

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Joanny Rokickiej pt.: *Multiblokowe elastomery termoplastyczne z mechaniczną pamięcią kształtu*

Przedstawiona do recenzji praca jest dziełem liczącym łącznie 141 str. Jest podzielona na 4 rozdziały o tytułach odpowiadających ich treści, a mianowicie: 1. *Część literaturowa* licząca 28 str, 2. *Część eksperymentalna* (19 str.), 3. *Wyniki, ich analiza i interpretacja* (61 str.) oraz 4. *Wnioski* (3 str.). Ponadto pracę uzupełniają *Wykaz skrótów i oznaczeń* oraz *Załączniki*, które obejmują wydruk kodu oprogramowania o nazwie *Fish Integral*, tabele wybranych właściwości termicznych syntetyzowanych przez Doktorantkę terpolimerów, spisy rysunków i tabel, wykaz cytowanych pozycji literaturowych pod nazwą *Bibliografia*, liczący 232 pozycje oraz spis dorobku naukowego Doktorantki liczącego 9 artykułów naukowych, 1 rozdział w monografii oraz dokumentację Jej wystąpień konferencyjnych (28 pozycji).

Moją ocenę pracy przedstawionej do recenzji podzieliłem na trzy części:

1. Nowoczesność, aktualność i oryginalność podjętej tematyki badawczej.
2. Fachowość prowadzenia badań i sposobu interpretacji uzyskanych wyników.
3. Sposób zredagowania rozprawy.

Ad. 1. Przedstawiona do recenzji praca przedstawia syntezę i szczegółową charakterystykę multiblokowych terpolimerów kondensacyjnych złożonych z bloków polieterowych, poliamidowych i poliestrowych. Już ponad 50 lat temu zdano sobie sprawę, że coraz mniej celowe są poszukiwania materiałów polimerowych zbudowanych z całkiem nowych monomerów, czy też polimerów zawierających nowe typy grup funkcyjnych. Uznano, że poprawa właściwości materiałów polimerowych, a także dopasowanie ich cech do nowych zastosowań wymagać będzie raczej modyfikacji znanych polimerów i otrzymanych z nich materiałów polimerowych, zwanych tradycyjnie tworzywami sztucznymi. Metody zmierzające do tego celu polegają, z grubsza, na poprawie metod syntezy polimerów, w szczególności ukierunkowane na lepszą kontrolę budowy i składu materiałów polimerowych oraz na

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina, prof. zw. PRz, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

chemicznej lub fizycznej modyfikacji polimerów produkowanych na skalę masową, pod kątem poprawy właściwości użytkowych wyrobów finalnych otrzymanych z ich udziałem. Rozprawa doktorska Pani Joanny Rokickiej wpisuje się w nurt poszukiwań metod modyfikacji właściwości materiałów polimerowych z grupy elastomerów termoplastycznych, poprzez taki dobór składu makrocząsteczek, by uzyskać oczekiwane właściwości mechaniczne produktów. Według mojego rozeznania wybór tematyki badawczej jest oryginalny, a praca doktorantki w istotny sposób poszerza wiedzę na temat wielofazowych układów polimerowych. Uważam, że największa zaleta pracy to jej walor poznawczy, a nie, jak sugeruje tytuł pracy, synteza polimerów z mechaniczną pamięcią kształtu, tak, jak jest to rozumiane w stosunku do polimerów noszących określenie „smart”. Niewątpliwie jednak wiedza uzyskana podczas badań doktorantki i osiągnięte przez nią wyniki umożliwią projektowanie polimerów do różnych zastosowań specjalnych. W dysertacji Autorka opisała syntezę polimerów zaprojektowaną w taki sposób, żeby do łańcucha poli(tereftalanu multimetylenu) wprowadzać bloki oligoeterów i oligoamidów. Bloki oligoeterowe miały zastąpić składnik glikolowy poliestru, a bloki oligoamidowe, fragment tereftalanowy. Część syntetyczna pracy objęła otrzymanie 37 polimerów stanowiących 8 serii produktów ze zmieniającymi się w systematyczny sposób udziałami oligomerów wyjściowych (oligoeterów względnie oligoamidów), ich masami cząsteczkowymi albo udziałami molowymi. Jedynie polieter, stosowane przez doktorantkę były produktami komercyjnymi. Przed właściwą syntezą polimerów trójblokowych otrzymywała Ona także oligoamidy o różnych masach cząsteczkowych, posiadające grupy karboksylowe, pochodzące od kwasu sebacynowego. Dalszymi zmiennymi podczas syntezy terpolimerów były: długość sekwencji grup metylenowych w glikolach oraz stosunki molowe dikwas/glikol, regulujące nominalną długość bloków poliestrowych.

Półprodukty otrzymane przez Doktorantkę oraz terpolimery były starannie charakteryzowane metodami spektroskopowymi (FT-IR, ^{13}C i ^1H NMR). Oznaczono ich lepkość, stopień pęcznienia oraz skład fazowy i morfologię metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), oraz dynamicznej, mechanicznej analizy termicznej (DMTA), a także metodą rentgenograficzną (WAXS). Wyliczono parametry rozpuszczalności terpolimerów. Na podstawie tych badań Autorka przeprowadziła unikalną analizę składu fazowego terpolimerów, szacując

udziały wagowe i stopnie separacji poszczególnych faz obecnych w otrzymanych terpolimerach. Uzyskane wyniki pozwoliły Jej na skorelowanie właściwości fizycznych terpolimerów: stopnia pęcznienia w benzenie, zakresu temperatury topnienia fazy krystalicznej, wytrzymałości na zerwanie, wydłużenia przy zerwaniu oraz twardości w skali Shore'a A i D, z zawartością w nich fazy ciągłej. Uzyskane przez Nią wyniki, stanowią cenne narzędzie umożliwiające sterowanie strukturą fazową i właściwościami tego typu polimerów już na etapie syntezy.

W części odpowiadającej temu fragmentowi tytułu pracy, w której mowa o pamięci kształtu, praca doktorska Pani Rokickiej jest uzupełniona pomiarami histerezy mechanicznej próbek terpolimerów. Pozwoliły one na wyodrębnienie trzech elementów, które składają się na podatność mechaniczną polimerów: podatność natychmiastową (głównie entropową), podatność odwracalną oraz nieodwracalne płynięcie. Jak można było oczekiwać, świeżo uformowane próbki wykazywały w kolejnych cyklach odkształcania coraz mniejszy udział nieodwracalnego płynięcia, co oznacza, że struktura fazowa oraz konformacja łańcuchów w części amorficznej próbek osiągała stan równowagi.

Jako recenzentowi nasuwa mi się pytanie, czy Doktorantka powtórzyła badania składu fazowego przynajmniej jednego spośród terpolimerów, po zredukowaniu do zera składowej podatności związanej z nieodwracalnym płynięciem.

Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że zakres pracy i uzyskane przez Doktorantkę wyniki są oryginalne, dotyczą nowoczesnych materiałów polimerowych i wnoszą istotny wkład w poszerzenie wiedzy na temat właściwości i struktury fazowej terpolimerów eterowo-estrowo-amidowych o regulowanym składzie. Uzyskane dane z nawiązką wyczerpują wymagania stawiane tego typu rozprawom.

Ad. 2. Narzędzia wykorzystywane przez Doktorantkę w czasie realizacji badań były w zasadzie adekwatne do wyznaczonych celów poznawczych. Istnieją, rzecz jasna, inne, mniej lub bardziej wyrafinowane techniki badawcze, służące ocenie budowy i morfologii polimerów, ale wymagają one specjalistycznej aparatury wraz z fachową, zwykle zewnętrzną kadrą specjalistów, którzy potrafią zinterpretować uzyskane dane. Niewykorzystanie takich metod w żaden sposób nie umniejsza wartości ocenianej pracy. Wręcz przeciwnie, z wielkim podziwem i admiracją odnoszę się do sposobu analizy dokonanej przez Doktorantkę, a zwłaszcza pogłębionej i

znakomicie udokumentowanej interpretacji danych uzyskanych z pomiarów, wykonanych przez Nią. Dotyczy to zwłaszcza wyników FT-IR oraz analizy termicznej i mechanicznej. Nie do przecenienia jest także fachowość Doktorantki w przygotowaniu i przeprowadzeniu syntezy półproduktów i końcowych terpolimerów. W tym przypadku z pewnością wykorzystała doświadczenie i fachowość zespołu Swojego promotora.

Lektura każdej pracy naukowej poszerzającej istniejącą wiedzę nasuwa szereg dodatkowych pytań i sugestii. Interesowałoby mnie, przykładowo, czy Doktorantka zaobserwowała związek zakresu temperatury modułu przy plateau G' w pomiarach DMTA, który przypisuje się efektowi splątania łańcuchów fazy amorficznej z zakresem nieodwracalnego płynięcia polimeru w pomiarach histerezy mechanicznej?

Z obowiązku recenzenta spytam także, czy wiarygodne są temperatury zeszklenia bloków PTMO czyli oligotetrahydrofuranu, mierzone metodą DSC. Przedstawione w pracy termogramy sugerują, że pomiar rozpoczynał się w -90°C . W odległości kilku stopni odczytane były wartości temperatury zeszklenia bloków eterowych. Czy rzeczywiście oznaczenia rozpoczynano od tej temperatury? Jeżeli tak, to może to być błąd w sztuce, gdyż w DSC należy zacząć pomiar przynajmniej 20°C poniżej T_g .

Przedstawione powyżej komentarze i uwagi świadczą raczej o mojej pozytywnej, niż krytycznej ocenie doboru metod badawczych i sposobu prowadzenia badań i interpretacji wyników uzyskanych przez Doktorantkę.

AD. 3. Praca doktorska Pani Joanny Rokickiej została zredagowana bardzo starannie. Ma przejrzysty układ i przyjemną szatę graficzną. Jak zwykle w tego typu opracowaniach nie sposób ustrzec się od drobnych błędów lub niedociągnięć. Przyznam jednak w pracy przedstawionej do recenzji znalazłem ich bardzo niewiele. Wyłowilem zaledwie kilka tzw. literówek. Więcej uwag, raczej o charakterze dyskusyjnym, mam do niektórych sformułowań.

Do części literaturowej, którą generalnie oceniam bardzo wysoko, mam tylko dwie uwagi. Omawiając relacje termodynamiczne autorka wspomniała, że skład faz w układzie niestabilnym termodynamicznie (ściślej metastabilnym) wyznaczają lokalne minima entalpii swobodnej mieszania. W rzeczywistości skład takich faz wyznaczają punkty na krzywej $\Delta G_m = f(\phi)$, które mają wspólną styczną. Niekoniecznie są to punkty odpowiadające minimom. Wynika to stąd, że

potencjały chemiczne składników muszą być równe, a temu odpowiada zrównanie się pierwszych pochodnych entalpii swobodnej mieszania. Zerowanie drugich pochodnych, z kolei – czyli punkty przegięcia na krzywych – wyznaczają spinodale. *Nota bene* funkcja ΔG_m ma charakter czysto teoretyczny, nie da się jej w żaden sposób wyznaczyć eksperymentalnie jej przebiegu. Po drugie, zdziwiło mnie odwołanie się doktorantki do uproszczonej i bardziej technicznej, niż naukowej klasyfikacji materiałów polimerowych na stronie 32, z powołaniem się na materiały dydaktyczne, poz. 125 w spisie literatury. W zaprezentowanym schemacie wyznacznikami są temperatura kruchości, mięknięcia i topnienia, podczas, gdy fizyka i fizykochemia polimerów definiuje raczej temperaturę zeszklenia (noszącą pewne atrybuty przemiany fazowej II rodzaju) i zakres temperatury topnienia/kryształizacji. Temperatura kruchości wiąże się z zanikiem lokalnej ruchliwości segmentalnej, co skutkuje obniżeniem zdolności materiału do relaksacji naprężenia i stąd kruchość. Zaś pojęcie „wymuszonej elastyczności” w obszarze temperatury, w której polimer znajduje się w stanie szklistym jest nieporozumieniem. Podobną „wymuszoną elastycznością” charakteryzują się kowalne metale i inne materiały odporne na uderzenie.

Wśród drobiazgow, które wymieniam z obowiązku recenzenta to brak definicji polimerów „symetrycznych” na str. 17. Chodzi zapewne o polimery, których jednostki monomeryczne mają budowę symetryczną. Na str. 20 Autorka pisze o teorii Flory’ego-Hugginsa tłumacząc, że „(...) w kwadratowych oczkach siatki umieszczono (...)”. W rzeczywistości w oryginalnych pracach nie ma ograniczenia liczby koordynacyjnej do czterech. Nie przypadło mi do gustu używanie przez Doktorantkę określeń, które przedstawiciele tzw. starej szkoły, a zapewne już się do niej niestety zaliczam, starali się unikać, a nawet zwalczać. Dla przykładu razi mnie nieco użycie przymiotnika niski, niska, niskie, zamiast mały, mała, małe. W przypadku temperatury może to być uzasadnione, bo klasyczny termometr wyobrażamy sobie jako urządzenie funkcjonujące w pionie. Także recenzent może być niski, czy raczej niewysoki, ale w przypadku wartości liczbowej, np. parametru oddziaływania lub innych wielkości, proponuję używać przymiotnika mały, mała, małe, chociaż akurat w przypadku parametru χ powinna być mowa o ujemnej wartości tego parametru, warunkującej mieszalność. Trójskładnikowy parametr rozpuszczalności nie może *skorzystać* na str. 24 z równania (8). Co najwyżej: Korzystając z formy równania (15)

można go wyrazić w postaci (...). Doktorantka przyjęła terminologię kompozytową do opisu pojęć faza ciągła-faza rozproszona i stosuje w odniesieniu do fazy ciągłej pojęcie matrycy (ang. *matrix*), ale chyba lapsusem jest użycie na str. 29 innego, matematycznego znaczenia słowa *matrix*, czyli macierz. Na str. 42 przydałoby się zdanie o tym jak wyliczono błąd pomiaru. Na tej samej stronie: sformułowanie „równowagowa mieszanina” sugeruje wystąpienie jakiejś równowagi, a chodzi zapewne o mieszaninę fenolu i tetrachloroetanu w stosunku wagowym 1:1. Na str. 45 Autorka podaje, że widma ^{13}C NMR wykonane zostały przy użyciu spektrometru pracującego z częstotliwością 300MHz. Aparat pracuje z taką częstotliwością tylko przy rejestracji widm ^1H NMR. Krzywe na rys. 25 powinny być, podobnie jak oś odciętych, nieciągłe. Na str. 54 konfundujące jest określenie dotyczące glikolu propylenowego. Zwyczajowo, glikolem propylenowym nazywa się propan-1,2-diol, a w pracy chodzi zapewne o glikol trimetylenowy, propan-1,3-diol. Miałem pewne trudności w podążaniu za myślą Autorki podczas opisu procedury stosowanej podczas polikondensacji, prowadzącej do syntezy terpolimerów. W szczególności nie było dla mnie jasne, w którym momencie i w jaki sposób Doktorantka regulowała stopień polimeryzacji bloku poliestrowego. Sformułowanie, że „dodaje się TEP (w postaci 30% roztworu w odpowiednim glikolu)” sugeruje, że, albo glikolu dodaje się wciąż tyle samo, albo ilość dodanego TEP (skrót nie został rozwinięty, ani nie ma go w spisie skrótów) zmienia się dla poszczególnych próbek. Częsta nieścisłość pojawiająca się w opracowaniach, z którymi się ostatnio spotykam to użycie określenia „teoretyczne wartości parametrów rozpuszczalności” (str. 71, tab. 15). Metoda Hofmayera i van Krevelena to nie są teorie. Pozwalają one na obliczenie wartości δ . Tytuł tabeli 25 powinien raczej brzmieć: „Porównanie obliczonych i empirycznych wartości parametrów rozpuszczalności” (bez użycia symbolu δ). Nie znalazłem wyjaśnienia symbolu *) użytego kilkakrotnie w tabeli 18 (choć domyślam się, że próbka się rozpuszczała lub częściowo rozpuszczała). Na str. 112 Autorka miała zapewne na myśli rys. 84, a nie rys. 50. I już ostatnia uwaga: wprawdzie w czasach Internetu odnośnik literaturowy można stosunkowo łatwo zlokalizować, a często także bez trudu dotrzeć do jego treści, ale w tej sprawie pozostaję konserwatystą i uważam, że w spisie cytowanej literatury powinno się podawać, jeśli już nie tytuły prac, na które się powołujemy, to przynajmniej strony w czasopiśmie, na których można je znaleźć.

Moje uwagi, zamieszczone w ostatnim akapicie, mają za zadanie li tylko udowodnić, że starannie przeczytałem powierzoną mi do recenzji rozprawę. W żaden sposób nie umniejszają one mojej wysokiej oceny pracy i nie wymagam od Doktorantki ustosunkowywania się do nich w odpowiedziach na recenzje. Jest także faktem, że rozprawa doktorska Pani Rokickiej należy do jednej z najlepszych spośród ponad 30 prac doktorskich, jakie miałem przyjemność recenzować.

Zważywszy na aktualność i nowoczesność podjętych badań, jakość wniosków wysnutych na ich podstawie i sposób przygotowania rozprawy skłaniają mnie do sformułowania następującego wniosku końcowego. **Uważam, że praca doktorska mgr inż. Joanny Rokickiej zawiązką spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe wobec tego typu opracowań. Dlatego zwracam się z wnioskiem do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Biorąc także pod uwagę zakres wykonanych badań, wyjątkową dociekliwość Doktorantki, bardzo dobry styl, w jakim rozprawa została napisana oraz niezły dorobek naukowy mgr inż. Joanny Rokickiej, wnioskuję do Rady o wyróżnienie tej pracy.

Rzeszów, 16 luty 2017 r.

KIEROWNIK KATEDRY
Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego



Prof. dr hab. inż. Henryk Galina