnych.

Mikrofotografie SEM stanowią potwierdzenie tego wniosku, że przełomy mieszanin wskazują na obecność dwóch, dobrze rozdzielonych faz, w której poliestr (PBT), stanowi fazę ciągłą. Układy otrzymane metodą reaktywnego mieszania charakteryzują się jednorodnym charakterem morfologii powierzchni, co wskazuje na wzrost napięcia międzyfazowego między składniki mieszaniny. W wyniku tej modyfikacji możliwe było uzyskanie kopolimerów PBT-*b*-PLA o właściwościach ciągliwych, odznaczających się dużą wytrzymałością i wydłużeniem przy zerwaniu oraz zdolnością do krystalizacji naprężeniowej. Natomiast wyniki badań optycznych pokazały, że wzrost udziału PLA w rozpatrywanej serii zwiększa przepuszczalność światła w górnym zakresie UV-A, w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni (NIR), przy czym efekt ten jest niemożliwy do obserwowania nieuzbrojonym okiem.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi spójną i logiczną całość, w której Doktorantka zrealizowała zadania prowadzące do rozwiązania zdefiniowanych problemów badawczych. Zakończeniem pracy jest rozdział 6, gdzie w syntetyczny sposób Doktorantka podsumowała uzyskane w rozprawie wyniki badań. Doktorantka stwierdza, że: iż w rozpatrywanym układzie poliestrów mieszalność i rozkład sekwencji merów alifatycznych i aromatycznych w łańcuchu makrocząsteczki w sposób istotny zależą od zastosowanej strategii modyfikacji. Wydajność reakcji transestryfikacji międzycząsteczkowych zachodzących w układzie poliestrów decyduje o finalnej strukturze nadcząsteczkowej, na którą z kolei wpływ ma rodzaj zarodkowania, kinetyka krystalizacji i regulacja właściwości na etapie przetwórstwa. Ostateczne właściwości funkcjonalne wytworzonych mieszanin/mieszanin reaktywnych silnie zależą od wielkości i udziału struktur krystalicznych.

Doktorantka udowodnia tym samym postawioną w pracy doktorskiej tezę, iż możliwe jest wytworzenie alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych typu poli(estro-estrów) metodą mieszania w stopie. A opracowana przez Doktorantkę metoda reaktywnego mieszania jest skuteczna i pozwala na syntezę alifatyczno-aromatycznych kopolimerów o budowie blokowej oraz średniej masie cząsteczkowej podobnej lub większej niż w przypadku kopolimerów otrzymywanych metodą bezpośredniej syntezy z monomerów.

3. UWAGI KRYTYCZNE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Izabeli Wiktorii Irskiej zawiera badania realizowane w warunkach procesowych, tj. wytłaczanie i reaktywne mieszanie pozwalające na opracowanie nowych alifatyczno-aromatycznych kopolimerów o budowie blokowej, szeroko opisanych i scharakteryzowanych, o możliwości potencjalnych aplikacji stanowi dużą wartość pracy.

Pod względem edytorskim praca została opracowana przez Autorkę bardzo starannie, na szczególną uwagę zasługują opracowanie graficzne schematu programu badawczego, czy w podsumowaniu, czy Rys. 6.1 przedstawiający wpływ różnych czynników na właściwości gotowego wyrobu i zależności między właściwościami badanych mieszanin i kopolimerów.

W pracy zdarzające się literówki i błędy interpunkcyjne mają charakter jednostkowy. Należy, zatem podkreślić, że widoczne jest bardzo duże zaangażowanie Autorki w przygotowanie finalnej wersji rozprawy doktorskiej, zarówno pod względem merytorycznym, jak edytorsko-graficznym.

Spostrzeżenia i uwagi redakcyjno-merytoryczne do pracy:

- str. 19 udarność podano $a_n=53 \text{ J/m}$, poprawnie powinno być zapisane w J/m^2 .
- str. 42. W metodyce dotyczącej reaktora polikondensacji zabrakło informacji na temat postaci surowca na wyjściu z reaktora i przygotowaniu do dalszego przetwarzania.
- str. 75. Doktorantka stwierdziła, że „*Mieszanie PBT sprzyja zatem nukleacji i wzrostowi krystalitów*”. Na jakiej podstawie sformułowano twierdzenie o wzroście krystalitów. Jakim technikami można temu dowieźć?
- str. 92. Autorska napisała, że „przełom PLA jest gładki, charakterystyczny dla kruchego pęknięcia...”, raczej powinno być, że przełom PLA jest chropowaty.
- W części badawczej dotyczącej technologii wytłaczania zabrakło opisu sporządzania mieszanin polimerowych, rodzaju dyszy wytłaczarskiej, temperatury głowicy oraz rodzaju zastosowanego granulatora i warunków suszenia.

