



Bydgoszcz, 25.07.2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Sebastiana Jurczyka pt.: „Biokompozyty wybranych poliestrów biodegradowalnych”

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest zlecenie Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Pana prof. dr hab. inż. Krzysztofa Walczaka (pismo z dnia 04.07.2018 r.). Po wstępnej analizie treści rozprawy przesłanej mi przez Pana Dziekana stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantem żadnych wspólnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

1. Znaczenie tematyki, przedmiot i dyscyplina naukowa rozprawy

Materiały kompozytowe znane były ludzkości już w starożytności, natomiast szybki rozwój zastosowań kompozytów polimerowych nastąpił w drugiej połowie XX wieku i trwa nadal. Są to najczęściej materiały dwuskładnikowe z których jeden nazywany jest fazą ciągłą (lub osnową) a drugi fazą rozproszoną (lub wzmocnieniem). Osnowę klasycznych kompozytów polimerowych stanowią żywice termoutwardzalne (fenoplasty i aminoplasty), żywice chemoutwardzalne (poliestrowe, epoksydowe i silikonowe) oraz niektóre tworzywa termoplastyczne, a głównie poliestry termoplastyczne, poliamidy i polipropylen. Powszechnie stosowanym wzmocnieniem

tych kompozytów są włókna szklane, a także włókna węglowe, aramidowe lub borowe. Stosowane są również wzmocnienia nanocząsteczkami lub cząsteczkami, głównie szkła, węgla krzemu, tlenku aluminium oraz tlenku cyrkonu. Kompozyty te stosowane są w bardzo wielu dziedzinach techniki, a ich technologia i jakość są na odpowiednio wysokim poziomie.

Odpady w postaci zużytych urządzeń lub ich fragmentów, zbudowanych z klasycznych kompozytów polimerowych, nie nadają się na ogół do recyklingu materiałowego. Nie one także biodegradowalne, co wyklucza ich kompostowanie. Stanowią więc zwiększające się systematycznie obciążenie środowiska naturalnego, gdyż większość z nich zalega na składowiskach odpadów. Coraz bardziej wymagające przepisy z zakresu ochrony środowiska naturalnego nieuchronnie wymuszać będą zmiany w sposobach zagospodarowania odpadów tych kompozytów, co jest zadaniem bardzo trudnym. Implikuje to rosnące znaczenie prac naukowych, technologicznych i wdrożeniowych z zakresu biodegradowalnych kompozytów polimerowych, które mogą w wielu przypadkach zastąpić klasyczne kompozyty polimerowe. Prace te są obecnie jednym z bardzo ważnych obszarów technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. Ich finansowanie traktowane jest priorytetowo w wielu krajach, w tym także w krajach Unii Europejskiej.

Przedmiotem recenzowanej rozprawy jest wytworzenie i zbadanie biokompozytów zawierających jako osnowę poli(3-hydroksymaślan) (PHB), poli(3-hydroksymaślan-ko-3-hydroksywalerian) (PHBV) lub poli(3-hydroksymaślan-ko-4-hydroksymaślan) (P3HB4HB), a jako wzmocnienie (zwane w rozprawie *napelniaczem*): korek, jutę, mączkę drzewną lub sieciowany poli(3-hydroksymaślan) (clPHB) wytworzony w procesie reaktywnego wytłaczania. Składniki tych biokompozytów pochodzą ze źródeł naturalnych i są biodegradowalne, co pozwala przypuszczać, że biokompozyty te są również biodegradowalne. Zbadanie i interpretacja różnych właściwości tych biokompozytów stanowi cel poznawczy recenzowanej rozprawy. Zatem **temat i zakres rozprawy dotyczą problemów nowych, ważnych ze względów naukowych i niezwykle istotnych ze względów aplikacyjnych.** Mają one charakter złożony i nie są jeszcze wystarczająco poznane.

Należą do dynamicznie rozwijającego się i niezwykle interesującego obszaru nauki oraz techniki.

Zgodnie z podziałem przedstawionym w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 8 sierpnia 2011 r. w sprawie *obszarów wiedzy, dziedzin nauki i sztuki oraz dyscyplin naukowych i artystycznych* (Dz. U. 179, poz. 1055) rozprawa ta kwalifikuje się do *dziedziny nauk technicznych* i wchodzącej w jej skład dyscypliny naukowej *Technologia Chemiczna*, a także częściowo do dyscypliny naukowej *Inżynieria Materiałowa*.

