

**Politechnika Wroclawska**

**Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów**

**50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27**

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

Wrocław, 19.08.2019.

Tel. (071) 320 35 10

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

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Franciszczaka

pt.

**Hybrid Fibre Biocomposites with PP Matrix. Manufacturing, Structure and Physical Properties**

Hybrydowe biokompozyty włókniste o osnowie polipropylenowej. Wytwarzanie, struktura fazowa i właściwości fizyczne

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Andrzeja Błędzkiego na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

recenzja wykonana na podstawie zlecenia L.dz. WIMiM/311/2019 prodziekana ds. nauki dr hab. inż. Krzysztofa Danileckiego z dnia 02.07.2019

Kompozyty to jeden z najstarszych materiałów towarzyszących człowiekowi od zarania dziejów. Już od XIII wieku p.n.e. Izraelici wykorzystywali bloki z mieszanki błotnej wzmocnionej słomą. Trudno tu nie wspomnieć o misternych technologiach kompozytowych wykorzystywanych do budowy gniazd przez ptaki. Współczesny rozwój materiałów rozpoczyna się jednak w połowie lat 50-tych, po opanowaniu produkcji żywic syntetycznych i połączeniu ich z włóknami szklanymi i węglowymi. Tak powstały dwie największe grupy kompozytów polimerowych zwane GFRP i CFRP. Dzisiaj obserwujemy dalszy dynamiczny rozwój materiałów kompozytowych, do których zaliczamy biokompozyty polimerowe, kompozyty hybrydowe i samowzmocnione i inne. Znaczące osiągnięcia w tym zakresie ma

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny i uznawana w kraju i zagranicą szkoła naukowa kompozytów Profesorów Wacława Królikowskiego i Andrzeja Błędzkiego. W tym środowisku zrealizowana została rozprawa doktorska pana mgr. inż. Piotra Franciszczaka.

Praca napisana jest w języku angielskim i ma nietypowy układ treści. To oczywiście nie jest zabronione choć budzi ciekawość recenzenta. Znanych mi jest wiele takich przypadków w sytuacji gdy doktorant spędził dłuższy okres w zagranicznym ośrodku i tam prowadził badania, miał promotora lub promotora pomocniczego posługującego się innym językiem, kolejny przykład to doktorat międzynarodowy, pisany na dwóch uniwersytetach, pod opieką dwóch promotorów. W efekcie – doktorant uhonorowany jest podwójnym dyplomem z informacją, iż rozprawa powstała na podstawie umowy cotutelle. Gdy chodzi o układ dysertacji to w zasadzie jest on podobny do tradycyjnego podziału treści na główne rozdziały w tym: Wprowadzenie (Introduction), Opis kompozytów wzmacnianych włóknem ciętym (Short-fibre composites and fibre hybridisation in brief), Część doświadczalną (Experimental overview), Wyniki badań (Outcome of research) oraz Literatura (References).

Rozprawa jest oparta o wyniki badań zawartych w 6 publikacjach, w których Doktorant jest głównym wykonawcą. Publikacje te wymieniam poniżej, w kolejności zaproponowanej przez Autora wraz z moim tłumaczeniem na język polski:

- I. **Hybridisation of man-made cellulose and glass reinforcement in short-fibre composites for injection moulding – effects on mechanical performance**, *Composites Part B*, 145(2018)14-27

Wykorzystanie ciętych syntetycznych włókien celulozowych i szklanych jako wzmocnienia w kompozytach przeznaczonych do wtrysku – wpływ na właściwości mechaniczne

- II. **PP biocomposites for injection moulding with hybrid all-cellulose reinforcement – the influence of particle geometry and filling ratio on the occurrence of positive hybrid effect**, *Composites Part B (praca przyjęta do druku)*

Polipropylenowe biokompozyty przeznaczone do wtrysku wzmacniane mieszaniną włóknistych i proszkowych celulozowych napełniaczy – wpływ geometrii i stopnia napełnienia na efekt synergii

- III. **The influence of matrix crystallinity on the mechanical performance of short-fibre composites – based on homo-polypropylene and a random polypropylene copolymer reinforced with man-made cellulose and glass fibres**, *Composites Part B: Engineering*, 166(2019)516-526

Wpływ stopnia krystaliczności na mechaniczne właściwości kompozytów na bazie polipropylenu i jego statystycznego kopolimeru wzmacnianych ciętymi w włóknami celulozowymi i włóknami szklanymi

- IV. **Tailoring of dual-interface in high tenacity PP composites – toughening with positive hybrid effect**, *Composites Part A*, 83(2016)185-192

Kształtowanie podwójnej warstwy międzyfazowej w kompozytach o wysokiej wytrzymałości - synergistyczny efekt wzmocnienia

V. **Short-fibre hybrid polypropylene composites reinforced with PET and Rayon fibres – Effects of SSP and interphase tailoring**, *Composites Structures*, 181(2017)121-137

Kompozyty polipropylenowe wzmacniane krótkimi włóknami PET i włóknami celulozowymi - efekty polikondensacji w stanie stałym i kształtowania warstwy międzyfazowej

VI. **High performance hybrid PP and PLA biocomposites reinforced with short man-made cellulose fibres and softwood flour**, *Composites Part A*, 74(2015)132-139

Wysokoprzetworzone hybrydowe biokompozyty PP i PLA wzmacnione ciętymi syntetycznymi włóknami celulozowymi i mączką z drewna iglastego

Pragnę zwrócić uwagę, że wspomniane publikacje ukazały się w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym, które charakteryzują wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. *impact factors IF*. Dla trzech publikacji wynosi on 4.92, dla pozostałych mieści się w przedziale od 3.71 do 4.101. To naprawdę bardzo dobre wskaźniki biorąc pod uwagę zarówno dyscyplinę badawczą jak i dla porównania wartości IF dla cenionych czasopism np. *Journal of Applied Polymer Science* (1.90) lub *European Polymer Journal* (3.62). Trudno tu o lepszą rekomendację dla osiągnięć Doktoranta. Zaskoczeniem dla mnie jest załączenie do publikacji tabel z informacją o procentowym udziale w przygotowaniu wyników pracy przez poszczególnych współautorów. Przypomina to nieco układ prezentacji wyników, czy osiągnięć Autora stosowany w autoreferacie przy ubieganiu się o stopień doktora habilitowanego. Analiza danych we wspomnianych tabelach upewnia mnie, że Doktorant odgrywał kluczową rolę w badaniach i w żmudnych pracach związanych z wytworzeniem kompozytów.

Przejdę do oceny merytorycznej opisu wyników (str.13-59) jak i samych publikacji. Tu sytuacja się trochę komplikuje, gdyż koncepcja badań, ich innowacyjność, czy stawiane tezy zostały już zweryfikowane i pozytywnie zrecenzowane przez grono międzynarodowych ekspertów ściśle współpracujących z poszczególnymi wydawnictwami. Byłbym nieskromny gdybym zechciał tu prezentować własne opinie lub polemizować ze stwierdzeniami Doktoranta. Dlatego przedstawię kilka wybranych zagadnień, które wydają się ważne i przykuły moją uwagę. Kształtowanie właściwości obszarów międzyfazowych w kompozytach to jedno z wyzwań jakie stawiają nowoczesne technologie, by sprostać wymaganiom użytkownika w kontekście optymalizacji właściwości mechanicznych. Jeden z interesujących przykładów rozważa Doktorant w pracy IV. Zazwyczaj dąży się do zwiększenia adhezji między osnową (matrycą) i włóknem wzmacniającym. Stąd w kompozytach poliestrowych czy epoksydowych z włóknem szklanym, stosuje się różne preparacje, głównie silanami, co obniża napięcie międzyfazowe i w konsekwencji zwiększa pracę adhezji na granicy faz włókno/osnowa. Podobnie postępuje Doktorant gdy wykorzystuje jako składnik kompozytu małą cząsteczkowy polipropylen (wosk) szczepiony bezwodnikiem maleinowym. Bezwodnik jest zdolny do reakcji z grupami hydroksylowymi włókien wiskozowych, z kolei łańcuch główny małą cząsteczkowego polipropylenu jest termodynamicznie mieszalny z izotaktycznym polipropylenem tworzącym matrycę w