Doktorantka nie sformułowała jasno wniosków o charakterze poznawczym i aplikacyjnym, więc w części dyskusyjnej proszę o wskazanie zastosowania nowych materiałów polimerowych w przemyśle lub/i środowisku oraz czy były prowadzone badania nad określeniem czasu rozkładu tych materiałów lub sposobami wtórnego przetwarzania (recyklingu).

Wymieniony zbiór uwag i komentarzy ma charakter dyskusyjny, który wynika z obszernego zakresu badawczego rozprawy doktorskiej, a przyjęta przez Doktorantkę teza pracy została udowodniona.

Oryginalność rozprawy

Recenzowana rozprawa stanowi oryginalne opracowanie syntezy alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych zbudowanych z aromatycznych sekwencji tereftalanowych i alifatycznych sekwencji laktydowych oraz zweryfikowanie efektów tego procesu za pomocą odpowiednich wskaźników materiałowych i strukturalnych.

Wartości poznawcze pracy

Recenzowana praca ma niewątpliwie charakter poznawczy, wynikający z aktualności poruszanych zagadnień dotyczących zastosowania klasycznego wytłaczania i reaktywnego mieszania do opracowania nowych biomateriałów polimerowych o dobrze zdefiniowanych przez Doktorantkę właściwościach fizycznych i strukturze.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje bardzo szeroki zakres zagadnień naukowych, dotyczących opracowania syntezy nowych materiałów polimerowych w postaci alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych zbudowanych z aromatycznych sekwencji tereftalanowych i alifatycznych sekwencji laktydowych o dobrze zdefiniowanych przez właściwościach fizycznych i strukturze. Uwzględniając wartości naukowe i poznawcze, w tym oryginalne podejście do rozwiązania problemu naukowego w zakresie przeprowadzonych prac technologicznych i materiałowych, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Izabeli Wiktorii Irskiej, pt. ***Otrzymywanie i właściwości fizyczne nowych alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych*** spełnia wymagania art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) i art. 179. ust 1 z dn. 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2016 r. poz. 1842, z późn. zm.), **wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.**

Zakres rozważań rozprawy kwalifikuje ją do dziedziny nauk inżyneryjno-technicznych i dyscypliny **Inżynieria Materiałowa** według klasyfikacji dziedzin i dyscyplin określonej w rozporządzeniu z dnia 20 września 2018r. (Dz. U. z 2018 r. poz. 1888).

Donata Anna Kowalska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Izabeli Irskiej

**pt. „Otrzymywanie i właściwości fizyczne nowych alifatyczno-aromatycznych kopolimerów
blokowych”**

wykonanej w Katedrze Technologii Materiałowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem dr hab. inż. Elżbiety Piesowicz, prof. ZUT
oraz promotor pomocniczej dr hab. inż. Sandry Paszkiewicz, prof. ZUT

Recenzję przygotowano na podstawie Uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa z dnia 04.07.2023 r. Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Recenzję sporządzono zgodnie z zapisami ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. oraz wytycznymi Rady Doskonałości Naukowej zawartymi w poradniku „Recenzje w postępowaniach o awans naukowy”.

1. Uwagi ogólne i ocena formalna

Praca doktorska mgr Izabeli Irskiej składa się z 6 rozdziałów zredagowanych na 214 stronach wydruku. Na początku pracy rozprawy znajdują się streszczenia w języku polskim oraz angielskim oraz spis stosowanych oznaczeń i symboli. Układ rozprawy jest typowy dla prac doktorskich i zawiera część literaturową (rozdział 2), cel, tezę i zakres pracy (rozdział 3), część eksperymentalną (rozdział 4), wyniki i ich dyskusję (rozdział 5), podsumowanie i wnioski końcowe (rozdział 6) oraz 346 pozycji literaturowych, spisy tabel i ilustracji, wraz z materiałami dodatkowymi, a także 13 stron opisu działalności naukowej doktorantki.