2. Teza badawcza i cele rozprawy

Rozprawa nie zawiera tezy badawczej sformułowanej w sposób bezpośredni. Zawiera natomiast jasno określony cel, jakim jest: „*otrzymanie biokompozytów wybranych polihydroksyalkanianów z pochodzącymi ze źródeł odnawialnych napełniaczami oraz określenie wpływu rodzaju biodegradowalnej osnowy oraz napełniacza pochodzenia naturalnego na wybrane właściwości wytworzonych biokompozytów*” (str.67).

Tak sformułowany cel ma charakter opisowy, jest merytorycznie właściwy oraz jasny i zrozumiały. Odzwierciedla poprawnie istotę i zakres recenzowanej rozprawy. W celu tym nie są wyszczególnione rodzaje hydroksyalkanianów i ich napełniaczy, ale informacje te oraz szczegółowy zakres badań przedstawione zostały bezpośrednio po celu rozprawy. Z tych względów brak hipotezy badawczej nie wpływa ujemnie na treść rozprawy.

Realizując cel rozprawy Doktorant wykonał szeroką analizę i ocenę aktualnego stanu wiedzy z zakresu dotyczącego przedmiotu rozprawy. Opracował także recepturę oraz wytworzył biokompozyty, których składniki są produkowane w skali przemysłowej. Biokompozyty te zostały zbadane w dalszej części rozprawy.

3. Układ rozprawy

Recenzowana rozprawa jest pracą naukową, w której podstawowe znaczenie mają badania eksperymentalne. Integralną częścią tych badań jest szeroka analiza

uzyskanych wyników. Niezależnie od tego ważnym elementem rozprawy jest także krytyczny przegląd literatury związanej z jej tematem, stanowiący cenne kompendium wiedzy. **Tytuł rozprawy jest właściwy i dobrze odzwierciedla zawarte w niej treści.**

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów, zawierających kolejno: (1) wprowadzenie, (2) przegląd literatury, (3) cel i zakres pracy, (4) część doświadczalną, (5) omówienie wyników badań oraz (6) podsumowanie i wnioski. Ponadto rozprawa zawiera: spis tabel, spis schematów, spis rysunków, wykaz osiągnięć naukowych Doktoranta i spis literatury cytowanej. Brakuje natomiast streszczenia w języku polskim i angielskim. **Podsumowując stwierdzam, że układ treści rozprawy jest prawidłowy i typowy dla rozpraw doktorskich z dziedziny nauk technicznych.**

Rozprawa składa się z 235 stron i zawiera 72 tabele, 5 schematów oraz 72 rysunki wykonane starannie. Cytowana literatura liczy 278 pozycji, przy czym zdecydowaną większość (ponad 97%) stanowią prace obcojęzyczne. **Dobór literatury cytowanej jest trafny i obejmuje aktualne pozycje znajdujące się w obiegu światowym.**

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Biopolimery, materiały pochodzenia naturalnego stosowane jako wzmocnienie w kompozytach polimerowych oraz biokompozyty są przedmiotem intensywnych badań naukowych i wielu prac wdrożeniowych. Badania te są stymulowane obiecującymi perspektywami uzyskania korzystnych właściwości biopolimerów i biokompozytów, a głównie uzyskania nowych materiałów biodegradowalnych i kompostowalnych, mających takie właściwości użytkowe, które umożliwią powszechne ich stosowanie. Istnieje duża liczba publikacji dotyczących tej tematyki, ale nie znalazłem wśród nich doniesień naukowych zawierających opisy receptur i wyniki badań takich biokompozytów, jak przedstawione w recenzowanej rozprawie. Zatem temat i związany z nim zakres prac przedstawionych w rozprawie dotyczy nowej wiedzy naukowej i technicznej. Jest to podstawą do stwierdzenia, że **temat oraz zakres recenzowanej rozprawy mają charakter oryginalny, odpowiadają**

aktualnym potrzebom społecznym i są określone trafnie pod względem naukowym, co zasługuje na wysoką ocenę.

Przeгляд literatury, przedstawiony w rozdziale drugim rozprawy, zawiera szeroką i wnikliwą analizę aktualnego stanu wiedzy światowej z tematyki dotyczącej kompozytów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem biokompozytów. Analizie tej poddano 278 prac, głównie anglojęzycznych, stanowiących najważniejsze i najbardziej aktualne pozycje literatury światowej, dotyczące szeroko pojętego tematu rozprawy. W ramach tej analizy dużo uwagi poświęcono polihydroksyalkanianom, będącym przedmiotem badań eksperymentalnych, wykonanych przez Doktoranta. **Wyniki analizy aktualnego stanu wiedzy zawierają istotne informacje, jakie były niezbędne do właściwego określenia zakresu dalszych prac realizowanych w ramach rozprawy.**