kompozycie. W niektórych przypadkach osłabienie wytrzymałości obszary międzyfazowego korzystnie wpływa na wzrost udarności z karbem. Wynika to z faktu, że przy dynamicznym wzroście pęknięcia dużo więcej energii rozpraszane jest jako rezultat „wyciągania” włókna z osnowy niż jego zniszczenia. By tę hipotezę potwierdzić, Doktorant wykorzystał w trakcie przetwórstwa szczepiony polietylen, który nazywa anitykomypatybilizatorem i który w związku z brakiem jego mieszalności z polipropylem osłabia oddziaływanie między włóknami i osnową. Pozwoliło to osiągnąć wzrost wytrzymałości na uderzenie o 32% przy zachowaniu wytrzymałości na rozciąganie na akceptowalnym poziomie. Pozytywną stroną badań Doktoranta jest też fakt, że wykorzystuje on dużą paletę włókien, napełniaczy proszkowych, kompatybilizatorów co czyni jego wnioski bardziej uniwersalne i pozwala na sformułowanie pewnych uogólnień. Dla przykładu w publikacji I wykorzystano dwa rodzaje włókien (celulozowe i szklane) oraz trzy rodzaje napełniaczy sferycznych (celulozowe mikrowłókna, mielone włókna szklane i sfery szklane ze szkła typu E). W tym przypadku Doktorant potwierdza, że zarówno rodzaj czynnika wzmacniającego jak i jego geometria są kluczowym czynnikiem określającym właściwości mechaniczne kompozytu. Stwierdza również, iż im większy jest współczynnik kształtu napełniacza, tym większa jest wytrzymałość kompozytu co jest wynikiem większej skuteczności w przenoszeniu naprężeń z matrycy do napełniacza. Ponadto, efekt wykorzystania kombinacji włókno/napełniacz jest bardziej widoczny we wzroście elastyczności kompozytów na bazie polipropylenu, niż ma to miejsce w przypadku wytrzymałości na rozciąganie. Ten zakres badań kończy aż 8 wniosków szczegółowych przedstawianych w pracy I. Doktorant wykorzystuje w swoich badaniach szereg różnorodnych technik badawczych. Przykładem są interesujące zdjęcia mikroskopowe dokumentujące kształt przekrojów różnych włókien (celulozowe, PET i szklane) zaprezentowane w pracy V. Doktorant wskazuje też na istotne różnice w kształcie przekroju włókien i w rozrzucie ich średnicy. Okazuje się, że przekrój włókien z poli(tereftalanu etylenowego) jest trójkątny z zaokrąglonymi krawędziami, a włókna celulozowe przyjmują formę nieregularnych elipsoid podobnych w kształcie do fasoli. Zaś włókna szklane mają najbardziej okrągły kształt, chociaż często różnią się średnicą. To jeden z czynników determinujących właściwości badanych kompozytów (end-use properties). Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant dochodzi do wniosku, że co prawda włókna PET są 4-5 razy tańsze od włókien wiskozowych, mają też mniejszą skłonność do absorpcji wilgoci jednakże obserwuje się w kompozytach z ich wykorzystaniem niekorzystne obniżenie wytrzymałości wynikające z warunków przetwórstwa. Sugeruje też, że wykorzystanie kombinacji włókien (nie hybrydyzacji !!!) jest obiecującym sposobem na pokonanie trudności w optymalizacji właściwości tego typu kompozytów. Omawiana publikacja dowodzi też, że Doktorant dobrze opanował aparat matematyczny co pozwala mu obliczać niektóre stałe materiałowe i przewidywać właściwości badanych wieloskładnikowych materiałów.

W trakcie lektury natknąłem się na pewne nieścisłości, braki lub dyskusyjne fragmenty. Konsekwencją napisania rozprawy w języku angielskim jest zapewne brak polskiego tytułu. Nie ma go ani na stronie tytułowej, ani w polskim streszczeniu. Jest natomiast w języku angielskim zarówno na stronie tytułowej jak i przy abstrakcie. Jeśli się

dobrze orientuję, będzie on wymagany choćby przy archiwizacji pracy. W pracach naukowych, zwłaszcza w dziedzinie nauk technicznych zamieszcza się prawie zawsze wykaz skrótów i akronimów. W recenzowanej pracy jest on powierzchowny i bardzo niekompletny, zawiera też błędy. Dlaczego polipropylen ma nietypowe oznaczenie h-PP? Sam skrót PP oznacza przecież, że mamy do czynienia z homopolimerem. Konsekwentnie należałoby zapisać h-PE dla polietylenu, czego Doktorant słusznie nie czyni (parę wierszy niżej). Jeśli już to należało użyć oznaczenia i-PP, czyli izotaktyczny polipropylen, bo z takim mamy do czynienia w pracy (i-PP w odróżnieniu od ataktycznych wosków PP). Kopolimery, w tym kopolimery poliolefinowe, oznacza się w inny sposób jak np. poli(ethylene-co-vinylactate), jak w przypadku termoplastycznego elastomeru EVA. Również określenie random ethylene-propylene comonomer jest nieprawidłowe i nie ma sensu. Dla tego syntetycznego kauczuku używane są nazwy ethylene-propylene copolymer, lub ethylene-propylene rubber, który oczywiście syntezowany jest z komonomerów tworzących jednakże kopolimer, a nie komonomer. XRD oznacza dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego a nie dyfraktometr rentgenowski. PET to nie „poly(terephthalate) ethylene” lecz poly(ethylene terephthalate). Jaki sens ma wprowadzanie skrótów ROI na oznaczenie obszaru, który jest obrazowany w badaniach mikroskopowych? Z drugiej zaś strony trudno znaleźć znaczenie skrótów SSP, który występuje w tytułach cytowanych prac i wielokrotnie w tekście. Streszczenie w języku polskim, składające się z 27 wierszy zawiera aż 10 określeń wywodzących się od słowa hybryda. Nie chcę tu wkraczać na pole etymologii lub semantyki, ale nadmierne posługiwanie się pojęciem hybrydyzacji jest nieuzasadnione, niekiedy dziwne by nie powiedzieć śmieszne. Cóż to bowiem jest hybrydyzacja interfazy lub hybrydyzowane wzmocnienie. Efekt hybrydowy to dziwny neologizm, całkowicie zbyteczny w kontekście powszechnie zrozumiałego terminu synergii lub efektu synergistycznego. Prof. Jan Miodek wybitny polski językoznawca, autor między innymi książki p.t. „Jaka jesteś polszczyzna” stwierdza w rozdziale „Wszystko jest ekologiczne”, że wyrazy modne stają się z reguły ogromnie pojemne treściowo. Przytacza tytuły referatów naukowych i publikacji związanych z ekologią i częste spotykane „zagrożenie ekologiczne”. Tylko niektóre z przytoczonych sformułowań może zaakceptować. Jak pisze „Wiem co oznacza zagrożenie. Sądzę że można powiedzieć: zagrożenie powodzią, epidemią cholery, gruźlicy czy ospy, lecz zagrożenie domem czy nauką o domu jest – jak sądzę – nielogiczne”. Nielogiczne bo ekologia (z gr. *oikos* – dom, środowisko i *logos* – słowo, nauka) to dziedzina biologii i nie stanowi ona żadnego zagrożenia. Podobnie jest ze słowem hybrydyzacja. Jego nadużywanie jest złą manierą i nie przekonają mnie spotykane w literaturze, zwłaszcza angielskiej, tytuły. Ale i tam często równoległe znajdujemy sformułowanie: fibre hybridisation is a promising strategy to toughen composite materials by combining two or more fibre types. Raczej więc kombinacja dwóch rodzajów włókien, zastosowanie włókien różnego pochodzenia, kompozycja włókien etc. Dla fizyków i chemików hybrydyzacja automatycznie kojarzy się z hybrydyzacją orbitali molekularnych. Próbowałem wyjaśnić jak to wygląda wśród mechaników. W środowisku Politechniki Krakowskiej, na Wydziale Mechanicznym w Instytucie Inżynierii Materiałowej znalazłem publikację, w której autorzy opisują kompozyty hybrydowe na podstawie

biodegradowalnego polilaktydu wytworzonego metodą wtryskiwania z włóknami węglowymi i bazaltowymi. Tu pełna zgoda, włókna wzmacniające pochodzą z dwóch odmiennych klas materiałowych. Podobnie prof. Izabella Krucińska z Politechniki Łódzkiej w artykule „Analiza właściwości kompozytów hybrydowych” pisze o przędzach hybrydowych powstałych w układzie wzmacniające włókno szklane/włókno termoplastyczne. Nie ma tam słowa o hybrydyzacji. Jest za to : The thermoplastic composites have been manufactured from hybrid glass/PA6 yarns used in the form of the knitted fabrics. The hybrid yarns were obtained using four various spinning processes” (*KOMPOZYTY (COMPOSITES) 2(2002)4*).

Powyższe uwagi nie wpływają w istotny sposób na moją bardzo pozytywną ocenę pracy doktorskiej pana mgr inż. Piotra Franciszczaka. Pragnę również zauważyć, że Doktorant ma już spory dorobek naukowy, na który składają się: 11 publikacji (łącznie z sześcioma stanowiącymi podstawę rozprawy), 3 wystąpienia na międzynarodowych konferencjach naukowych (Łotwa i Litwa), uczestnictwo w realizacji 6 projektów badawczych, w tym dwóch międzynarodowych. Uzyskane wyniki wskazują, że Doktorant jest sprawnym eksperymentatorem, potrafiącym prawidłowo dobrać zestaw technik badawczych i metod przetwórstwa polimerów, co pozwoliło mu wytworzyć wiele różnych kompozytów o skomplikowanej budowie. Jego prace mają istotne znaczenie dla pogłębienia wiedzy o wpływie właściwości obszarów międzyfazowych w kompozytach na ich właściwości użytkowe. Autor rozprawy wykazał się szeroką wiedzą specjalistyczną w obszarze przetwórstwa i wytwarzania kompozytów oraz szeroko pojętej inżynierii materiałowej. Doktorant potwierdził też umiejętność samodzielnego sformułowania celu i prowadzenia badań naukowych, opracowania i prezentacji wyników badań doświadczalnych oraz wyciągania właściwych wniosków z przeprowadzonych badań.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym” i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Franciszczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

*Jacek Rogoń -*