



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 30 lipca 2018

dr hab. inż. Joanna Pietrasik, prof. nzw. PŁ
Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Stefanowskiego 12/16
90 – 924 Łódź
joanna.pietrasik@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sebastiana Jurczyka
pt. Biokompozyty wybranych poliestrów biodegradowalnych

Promotor: dr hab. Piotr Kurcok, prof. nzw. w CMPW PAN

Promotor pomocniczy: dr Michał Sobota

Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z dnia 27.06.2018 roku.

Mając na uwadze rosnącą produkcję tworzyw polimerowych otrzymywanych na bazie surowców petrochemicznych coraz bardziej istotnym staje się problem związany z wpływem polimerów zarówno na środowisko, jak i samo społeczeństwo. Szacuje się, że produkcja polimerów syntetycznych w 2050 roku wyniesie 810 mln ton. Niebezpieczeństwo akumulacji tego typu materiałów w środowisku naturalnym, jak również eksploatacja złóż naturalnych niezbędnych do ich wytwarzania zmuszają naukowców do poszukiwania alternatywnych źródeł produkcji polimerów biodegradowalnych.

Biopolimery, takie jak polihydroksyalkaniany PHA, które są biodegradowalnymi termoplastami, są dobrymi kandydatami dopasowującymi się do wymagań stawianych zamiennikom tworzyw pochodzenia petrochemicznego. Tego typu polimery mogą być bowiem wytwarzane w określonych warunkach przez poszczególne szczepy bakterii. Ostatnie 30 lat to czas intensywnego rozwoju w obszarze syntezy, badań właściwości, sposobu modyfikacji oraz warunków i mechanizmów degradacji polihydroksyalkanianów. Jako potencjalne obszary zastosowań tych polimerów wskazywane są odpowiednio przemysł opakowaniowy, medycyna, biomedycyna, rolnictwo, przemysł spożywczy, jak również surowce do produkcji farb. Mimo wysiłków licznych badaczy jak dotąd nie udało się obniżyć kosztów produkcji PHA i są one wyższe od kosztów produkcji

polimerów syntetycznych na bazie surowców petrochemicznych. Mając na uwadze aspekty ekologiczne rozumiane jako biodegradowalność i biokompatybilność PHA obecnie prowadzi się prace zmierzające nie tylko do obniżenia kosztów, ale również stworzenia możliwości projektowania właściwości materiałów otrzymywanych z wykorzystaniem PHA. W tym kontekście przedstawiona do recenzji praca Pana mgr Sebastiana Jurczyka, pt. „Biokompozyty wybranych poliestrów biodegradowalnych” wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących PHA.

Recenzowana praca jest bardzo obszerna, liczy bowiem 235 stron z włączeniem spisu tabel, schematów, rysunków, wykazem osiągnięć naukowych oraz cytowaną literaturą, zamieszczonych jako ostatnie części rozprawy. Jest to może zbyt wiele jak na tego typu pracę. Układ dysertacji jest tradycyjny, aczkolwiek brakuje streszczenia pracy zarówno w języku polskim, jak i angielskim. Na początku rozprawy autor zamieścił wprowadzenie, po którym następuje przegląd literatury, dalej cel i zakres pracy, część doświadczalna, omówienie wyników badań oraz podsumowanie. W moim odczuciu zdefiniowanie celu pracy po części literaturowej miało za zadanie wprowadzenie czytelnika w omawiane zagadnienia oraz wskazanie potencjalnych zagadnień, które jak dotąd nie zostały rozwiązane, a których podjął się Pan mgr Jurczyk. Zamierzenie to w mojej opinii powiodło się.

Część literaturowa zawarta na 56 stronach to spójny i przemyślany tekst wyjaśniający po pierwsze koncepcję stosowania polimerów biodegradowalnych w odniesieniu do polihydroksyalkanianów, opisujący metody ich otrzymywania, właściwości oraz sposoby modyfikacji. Druga zasadnicza część dotyczy biokompozytów, w tym napelniaczy pochodzenia naturalnego. Tekst czyta się bardzo dobrze, aczkolwiek w niektórych fragmentach ma się wrażenie, że informacje są w pewien sposób powtórzone, dotyczy to ogólnych stwierdzeń, na przykład w odniesieniu do zastosowań PHA, czy zagadnień biodegradowalności. Niewyważone wydają się informacje dotyczące różnego typu stosowanych napelniaczy. Po części może to wynikać z faktu, iż korek nie jest obiektem tak obszernych badań jak omawiane w powyższej rozprawie włókna pochodzenia naturalnego. Niewątpliwie ostatnia sekcja, przedstawiona niemal w formie abstraktu, stanowiąca niejako odniesienie do najnowszych trendów (typu napelniaczy, odniesienie do morfologii cząstek) jest w moim odczuciu myląca, jako że spodziewałabym się w tym miejscu krótkiego podsumowania wiedzy z zaznaczeniem najbardziej istotnych, niewyjaśnionych kwestii, szczególnie odnoszących się do realizowanej pracy.

Autor nie ustrzegł się w tej części rozprawy od drobnych błędów językowych, których wymienianie niczego istotnego nie wnosi. Na uwagę zasługują zapożyczenia z języka angielskiego, których tłumaczenie nie powinno stwarzać żadnych trudności, na przykład „intramolekularny mechanizm” czy „unzipping łańcucha”, (frazy zaczerpnięte ze strony 34).

Odnosząca się do części literaturowej bibliografia została starannie przygotowana, spośród 278 pozycji tylko pojedyncze odnośniki odbiegają formatem od przyjętego standardu, (na przykład pozycja 86 czy 217).

Część doświadczalna zawiera informacje na temat stosowanych odczynników, sposobu przygotowania próbek oraz opis poszczególnych metod badawczych. Ta część jest bardzo czytelna, jestem przekonana, iż podane procedury umożliwiają odtworzenie prowadzonych przez Pana mgr Sebastiana Jurczyka prac eksperymentalnych.

Kolejny rozdział – „Omówienie wyników badań” – został podzielony na kilka sekcji. Trzy pierwsze dotyczą właściwości reologicznych, mechanicznych, termicznych, morfologii oraz gęstości odpowiednio biokompozytów PHA zawierających jako wypełniacz korki, jutę oraz mączkę drzewną. Omówienie wspomnianych właściwości dla poszczególnych biokompozytów jest przedstawione w sposób niemal schematyczny. Z jednej strony jest to dużym ułatwieniem dla recenzenta, jako, że ułatwia w prosty sposób analizę danych. Z drugiej natomiast, mając na uwadze licznosc poszczególnych danych, nasuwa sugestię selektywnego doboru zamieszczonych w rozprawie wyników badań. Kolejne sekcje dotyczą odpowiednio właściwości lepkością biokompozytów z korkiem, stabilności termicznej stosowanych osnów. Dwie ostatnie sekcje poświęcono kompozytom poli(3-hydroksymaślanu) PBH zawierającym usieciowany PBH oraz recyklingowi organicznemu materiałów kompozytowych (wypełnionych korkiem) w kompoście przemysłowym. Ogólnie należy stwierdzić, iż metody charakteryzacji badanych materiałów zostały wybrane poprawnie, analiza wyników nie budzi zastrzeżeń. Każdy podrozdział kończy dobrze sformułowane i logiczne podsumowanie.

Na końcu pracy zamieszczono ogólne podsumowanie i wnioski. Niewątpliwie dużym plusem niniejszej rozprawy jest fakt, iż uzyskane wyniki mogą mieć znaczenie w praktyce przemysłowej.

Uwagi, jakie nasunęły mi się podczas czytania dysertacji są następujące:

1. Kryterium doboru wypełniacza była jego specyfika, dostępność i cena. O ile dwa ostatnie kryteria nie podlegają dyskusji, o tyle wydaje mi się, iż specyfika została nieco zmarginalizowana. Oprócz niezwykle istotnego parametru jakim jest wielkość cząstek,

niewątpliwie współczynnik kształtu czy charakterystyka powierzchniowa (energia powierzchniowa, powierzchnia właściwa), byłaby niezwykle pomocna w interpretacji poszczególnych wyników odnoszących się do biokompozytów. Tym bardziej, iż autor dysertacji używa określenia „rozwinięta powierzchnia napełniacza”, (np. str. 150).

2. Krzywe reologiczne obrazują zmianę lepkości/naprężeń ścinających w funkcji szybkości ścinania, zamieszczone w pracy wykresy odnoszą się do prędkości ścinania. Mniemam, iż to błąd edytorski, jako, że podpisy do odpowiednich rysunków są poprawne, (Rys. 17, 20).

3. Korzystnym byłoby pokazanie ich w układzie logarytmicznym i zaznaczenie w jakim zakresie wyznaczono wartości stałej K i wykładnika płynięcia n w równaniu Ostwalda-de Waele. Stała K posiada wymiar, którego nie zamieszczono w tabeli, Tabela 9.

4. Być może warto rozważyć uzupełnienie badań właściwości mechanicznych o pomiary odbojności. Są one bezpośrednio związane z elastycznością, podczas gdy na wydłużenie względne przy zerwaniu mogą mieć również wpływ inne czynniki, takie jak na przykład tworzenie się pustych przestrzeni powstałych podczas deformacji.

5. Nie jest dla mnie oczywistym stwierdzenie „...został silnie upakowany w strukturze osnowy...”, (str. 98). Proszę o wyjaśnienie.

6. Większe wartości $\tan \delta$ w funkcji temperatury (Rys. 28) dla układów nienapełnionych za wyjątkiem próbek PHBV/[R,S]PHB, mogą również sugerować brak oddziaływań międzyfazowych. Czy jest to wynikiem tylko i wyłącznie zróżnicowanej dyspersji napełniacza w badanych układach?

7. Określenie „...w takiej postaci geometrycznej (mączka)...” jest w moim odczuciu nieprecyzyjne, podanie rozkładu wielkości cząstek jest niewystarczające, (str. 134). Zdecydowanie współczynnik kształtu jest bardziej informacyjny.

Podsumowując należy powiedzieć, iż mgr Sebastian Jurczyk z powodzeniem osiągnął postawiony cel. Sformułowane logiczne wnioski są w pełni poparte przeprowadzonymi badaniami. Poprzez wykonane prace eksperymentalne wykazał, iż:

1. Wyselekcjonowane napełniacze wpływają na właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych biokompozytów.

2. W obecności tychże napełniaczy zmieniają się również właściwości fizyko-chemiczne biokompozytów (krystalizacja osnowy).

3. Korek zmienia stabilność termiczną badanych układów; czynnikami odpowiedzialnymi za takie zachowanie są obecne w korku kwasy. Szczególnie nowatorską częścią pracy jest próba wyjaśnienia mechanizmu stabilizacji termicznej biokompozytów.
4. Usieciowana frakcja PHB może pełnić rolę napelnacza w kompozytach na bazie PHB.
5. Otrzymane biokompozyty mogą być kompostowane w warunkach przemysłowych.

Większość przytoczonych uchybień nie ma istotnego znaczenia i nie podważa w żaden sposób uzyskanych wyników oraz wartości merytorycznej przedstawionej do recenzji rozprawy. W mojej ocenie Pan mgr Sebastian Jurczyk wykonał wyjątkowo solidną pracę eksperymentalną, która wymagała od niego dogłębnej wiedzy z zakresu technologii oraz fizyko-chemii polimerów. Niewątpliwie uzyskane wyniki są cennym materiałem, który umożliwi dalszy rozwój tego obszaru tematycznego.

W swoim dorobku Pan Sebastian Jurczyk ma 20 publikacji, w tym 15 w czasopismach wykazujących IF. Ponadto jest współautorem 2 rozdziałów w monografiach oraz 2 zgłoszeń patentowych. Jego badania przedstawione były na 16 konferencjach. Jest to imponujący dorobek jak na młodego adepta nauki.

Uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr Sebastiana Jurczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy Doktoranta, jak również wartość merytoryczną przedstawionej pracy wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr Sebastiana Jurczyka.

Joanna Rętnik