Badania eksperymentalne realizowane przez Doktoranta zostały wykonane w szerokim zakresie, przy użyciu zarówno tradycyjnych, jak i nowoczesnych technik badawczych. Badania te obejmowały:

- oznaczenie zawartości substancji lotnych w biokompozytach za pomocą wagosuszarki;
- określenie rozmiarów cząstek fazy rozproszonej biokompozytów przy użyciu analizy sitowej oraz dyfrakcji laserowej;
- oznaczenie zawartości frakcji usieciowanej PHB (wytworzonego w procesie wytlaczania reaktywnego) za pomocą ekstrakcji ciągłej;
- pomiary reologiczne i wyznaczenie krzywych płynięcia oraz krzywych lepkościowych badanych biokompozytów przy użyciu reometru wytłaczarkowego;
- oznaczenie wytrzymałości mechanicznej biokompozytów przy statycznym rozciąganiu i przy statycznym zginaniu, za pomocą klasycznej maszyny wytrzymałościowej;
- oznaczenie udamności biokompozytów przy użyciu młota Charpy'ego;
- oznaczenie gęstości biokompozytów techniką zanurzeniową przy użyciu wagi analitycznej z przystawką zanurzeniową;

- wyznaczenie temperatury i entalpii charakterystycznych przemian fazowych oraz stopnia krystalizacji biokompozytów, techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej;
- określenie stabilności termicznej, temperatury rozkładu oraz ubytków masy i pozostałości po rozkładzie biokompozytów, techniką termograwimetryczną;
- określenie właściwości lepkosprężystych biokompozytów z korkiem, a w tym modułów zachowawczego i stratności, techniką dynamicznej analizy mechanicznej;
- obrazowanie w świetle odbitym efektów krystalizacji i efektów kompostowania przemysłowego biokompozytów, techniką mikroskopii optycznej;
- obrazowanie powierzchni przełomów biokompozytów techniką skaningowej mikroskopii elektronowej;
- oznaczenie liczbowo i wagowo średnich mas cząsteczkowych biokompozytów techniką chromatografii żelowej;
- oznaczenie produktów degradacji termicznej PHBV, zachodzącej pod wpływem kwasu *p*-toluenowosulfonowego, techniką wielostopniowej spektroskopii mas;
- oznaczenie produktów degradacji termicznej PHBV, zachodzącej pod wpływem kwasu *p*-toluenowosulfonowego, techniką spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego;
- ocenę efektów biodegradacji biokompozytów w warunkach kompostowania przemysłowego, realizowanego w systemie intensywnego kompostowania w zamkniętych kontenerach.

Część eksperymentalna rozprawy została wykonana w sposób właściwy. Poprawnie dobrane zostały poszczególne metody badawcze i związana z nimi aparatura badawcza, oraz warunki wykonywania pomiarów.

Wyniki badań wykonanych przez Doktoranta mają ważne znaczenie poznawcze i użytkowe. Znaczenie poznawcze tych rezultatów wynika głównie z tego, że dotyczą one nowego obszaru wiedzy, a w szczególności nowych biokompozytów polimerowych zawierających napełniacz naturalny (korek, jutę lub mączkę drzewną).

Wyniki badań stanowią oryginalną nowość naukową, gdyż potwierdzają eksperymentalnie możliwości wytworzenia nowych biokompozytów polimerowych, w których zarówno faza ciągła, jak i faza rozproszona są pochodzenia naturalnego. Zawierają także charakterystykę niektórych właściwości tych biokompozytów. **Stanowi to istotny wkład Doktoranta w poznanie nowych biokompozytów polimerowych.**

Znaczenie użyteczne rozprawy polega głównie na wykazaniu możliwości wytwarzania nowych biokompozytów polimerowych, zawierających opisane wyżej składniki. Biokompozyty te mogą znaleźć szerokie zastosowania w wielu obszarach techniki i gospodarki.

Za istotne osiągnięcia merytoryczne Doktoranta uznaję:

- Wyniki krytycznego przeglądu literatury światowej z zakresu objętego tematem rozprawy, ze szczególnym uwzględnieniem polihydroksyalkanianów. Ten szeroki przegląd stanowi cenne kompendium najnowszej wiedzy z zakresu tych polimerów i ich kompozytów.
- Wytworzenie i zbadanie niektórych właściwości nowych biokompozytów polimerowych.
- Wykazanie, że korek, jako jedyny z zastosowanych napelnaczy naturalnych, zwiększa stabilność termiczną badanych materiałów.
- Wykazanie wzrostu stabilności termicznej badanych materiałów w obecności kwasów galusowego, elagowego i p-toluenosulfonowego.
- Zaproponowanie hipotetycznego mechanizmu odpowiedzialnego za wzrost stabilności termicznej polihydroksyalkanianów w obecności kwasów.
- Wykazanie zdolności badanych biokompozytów do biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego.