We współczesnym świecie poszukuje się nowych materiałów polimerowych, cechujących się unikalnymi właściwościami. W tym celu szeroko prowadzi się modyfikację fizyczną oraz chemiczną znanych i dobrze przebadanych tworzyw sztucznych. Badaczom służą pomocą intensywnie rozwijające się metody badawcze, które pozwalają na dokładne śledzenie przemian, jakie zachodzą w strukturze cząsteczkowej oraz nadcząsteczkowej, a co za tym idzie również we właściwościach wytwarzanych kompozycji polimerowych. Poza tym dużą rolę w projektowaniu nowych materiałów pełnią specjalistyczne oprogramowania, które pozwalają również na analizę porównawczą wytworzonych produktów. Szerokie badania prowadzone są nad tworzeniem mieszanin polimerowych i o ile w przypadku polimerów dobrze ze sobą mieszalnych sprawa jest bardzo prosta, to w przypadku

polimerów niemieszających się ze sobą napotyka się wiele trudności z uzyskaniem takich kompozycji polimerowych.

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej zaprezentowano badania nad otrzymywaniem i właściwościami nieopisanych dotąd alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych, opartych na biodegradowalnym polilaktyd oraz klasycznym poliestrze syntetycznym, jakim jest poli(tereftalan butylenu).

W części literaturowej Doktorantka opisała metody otrzymywania, budowę oraz właściwości takich poliestrów alifatyczno-aromatycznych, jak PET, PBT, PTT, PEN, PEF oraz poliestrów alifatycznych (PCL, PBS, PHB, PLA). Opisała również zjawiska towarzyszące procesowi mieszania ze sobą polimerów mieszalnych oraz niemieszalnych.

Celem przedstawionej do recenzji pracy było „otrzymanie kopolimerów o strukturze blokowej, zbudowanych z aromatycznych sekwencji PBT i alifatycznych bloków PLA i zbadanie ich właściwości”, a także „zbadanie jak poprzez klasyczne mieszanie w stopie i mieszanie reaktywne można regulować strukturę i właściwości mieszanin poliestrów”. W rozprawie doktorskiej została również sformułowana teza, iż „metodą mieszania w stopie możliwe jest wytworzenie alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych poli(estrowo-estrowych)”. W celu udowodnienia prawdziwości postawionej tezy Doktorantka sformułowała 9 celów szczegółowych.

Pani mgr Izabela Irska przedstawiła również zakres prac, który obejmował opracowanie metody syntezy nowych kopolimerów blokowych metodą mieszania w stopie oraz reaktywnego mieszania, a następnie metody badań właściwości fizykochemicznych, strukturalnych i eksploatacyjnych z zastosowaniem wielu technik badawczych, co zostało czytelnie zobrazowane na Rysunku 3.1.

2. Ocena merytoryczna

W części eksperymentalnej pracy Doktorantka podała substancje oraz surowce, które zostały wykorzystane w procesach wytwarzania mieszanin polimerowych. Alifatyczno-aromatyczne kopolimery blokowe otrzymywano dwiema metodami: wytłaczania w stopie oraz reaktywnego mieszania. Do wytłaczania w stopie wykorzystano metodę ciągłą i zastosowano wytłaczarkę ślimakową Leistritz Laboextruder LSM30 oraz 3 mieszaniny polimerów PBT/PLA (wymieszane ze sobą stosunkach wagowych 90/10; 80/20 oraz 70/30). Do reaktywnego mieszania wykorzystano ciśnieniowy reaktor do polikondensacji (Autoclave Eng. Inc., USA), w którym prowadzono dwuetapową syntezę, polegającą w pierwszym etapie na transestryfikacji diestru metylowego kwasu dikarboksylowego (tereftalanu dimetylu) z diolem (glikolem butylenowym) w obecności katalizatora. Natomiast w drugim etapie, na reakcji polikondensacji otrzymanego tereftalanu bis(4-dihydroksyetylu), połączonej z reaktywnym mieszaniem PLA w stopie. W wyniku działań otrzymano 3 kopolimery o takim samym stosunku wagowym segmentów aromatyczno-alifatycznych, jak ze stopu.

Alifatyczno-aromatyczne kopolimery blokowe otrzymane tymi dwiema metodami formowano metodą wtrysku przy użyciu wtryskarki Boy 15 oraz metodą prasowania przy użyciu prasy płytowej Planet Press P 200 E. Badania poszczególnych właściwości wytworzonych mieszanin polimerowych przeprowadzono z wykorzystaniem następujących technik badawczych: spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H NMR), granicznej liczby lepkościowej, gęstości, chromatografii wykluczenia (SEC), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS), dynamicznej analizie termomechanicznej (DMTA), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS), analizie termograwimetrycznej (TG). Przeprowadzono również badania właściwości wytrzymałościowych, optycznych i barierowych.

Wyniki przeprowadzonych badań zostały szeroko omówione w 5 rozdziale rozprawy. Na wstępie Doktorantka przeprowadziła rozważania teoretyczne nad procesami rozpuszczania i wzajemną mieszalnością kopolimerów blokowych PBH/PLA, wyznaczając je dwoma różnymi metodami analizy matematycznej. Wykonane obliczenia wykazały, że w przypadku badanych mieszanin „struktura nadcząsteczkowa każdej składowej będzie formować się oddzielnie, wpływając na heterogeniczność kompozycji”.

Następnie w pracy opisano wyniki badań FTIR oraz ^1H NMR dotyczące składu chemicznego oraz rozkładu poszczególnych sekwencji w łańcuchach alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych. W przypadku mieszanin otrzymanych metodą mieszania ze stopu nie obserwuje się żadnych zmian wskazujących na zachodzenie reakcji chemicznych pomiędzy PBT i PLA. Natomiast proces mieszania reaktywnego prowadzi do reakcji transestryfikacji, w wyniku której powstają nowe wiązania estrowe. Widma spektroskopowe ^1H NMR kopolimerów potwierdziły powstawanie tzw. triad konfiguracyjnych: T-BG-T, T-BG-LA, LA-BC-T, LA-BG-LA (gdzie: BG-grupy metylenowe glikolu butylenowego; T- pierścień aromatyczny pochodzący od tereftalanu; LA-grupy metylowe i metinowe pochodzące od laktydu) oraz diad konfiguracyjnych T-LA oraz LA-LA. Natomiast wyniki obliczeń średnich długości bloków aromatycznych i alifatycznych wykazały, że w syntezowanych kopolimerach występują relatywnie krótkie bloki alifatyczne oraz dłuższe bloki aromatyczne, a ich długość jest zależna od udziału masowego poszczególnych polimerów.

W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka otrzymała nowe alifatyczno-aromatyczne kopolimery blokowe, które cechowały się relatywnie wysokimi masami cząsteczkowymi, mieszczącymi się w przedziale od około 28 500 g/mol do 31 500 g/mol oraz dużą polidispersyjnością. W przypadku mieszanin fizycznych (otrzymywanych metodą mieszania w stopie) obserwuje się wzrost mas cząsteczkowych kopolimerów oraz granicznej liczby lepkościowej, wraz ze wzrostem dodatku PLA w kopolimerze. Natomiast dla mieszanin otrzymywanych metodą mieszania reaktywnego obserwuje się spadek mas cząsteczkowych oraz granicznej liczby lepkościowej, wraz ze wzrostem ilości składnika alifatycznego (PLA) w kopolimerze blokowym.

Ważne informacje na temat struktury fazowej mieszanin polimerowych uzyskano za pomocą badań DSC, WAXS oraz DMTA. Analiza krzywych DSC wykazała, że w wyniku mieszania w stopie oraz mieszania reaktywnego „otrzymano materiały semikrystaliczne, których poszczególne składniki są niemieszalne i separują w oddzielne fazy”. Na termogramach obserwowane są efekty cieplne związane z topnieniem krystalitów w poliestrach. W przedziale temperatur 140-150°C pojawiają się efekty termiczne charakterystyczne dla PLA, a w przedziale 210-230°C, charakterystyczne dla PBT. Zaobserwowano również, że otrzymane alifatyczno-aromatyczne kopolimery blokowe cechują się znacznie niższą temperaturą zeszklenia (około 35°C). Badania WAXS wykazały, że bez względu na sposób otrzymywania kopolimeru blokowego, alifatyczny dodatek PLA powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności nowego układu polimerowego. Badania DMTA dla mieszanin otrzymanych metodą fizycznego mieszania pozwoliły na obserwację dwóch maksimów α relaksacji, świadczących o obecności dwóch faz amorficznych” (pochodzących od temperatury zeszklenia PBT (α_1) oraz PLA (α_2)). Natomiast w przypadku kopolimerów blokowych otrzymywanych metodą mieszania reaktywnego występuje tylko jedno maksimum α relaksacji, co świadczy o tym, że faza amorficzna jest jednorodna.

Morfologię przełomów próbek otrzymanych w doświadczeniu alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych badano za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej. Mikrofotografie SEM przełomów próbek uzyskanych metodą mieszania w stopie potwierdziły ich budowę dwufazową, gdzie fazę ciągłą tworzy PBT, w którym zdyspergowane są sfery PLA. Natomiast próbki kopolimerów otrzymanych metodą reaktywnego mieszania cechują się powierzchnią jednorodną, przy czym im większy dodatek PLA w matrycy PBT, tym ich chropowatość jest mniejsza. Kolejne, obszernie rozdziały pracy Doktorantka poświęciła analizując mechanizmy przemian fazowych oraz oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości fizyczne oraz proces krystalizacji otrzymanych materiałów.

W końcowej części rozprawy Doktorantka opisała, jaki wpływ na stabilność termooksydacyjną, właściwości wytrzymałościowe, optyczne oraz barierowe ma sposób otrzymywania alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych. Badania stabilności termicznej wykazały, że mieszaniny fizyczne PBT/PLA „charakteryzują się mniejszą niż PBT stabilnością termooksydacyjną, a temperatura początku rozkładu systematycznie się zmniejsza wraz ze wzrostem udziału PLA”, przy czym przebieg degradacji kopolimerów blokowych jest trójetapowy. Natomiast dla mieszanin polimerowych otrzymanych metodą reaktywnego mieszania degradacja kopolimerów jest dwuetapowa. Badania wytrzymałościowe mieszanin fizycznych wykazały, że wytworzone układy posiadają cechy charakterystyczne dla heterogenicznych mieszanin polimerowych, charakteryzujące się stopniowym wzrostem sztywności i twardości, kosztem obniżenia wydłużenia. W przypadku kopolimerów blokowych otrzymanych metodą reaktywnego mieszania powstają struktury o mniejszej krystaliczności, konsekwencją czego jest dobra wytrzymałość mechaniczna, duże wydłużenia przy zerwaniu i zdolność do krystalizacji naprężeniowej. Badając właściwości optyczne kopolimerów blokowych otrzymanych metodą transestryfikacji, połączonej z polikondensacją zaobserwowano dużą

ich transparentność w zakresie widzialnym, w odróżnieniu od próbek formowanych metodą mieszania ze stopu. „Zarówno modyfikacja fizyczna, jak i kopolimeryzacja z PLA w ograniczonym stopniu modyfikuje właściwości barierowe względem czystego PBT”.

W 6 rozdziale pracy Doktorantka zawarła podsumowanie dotyczące prowadzonych, a następnie opisanych w pracy działań, skutkiem których zostały otrzymane i scharakteryzowane nowe alifatyczno-aromatyczne kopolimery blokowe.

W ramach przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej Doktorantka postawiła tezę, że „metodą mieszania w stopie możliwe jest wytworzenie alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych poli(estrowo-estrowych)”, którą udowodniła poprzez wytworzenie nowego materiału i szerokie zbadanie jego właściwości. Ponadto został osiągnięty cel pracy, jakim było „otrzymanie kopolimerów o strukturze blokowej, zbudowanych z aromatycznych sekwencji PBT i alifatycznych bloków PLA i zbadanie ich właściwości” oraz „zbadanie jak poprzez klasyczne mieszanie w stopie i mieszanie reaktywne można regulować strukturę i właściwości mieszanin poliestrów”. Doktorantka zrealizowała powyższe cele, realizując cele szczegółowe:

- Określenie wzajemnej mieszalności pary polimerów na podstawie obliczeń teoretycznych parametrów rozpuszczalności PBT i PLA
- Wytworzenie serii modelowych mieszanin fizycznych PBT/PLA
- Wytworzenie serii mieszanin reaktywnych PBT/PLA
- Ocena budowy chemicznej zsyntezowanych mieszanin i kopolimerów
- Określenie struktury na poziomie nadcząsteczkowym oraz podstawowych właściwości fizyko-chemicznych, termicznych, a także morfologii wytworzonych materiałów polimerowych
- Ocena i porównanie wpływu zastosowanych modyfikacji na dynamikę molekularnych procesów relaksacyjnych w serii mieszanin i mieszanin reaktywnych
- Zbadanie wpływu zastosowanych modyfikacji na przebieg procesu nieizotermicznej krystalizacji w serii mieszanin i mieszanin reaktywnych
- Określenie podstawowych właściwości użytkowych wytworzonych materiałów
- Poznanie zależności pomiędzy składem, metodą wytwarzania, a właściwościami mieszanin.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Izabeli Irskiej zawiera również bardzo obszerny wykaz działalności naukowej. Przedstawione dane świadczą o jej zaangażowaniu w pracę naukową, przejawiającą się współautorskimi publikacjami w 40 artykułach z listy filadelfijskiej, 11 artykułach spoza tej listy, 5 pozycjami książkowymi oraz prezentacją wyników badań na bardzo wielu konferencjach krajowych i zagranicznych. Warty podkreślenia jest również udział Doktorantki w 10 projektach naukowych i badawczo naukowych, zarówno jako głównego wykonawcy, jak i wykonawcy. Na uwagę zasługują również 2 patenty polskie oraz 4 zgłoszenia patentowe, a także nagrody i wyróżnienia w konkursach krajowych i zagranicznych.

3. Uwagi krytyczne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Izabeli Irskiej opisuje badania nad otrzymywaniem nowych alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych opartych o PBT modyfikowany dodatkiem PLA. Badania obejmują dwie metody otrzymywania powyższych materiałów, polegające na fizycznym mieszaniu w stopie oraz dwuetapowym mieszaniu reaktywnym.

Rozprawa doktorska cechuje się dużą starannością edytorską i jest napisana poprawną polszczyzną. Autorka wzbogaciła tekst ciekawymi i jasnymi schematami, zdecydowanie ułatwiającymi czytanie pracy. Z powodu obszernej treści rozprawy Doktorantka nie uniknęła drobnych błędów, które w żadnym stopniu nie umniejszają wartości całej dysertacji.

Uwagi do pracy:

- str. 18, 23 - Oznaczenie EG dla glikolu etylenowego w tekście zostało zamienione na GE
- str. 41 – W podpunkcie 4.1. brakuje opisu PBT, który jest podstawą tworzonych kompozytów
- str. 90, 92 – Rys. 5.14 oraz 5.15 są bardzo małe, co utrudnia czytanie
- str. 174 – Punkt 6 zawiera podsumowanie, a więc tak powinien zostać nazwany.

4. Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Izabeli Irskiej pt. „Otrzymywanie i właściwości fizyczne nowych alifatyczno-aromatycznych kopolimerów blokowych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018r. (Dz. U. z 2023 r., poz. 742). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr Izabeli Irskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową i poznawczą przedstawionej do recenzji rozprawy oraz całokształt dorobku Pani mgr Izabeli Irskiej wnioskuje o wyróżnienie tej dysertacji.

Beata Fryzowska

UCHWAŁA NR 2
Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 16 stycznia 2024 r.

w sprawie nadania mgr Izabeli Wiktorii Irskiej stopnia doktora

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) oraz § 16 ust. 19 uchwały nr 130 Senatu ZUT z 29.05.2023 r. w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora przez Rady Dyscyplin Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (z późn. zm.) uchwala się, co następuje:

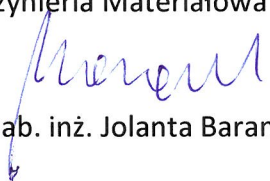
§ 1.

Rada Dyscypliny Inżynieria Materiałowa ZUT nadaje mgr Izabeli Wiktorii Irskiej stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

W zastępstwie Przewodniczącej Rady Dyscypliny
Inżynieria Materiałowa


prof. dr hab. inż. Jolanta Baranowska