Wartość merytoryczną rozprawy oceniam pozytywnie, zarówno ze względu na zakres i sposób przeprowadzenia badań, jak i ze względu na uzyskane wyniki. Są one oryginalne i mają istotne znaczenie poznawcze oraz aplikacyjne.

5. Uwagi krytyczne

5.1. Uwagi o charakterze merytorycznym

W rozprawie Doktorant nie ustrzegł się pewnych nieprawidłowości o charakterze merytorycznym, do których zaliczam:

1. Rozprawa jest zbyt długa w stosunku do typowych rozpraw z dziedziny nauk technicznych.
2. W opisie warunków kompostowania przemysłowego (str.79) brakuje informacji o wilgotności względnej kompostu, mającej istotny wpływ na przebieg procesu biodegradacji.
3. W rozprawie brakuje wyjaśnienia, dlaczego niektóre właściwości biokompozytów były badane przy użyciu próbek zawierających 10, 20 lub 30% mas. napelnacza, a inne tylko przy użyciu próbek zawierających 10 lub 30% mas. napelnacza.
4. Zdanie „Kryterium doboru polimeru do przygotowania osnowy kompozytu był jego stopień krystaliczności wpływający na sztywność materiału” (str.85) jest niezrozumiałe w kontekście dalszego tekstu, w którym przedstawiono dane literaturowe entalpii topnienia czterech badanych polimerów zawierających 100% fazy krystalicznej oraz wyniki badań własnych stopnia krystaliczności tych polimerów. Zatem nie było tu żadnej procedury doboru tych polimerów, a jedynie oznaczenie ich stopnia krystaliczności.
5. W tab.16 (str.91 i dalej) występuje opis „ σ_m – naprężenie w maksimum obciążenia”, który pod względem fizycznym jest poprawny. Jednak zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2012, według której prowadzono badania, powinno być: „ σ_m – wytrzymałość na rozciąganie”.
6. Stwierdzenie na str.91: „Znaczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytu z 30% udziałem napelnacza jest wynikiem

przerwania ciągłości osnowy polimerowej na skutek dużej zawartości napełniacza” ma charakter spekulatywny, gdyż nie przedstawiono wyników badań potwierdzających to stwierdzenie. Podobna ocena znajduje się także na str.92.

7. Stwierdzenie, że „adhezja pomiędzy składnikami biokompozytów jest ograniczona” (str.127) nic nie wnosi, gdyż adhezja między składnikami każdego kompozytu jest zawsze ograniczona.
8. Stwierdzenie, że „Najwyższą wartością modułu Younga charakteryzował się kompozyt zawierający 30% wagowych mączki drzewnej. Jest ona ponad dwukrotnie wyższa od wartości modułu Younga nienapełnionej osnowy, co świadczy o silnym wpływie napełniacza na wartość tego parametru” (str.139/140) nie znajduje potwierdzenia w tab.55 – wzrost ten wynosi ok. 16%.

Przedstawione wyżej uwagi nie obniżają istotnie wartości merytorycznej recenzowanej rozprawy, jednak ich uwzględnienie spowodowałoby, że tekst jej byłby bardziej poprawny.

5.2. Uwagi szczegółowe

Nie znalazłem w rozprawie istotnych błędów formalnych, a błędy literowe są nieliczne. Niewiele jest także nieprawidłowości stylistycznych. Występują natomiast pewne nieścisłości i usterki o charakterze językowym, formalnym lub porządkowym, do których zaliczam m.in.:

- W rozprawie występują wyrażenia nieprecyzyjne lub mające charakter tzw. żargonu inżynierskiego. Znaczenie tych wyrażeń jest na ogół intuicyjnie zrozumiałe, jednak w pracy naukowej, jaką jest rozprawa doktorska, należy używać określeń precyzyjnych i jednoznacznych. Przykłady takich wyrażeń to np.:
 - „niska waga” (str.8) – powinno być „mała gęstość”;
 - „reżim temperaturowy” (str.32, 171) – „reżim” jest słowem stosowanym głównie w politologii i naukach społecznych;

- „włóknem jest struktura posiadająca długość 100 krotnie większą od jej przekroju” (str.43) - *przekrój poprzeczny* lub po prostu *przekrój* jest to *figura płaska będąca częścią wspólną trójwymiarowej bryły i płaszczyzny przecinającą tę bryłę*. Zatem nie można porównywać długości z figurą; długość włókna można porównywać ze średnicą jego przekroju. Ponadto w świetle definicji przedstawionej przez Doktoranta włóknem nie jest struktura której iloraz długości i średnicy przekroju poprzecznego jest różny od 100, co jest nonsensem.
- „topologia ligniny” (str.46) – podstawowe znaczenie słowa *topologia* to jeden z działów matematyki, inne znaczenie to różne rodzaje wzajemnych połączeń elementów pewnej struktury (najczęściej komputerowej lub informatycznej), ewentualne użycie tego słowa w tym fragmencie tekstu rozprawy wymaga odpowiedniego wyjaśnienia;
 - „ich niskim ciężarem” (56) – powinno być: „ich małą gęstością”.
- W wielu miejscach rozprawy występuje oznaczenie „% wag.” lub „% wagowych” lub „%” - jest to nieprawidłowe gdyż powinno być „% mas.”
- W tab.11 (str.81) występuje symbol „%” – powinno być „% mas.”.
- Podczas omawiania wyników badań biokompozytu zawierającego ściśle określony napełniacz (korek, jutę lub mączkę drzewną) nie należy stosować słowa „napełniacz” lecz nazwę tego napełniacza (str.118 i dalsze).
- Badane próbki ulegały złamaniu pod wpływem uderzenia młota, a nie wahadła (str.122, podobnie str.138), 141).
- Zamiast wyrażenia „morfologia próbek” (str.146 i inne) powinno być „struktura geometryczna przełomów próbek”.
- Podpis rys.69 jest nieprawidłowy. Rysunek ten nie przedstawia „postępu krystalizacji”.

Przedstawione wyżej nieprawidłowości nie obniżają w znaczącym stopniu wartości merytorycznej rozprawy, ale wskazują na konieczność zachowania przez Doktoranta większej dyscypliny podczas przygotowywania prac naukowych oraz bardziej wnikliwego ich sprawdzania.

6. Wnioski końcowe

Podstawowym warunkiem właściwej realizacji celów rozprawy było staranne przeprowadzenie badań eksperymentalnych oraz wnikliwa analiza uzyskanych wyników. Wymagało to od Doktoranta dużej wiedzy, głównie z zakresu: (a) budowy, właściwości i sposobów wytwarzania biokompozytów polimerowych, (b) tradycyjnych i nowoczesnych technik badania różnych właściwości materiałów polimerowych, a w tym takich, jak: różnicowa kalorymetria skaningowa, termogravimetria, dynamiczna analiza mechaniczna, skaningowa mikroskopia elektronowa, wiskozymetria, chromatografia żelowa, wielostopniowa spektroskopia mas oraz spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego, (c) umiejętności poprawnej interpretacji wyników badań eksperymentalnych prowadzonych różnymi technikami i znajdowania związków przyczynowo skutkowych między nimi. Wymagało to także dużych umiejętności eksperymentatorskich, w tym z zakresu odpowiedniego przygotowania próbek badanych, doboru odpowiednich warunków ich badania oraz obsługi różnych skomplikowanych urządzeń badawczych. **Według mojej oceny Doktorant spełnił te wymagania w stopniu właściwym.**

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter **oryginalnej pracy naukowej, zawierającej ważne elementy poznawcze.** Została ona wykonana i przedstawiona zgodnie z metodologią prowadzenia oraz prezentowania prac naukowych. Wyniki badań przedstawione w rozprawie stanowią **ważny wkład Doktoranta w rozwój technologii chemicznej i inżynierii materiałowej, a w szczególności w rozwój wiedzy o biokompozytach polimerowych.** Sposób przeprowadzenia badań, osiągnięte wyniki oraz forma ich przedstawienia świadczą o **dojrzałości naukowej Doktoranta, posiadaniu przez Niego ogólnej wiedzy naukowej z zakresu szeroko pojętej technologii chemicznej i inżynierii materiałowej, a także o dobrym przygotowaniu do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.**

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr. Sebastiana Jurczyka pt.: *„Biokompozyty wybranych poliestrów biodegradowalnych”* stwierdzam, że **rozprawa ta spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz**

o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 16 marca 2003 r., poz. 595 - gdyż w niniejszym postępowaniu nadal obowiązuje ta ustawa na podstawie art. 33 ust. 1 ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw – Dz. U. z 2011 r., nr 84, poz. 455), w tym także warunki określone w art. 13 tej ustawy. Na tej podstawie **przedkładam wniosek o dopuszczenie Pana mgr. Sebastiana Jurczyka, po spełnieniu pozostałych wymogów, do publicznej obrony recenzowanej rozprawy.**



/Prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz/