

dr hab. inż. Piotr Czub  
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Katedra Chemii i Technologii Polimerów

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej mgr inż. Elżbiety Getner**  
**pt. „Reaktywne mieszanie naturalnych i syntetycznych polimerów degradowalnych”**

*Podstawa opracowania recenzji:*

Uchwała Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dn. 17 grudnia 2014 r.  
(pismo Prodziekana ds. Nauki z dn. 08 stycznia 2015 r.)

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Elżbiety Getner pt. „*Reaktywne mieszanie naturalnych i syntetycznych polimerów degradowalnych*” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Ryszarda Stellera, wybitnego specjalisty z dziedziny przetwórstwa tworzyw sztucznych. Praca liczy 259 stron (a właściwie 255 stron, ponieważ spis treści rozpoczyna się na str. 5). Dość obszerna część literaturowa, licząca 83 strony, poprzedzona jest 2-stronicowym streszczeniem i równie krótkim wprowadzeniem, po których przedstawione zostały: cel, teza i zakres pracy. Układ pracy, choć nieco nietypowy, jest jednak poprawny. Część doświadczalna wraz z omówieniem wyników badań oraz załącznikami, także zawierającymi uzyskane wyniki, liczy 149 stron. Zachowane więc zostały właściwe proporcje objętości części literaturowej i doświadczalnej. Praca zawiera 219 odnośników literaturowych.

Celem pracy było przeprowadzenie systematycznych badań procesu mieszania w stanie uplastycznionym wybranych polimerów naturalnych z wytypowanymi biodegradowalnymi poliestrami alifatycznymi, a także określenie właściwości otrzymanych kompozycji. Praca obejmowała przygotowanie pięciu serii kompozycji skrobi oraz glutenu z polikaprolaktonem, poli(kwasem mlekowym) i polihydroksymaślanem (o różnej zawartości polimeru naturalnego), dobór środków pomocniczych ułatwiających przetwarzanie wybranych polimerów oraz parametrów ich mieszania metodą walcowania, a następnie zbadanie właściwości przetwórczych i mechanicznych kompozycji, a także ich podatności na działanie wody i biodegradację. Ponadto, dla wybranych kompozycji, przeprowadzono szczegółowe badania strukturalne i reologiczne oraz badania właściwości termicznych. Chciałbym z uznaniem podkreślić, że tak sformułowany cel wymagał przeprowadzenia bardzo obszernych badań, przy realizacji których Doktorantka musiała wykazać się dużą wiedzą z zakresu metod przetwórstwa polimerów i tworzyw sztucznych, fizykochemii polimerów, jak również metod badań: budowy chemicznej i morfologii polimerów oraz ich właściwości.

Tematyka pracy dotyczy, jak słusznie podkreśliła to Doktorantka, dwóch bardzo ważnych kierunków rozwoju technologii polimerów: maksymalnego wykorzystania znanych już polimerów syntetycznych poprzez modyfikację (fizyczną lub chemiczną) ich właściwości oraz coraz szerszego wykorzystania polimerów naturalnych, a także polimerów otrzymanych z surowców pochodzenia naturalnego, najlepiej ze źródeł odnawialnych. Zwłaszcza ten drugi kierunek nabiera w ostatnich latach szczególnego znaczenia ze względu na szereg uwarunkowań, począwszy od względów ekonomicznych, poprzez prawne, po społeczne i środowiskowe. Perspektywa wyczerpania się zasobów surowców petrochemicznych, ale też zależność ich ceny

od sytuacji politycznej na świecie, jak również niekorzystne dla środowiska naturalnego skutki działalności przemysłu wydobywczego i przetwórczego tych surowców, zmuszają do poszukiwania możliwości szerszego wykorzystania surowców pochodzenia naturalnego, także w technologii tworzyw sztucznych. Drugim, nie mniej istotnym aspektem, związanym z ochroną środowiska naturalnego, jest problem zagospodarowania poużytkowych odpadów z tworzyw sztucznych, których ilość zwiększa się każdego roku w efekcie coraz szerszego wykorzystania polimerów. Wydaje się, że niezwykle obiecującym rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie materiałów polimerowych zdolnych do biodegradacji. Tematyka pracy jest więc aktualna i bardzo ważna, zarówno pod względem naukowym, jak i praktycznym.

### *Ocena części literaturowej*

Ta część pracy rozpoczyna się od omówienia kluczowych dla tematyki rozprawy zagadnień mieszania polimerów oraz charakterystyki mieszanin polimerowych. O ile w przypadku pierwszego zagadnienia Doktorantka ograniczyła się do przedstawienia tylko jednego sposobu mieszania polimerów (w stanie uplastycznionym), prowadzonego jedną metodą (walcowania), o tyle mieszaniny polimerowe zostały omówione bardzo dokładnie, ze szczególnym uwzględnieniem termodynamiki tych układów, morfologii i właściwości reologicznych. Doktorantka zwróciła uwagę na znane problemy związane z otrzymaniem mieszanin polimerów, które w większości przypadków są wzajemnie niemieszalne, a następnie przedstawiła metody pokonania tych trudności. W kolejnych podrozdziałach scharakteryzowane zostały polimery biodegradowalne i naturalne, przy czym Doktorantka skupiła się na dokładnym omówieniu tych poliestrów alifatycznych, polisacharydów i białek, które zostały wykorzystane do przygotowania mieszanin polimerowych, będących przedmiotem badań. Bardzo ważną część przeglądu literaturowego stanowi rozdział poświęcony przedstawieniu stanu wiedzy na temat mieszanin degradowalnych poliestrów alifatycznych z polimerami naturalnymi, w tym również zjawisk towarzyszących procesowi mieszania obydwu typów materiałów polimerowych, ich wzajemnych oddziaływań oraz sposobów kompatybilizacji. Na koniec Doktorantka właściwie tylko zarysowała zagadnienie biodegradacji materiałów polimerowych. Ponieważ jest to istotna tematyka z uwagi na założony cel i zakres pracy, pozostaje wrażenie pewnego niedosytu. Ze względu na zamieszczoną w dalszej części pracy dyskusję wyników badań przebiegu biodegradacji otrzymanych kompozycji polimerowych, szkoda też, że ten rozdział nie zawiera schematów reakcji przedstawiających zachodzącą w różnych warunkach degradację wybranych do badań poliestrów, a także powstające produkty rozpadu. Może warto byłoby również wskazać elementy budowy łańcuchów badanych polimerów, szczególnie podatne na działanie różnych czynników powodujących biodegradację.

Część literaturowa jest dość obszerna, ale zawiera informacje faktycznie bezpośrednio związane z zakresem tematycznym części doświadczalnej. Została napisana w przystępny i ciekawy sposób, poprawną polszczyzną. Opiera się na solidnym i aktualnym przeglądzie literatury, obejmującym zarówno prace fundamentalne (jak chociażby w przypadku omówienia termodynamiki mieszanin polimerowych), jak i doniesienia z ostatnich lat. Szkoda tylko, że część literaturowa nie kończy się podsumowaniem, które szczegółowo nakreśliłoby potrzebę przeprowadzenia zaplanowanych badań w świetle przedstawionego stanu wiedzy naukowej i technicznej na temat mieszanin degradowalnych polimerów naturalnych z syntetycznymi.

Uwagi szczegółowe odnośnie części literaturowej przedstawiam poniżej:

- str. 16, skoro wymieniono zalety eksploatacyjne procesu mieszania, jako metody produkcji materiałów polimerowych o określonych właściwościach użytkowych, warto byłoby wskazać również wady tego procesu,

- str. 18, brak zgodności opisu procesu walcowania z rysunkiem 3.1; podano, że: „*Mieszane tworzywo przylega do walca o mniejszej  $\omega$ ...*”, natomiast na rysunku widać tworzywo przylegające do walca, który porusza się z większą prędkością kątową (co zresztą jest zgodne z rzeczywistym przebiegiem tego procesu),
- str. 27, w zdaniu: „*polega na zanikaniu ruchów ok. 50 segmentów...*” brakuje prawdopodobnie „%” po liczbie 50,
- str. 28, zamiast: „*podstawników atomów węgla*” powinno być: „*podstawników przy atomach węgla*”,
- str. 31, rys. 3.2: nie rozumiem określenia: „*kopolimery szczepione grupami końcowymi*”; poza tym trudno jest uznać, że rys. 3.2a przedstawia kopolimer diblokowy skoro wszystkie mery wyglądają jednakowo (choć przedstawiony sposób lokalizacji łańcuchów polimeru na granicy faz wskazuje, że faktycznie mógłby to być kopolimer diblokowy),
- str. 39 i dalej, wydaje mi się, że zamiast terminu: „*rozwój morfologii*” lepiej byłoby stosować np. określenie: „*(u)kształtowanie struktury*”,
- str. 50, może warto byłoby przytoczyć przykładowe opinie, które: „*skutecznie, lecz bezpodstawnie hamowały wdrażanie polimerów biodegradowalnych do przemysłu*” (zresztą powinno być: „*w przemyśle*”)?
- str. 56, pierwsza linijka od dołu, opisując syntezę PLA warto byłoby wymienić zastosowany katalizator,
- str. 81, marka Greenpol należy obecnie do koreańskiej firmy SK Innovation Co., Ltd.,
- str. 82, w odniesieniu do polimerów chodzi oczywiście o średni ciężar cząsteczkowy ( $\overline{M}_w$ ),
- str. 87, skrót DIH („*izocyjanianowy środek sieciujący*”) wymaga wyjaśnienia; ponadto określenie: „*przebieg intensywnych efektów międzyfazowych*” jest niepoprawne.

Część z wymienionych powyżej uwag może być oczywiście dyskusyjna. Dostrzeżone podczas lektury pracy potknięcia natury stylistycznej i redakcyjnej przekazałem Doktorantce. Wskazane uchybienia uważam za drobne i nie wpływające na pozytywną ocenę części literaturowej. Nie mam żadnych zastrzeżeń co do jej zawartości merytorycznej. Ponadto, chciałbym podkreślić, że ta część, jak i generalnie cała praca, została przygotowana starannie pod względem edytorskim i stylistycznym. Tylko sporadycznie trafiają się drobne niedociągnięcia, typu brakujących przecinków lub pozostawionych na końcach linii liter: z, w, i, a, itp.

#### *Ocena części doświadczalnej i omówienia wyników badań*

Część doświadczalna, zawierająca: charakterystykę użytych materiałów, a także opis sposobu przygotowania i formowania kompozycji oraz wykorzystanych metod badawczych, jest bardzo szczegółowa i zawiera niezbędne informacje. Właściwie brakuje tylko numerów norm, zgodnie z którymi przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie oraz chłonności wody i zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie. Można byłoby również zamieścić informację o producencie i modelu dwuwalcarki laboratoryjnej wykorzystanej do homogenizacji składników kompozycji. W tab. 4.1. podano średni ciężar cząsteczkowy użytych w badaniach poliestrów alifatycznych. Zapewne producent nie sprecyzował, o jaki średni ciężar cząsteczkowy chodzi. Szkoda, że Doktorantka sama nie wyznaczyła średnich ciężarów cząsteczkowych i polidispersyjności tych polimerów. Mam też dwie drobne uwagi: oznaczenie stopnia czystości surowca podaje się z małej litery (str. 99 i 100), a po dwukropku również rozpoczyna się z małej litery (str. 106).

Omówienie wyników badań rozpoczyna się od uzasadnienia wyboru składników mieszanin polimerowych oraz opisu wstępnych badań, których celem było dobranie metody i warunków przetwarzania przygotowanych kompozycji. Ostatecznie zdecydowano się na zastosowanie metody walcowania, która choć jest prosta, to jednak nie jest typowym sposobem przygotowywania mieszanin polimerowych. Krótka informacja na temat badań wstępnych nie odzwierciedla ogromnego nakładu pracy, którą musiała wykonać Doktorantka, zarówno przy doborze warunków mieszania kompozycji, jak i formowania próbek do dalszych badań. Chciałbym podkreślić, że przygotowanych zostało blisko 80 kompozycji o różnym składzie, który także należało najpierw ustalić metodą prób i błędów. Kierując się względami ekonomicznymi i oczekiwaną większą podatnością na biodegradację, Doktorantka zdecydowała się na wprowadzenie do poliestrów alifatycznych stosunkowo dużej ilości polimerów naturalnych. Taka ilość skrobi i glutenu oraz ich właściwości w formie natywnej (np. mała odporność termiczna glutenu, czy kruchość skrobi i trudności w jej przetwarzaniu), jak również cechy wybranych poliestrów alifatycznych (np. duża kruchość PHB), a przede wszystkim brak mieszalności obydwu grup polimerów, były oczywiście przyczyną występowania problemów z uzyskaniem układów mieszalnych lub częściowo mieszalnych. Trudności te należało pokonać, dobierając odpowiednie metody modyfikacji i kompatybilizacji składników mieszanin. Zadanie było trudne, ale jak dowiodły dalsze badania, Doktorantka bardzo dobrze poradziła sobie z tym wyzwaniem. Zdecydowała się poddać plastyfikacji zarówno skrobię (wybierając do tego celu glicerynę), jak i gluten (również przy użyciu gliceryny oraz kwasu mlekowego). Dodatkowo, sprawdziła możliwość poprawy kompatybilności skrobi z wybranymi poliestrami na drodze jej modyfikacji chemicznej przy użyciu kwasów dikarboksylowych (szczawinowego i bursztynowego). Metodę plastyfikacji Doktorantka zastosowała także w przypadku polihydroksymaślanu, prowadząc modyfikację poliestru na trzy sposoby i stosując do tego celu: trimaślan gliceryny, poli(glikol etylenowy) oraz ich mieszaninę. Wybór wskazanych metod oraz środków modyfikacji został dobrze umotywowany i oparty na solidnej analizie doniesień literaturowych. Osiągnięcie założonego celu modyfikacji składników mieszanin polimerowych potwierdziły m.in. badania ich struktury, przeprowadzone metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Stwierdzono, że w wyniku homogenizacji w stanie uplastycznionym nastąpiło zmniejszenie rozmiarów, a nawet zanik wyraźnej struktury granul skrobi i glutenu, a także rozmycie granicy faz pomiędzy składnikami mieszaniny lub wręcz jej zniknięcie. Zaobserwowane przemiany struktury fizycznej kompozycji znalazły odzwierciedlenie w zmianie temperatury zeszklenia i topnienia oraz stopnia krystaliczności.

W kolejnych rozdziałach swojej dysertacji Doktorantka przedstawiła i omówiła wyniki badań wybranych właściwości przygotowanych mieszanin polimerowych. Przy tak dużej ilości przebadanych kompozycji i tak szerokim zakresie przeprowadzonych badań, bardzo dobrym rozwiązaniem było zamieszczenie części uzyskanych wyników w załączniku. Taki sposób przedstawienia wyników znacznie ułatwia lekturę rozdziałów poświęconych ich omówieniu i dyskusji. W pierwszej kolejności Doktorantka zbadała właściwości mechaniczne (wytrzymałość na statyczne rozciąganie, udarność zmierzoną metodą Charpy'ego – bez karbu i twardość Brinella) mieszanin. Jak się można było spodziewać, dodatek skrobi i glutenu na ogół powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz udarności poliestrów alifatycznych. Jednocześnie jednak, w przypadku niektórych układów (w zależności od składu mieszaniny i zastosowanych metod plastyfikacji oraz kompatybilizacji), stwierdzono zwiększenie wartości modułu Younga i twardości. Analizę wyników badań właściwości mechanicznych utrudnia nie tylko ilość zebranych danych, ale również brak regularności obserwowanych zmian, który charakteryzuje wszystkie przebadane kompozycje. Chciałbym podkreślić, że

Doktorantka dobrze poradziła sobie również i z tym wyzwaniem. Przeprowadziła bardzo ciekawą dyskusję, odnosząc się w niej do wyników innych przeprowadzonych badań (masowego wskaźnika płynięcia, lepkosprężystości liniowej i nieliniowej, a w niektórych przypadkach także zmian lepkości w funkcji ścinania), co umożliwiło analizę nie tylko pojedynczych parametrów, ale w sposób całościowy – struktury otrzymanych mieszanin polimerowych. Ważnych informacji w tej kwestii dostarczyła także analiza wspomnianą już metodą SEM, jak również badania przeprowadzone metodami: DMTA, DSC, TG i DTG oraz FT-IR. Dyskusja jest logiczna i przekonująca, a sformułowane przez Doktorantkę wnioski odnośnie wzajemnych oddziaływań (lub też ich braku) pomiędzy składnikami zbadanych mieszanin zostały poparte dogłębną analizą wyników przeprowadzonych badań oraz informacjami zebranymi w trakcie przeglądu literatury. Trochę szkoda, że analizując stabilność termiczną badanych kompozycji Doktorantka ograniczyła się jedynie do wskazania ilości zaobserwowanych etapów procesu degradacji i nie zaproponowała (lub nie sprawdziła w literaturze) mechanizmu tych procesów. Biorąc jednak pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań zakładam, że może to być interesujący temat dalszych prac w przyszłości.

Jednym z celów pracy było otrzymanie na drodze reaktywnej homogenizacji polimerów naturalnych z poliestrami alifatycznymi nowych materiałów o większej od czystych poliestrów podatności na biodegradację. Dlatego też ważną część pracy stanowią badania chłonności wody przez otrzymane mieszaniny polimerowe oraz zawartości w nich substancji rozpuszczalnych w wodzie – te ostatnie przeprowadzone zostały w warunkach statycznego moczenia oraz przepływu burzliwego. Jak można się było spodziewać, dodatek polimerów naturalnych, które mają charakter hydrofilowy, spowodował większą chłonności wody przez mieszaniny w porównaniu z czystymi poliestrami. Odnosząc się do wyników tych badań, prosiłbym o wyjaśnienie dlaczego i w jaki sposób miałyby ulegać rozpadowi w środowisku wodnym gluten plastyfikowany kwasem mlekowym. Zastanawiające są również wyniki przedstawione na rys. 5.57, a konkretnie ujemne wartości parametru  $r$  (zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie). Ponieważ Doktorantka nie skomentowała tych wyników, prosiłbym o wyjaśnienie, jak należy je interpretować. Wydaje mi się, że warto byłoby podjąć próbę określenia, jakie to substancji ulegają wymyciu wodą, zwłaszcza w kontekście wspomnianej możliwości rozpadu zmodyfikowanego glutenu. Kolejnym etapem tej części pracy były badania przebiegu biodegradacji otrzymanych mieszanin polimerowych na skutek działania bakterii i grzybów kompostowych, przeprowadzone z wykorzystaniem dwóch rodzajów podłoża: pożywki agarowej i gleby ogrodowej. W tej części omówienia wyników badań zabrakło informacji, działaniu jakich konkretnie bakterii oraz grzybów zostały poddane próbki (wymieniono tylko grzyby rodzaju *Aspergillus*). Należałoby również wyjaśnić, jakiego rodzaju „związki o dużej toksyczności, które hamują porost grzybów i bakterii” wydzielają się z kompozycji na bazie polikaprolaktonu (str. 190). Warto podkreślić, że Doktorantka nie ograniczyła się do zbadania przebiegu biodegradacji kompozycji polimerowych jedynie w sposób ilościowy, wyrażony przez porównanie wielkości ubytku masy próbek, i do oceny wizualnej powierzchni tych próbek. Po zakończeniu biodegradacji sprawdziła: wytrzymałość na statyczne rozciąganie i udatność próbek, które nie uległy zbyt daleko posuniętej destrukcji. Wykorzystując metodą spektroskopii FT-IR oraz DSC, przeprowadziła także analizę zmian w strukturze chemicznej i we właściwościach termicznych wybranych kompozycji polimerowych. W ten sposób, kolejny raz, Doktorantka pokazała dojrzałe podejście do prowadzenia badań naukowych, umiejętność wykorzystania różnych metod badawczych, a także zdolność do kompleksowej analizy i oceny zjawisk zachodzących podczas różnych procesów, jakim są poddawane polimery w trakcie ich syntezy, modyfikacji, przetwórstwa i użytkowania.

Z obowiązku recenzenta przedstawiam poniżej kilka uwag szczegółowych do części doświadczałnej i omówienia wyników badań:

- str. 123, co prawda nazwa mieszalnika typu *kneter* jest powszechnie używana, ale sądzę, że w pracy naukowej można byłoby jednak używać polskiej nazwy: *gniotownik*,
- str. 125, szkoda, że Doktorantka nie przedstawiła za pomocą schematów reakcji złożonego przebiegu modyfikacji chemicznej skrobi przy użyciu kwasów dikarboksylowych oraz przebiegu jej reaktywnego przetwarzania z poliestrami,
- str. 139, sądzę, że warto byłoby pokazać schematy reakcji tworzenia kwasu mrówkowego i alkoholu allilowego, zachodzących podczas ogrzewania kompozycji PCL-skrobia, podobnie jak i produktów, wspomnianych jako potencjalnie możliwe, reakcji częściowego rozpadu struktury skrobi i pękania łańcuchów poliestru,
- str. 140, jakie reakcje miała na myśli Autorka pisząc: „... wartość MFR mieszanin spada i to poniżej wartości czystego PLA prawdopodobnie wskutek reakcji między składnikami”; poza tym, powinno być: „poniżej wartości dla czystego PLA”,
- str. 143 (pierwsza linijka powyżej rysunku), warto byłoby doprecyzować, o jakie reakcje zachodzące pomiędzy składnikami układu PHB-skrobia i powodujące stabilizację struktury tej mieszaniny chodzi,
- str. 159, w zdaniu kończącym się stwierdzeniem: „...wskutek nadmiernej degradacji” należy doprecyzować, degradację jakiego składnika mieszaniny miała na myśli Autorka,
- str. 179, wyniki badań metodą Vicata warte są nieco dłuższego komentarza, a przynajmniej wyjaśnienia, co Autorka rozumie przez: „oczywiste przypadki”,
- str. 180, rys. 5.47, zgodnie z informacją podaną na str. 102, użyta w badaniach skrobia natywna zawierała 3,9 % wag. wilgoci; z kolei na termogramie przedstawionym na rys. 5.47 widać 10-proc. ubytek masy w pierwszym etapie degradacji – przypisanym utracie zaabsorbowanej wilgoci; jak można wytłumaczyć tę rozbieżność?
- str. 181, co Autorka miała na myśli pisząc: „...co związane jest z rozkładem wody”? o jaką wodę chodzi? podobnie na str. 182 – w odniesieniu do kompozycji PLA-skrobia,
- str. 182, w komentarzu do rys. 5.49 znajduje się następująca informacja: „...poliester (w domyśle: PLA) jest zdecydowanie mniej stabilny termicznie niż skrobia, ponieważ zaczyna degradować już w temperaturze 240°C...”, natomiast z termogramów zamieszczonych na przywołanym rysunku wynika, że jest odwrotnie – PLA charakteryzuje się większą stabilnością termiczną (co jest zresztą zgodne z danymi zamieszczonymi na str. 180, w tabeli 5.7),
- str. 196, Autorka stwierdziła, że próbki poddane biodegradacji w glebie wykazują zdecydowanie większe uszkodzenia niż próbki umieszczone na podłożu agarowym, jednak patrząc na zdjęcia zamieszczone w tabeli 5.15 można odnieść inne wrażenie.

Oprócz wymienionych powyżej uwag, mam również trzy pytania i proszę o odpowiedź na nie:

1. jak Doktorantka rozumie działanie użytych kwasów dikarboksylowych jako stabilizatorów zapobiegających retrogradacji skrobi i regulatorów szybkości procesów biodegradacji?
2. czy Doktorantka próbowała przeprowadzić analizę swoich mieszanin polimerowych pod kątem zależności opisanych w części literaturowej na str. 21?
3. czy Doktorantka rozważała zastosowanie np. metody chromatografii żelowej do wykrycia i zbadania ciężaru cząsteczkowego produktów rozkładu mieszanin polimerowych, zachodzącego w trakcie procesu przetwórstwa w podwyższonej temperaturze, czy też

w trakcie biodegradacji (przy okazji również do określenia zmian zachodzących w ciężarze cząsteczkowym polimerów ulegających degradacji)?

Podobnie, jak w przypadku oceny części literaturowej, dostrzeżone drobne potknięcia natury stylistycznej i redakcyjnej przekazałem Doktorantce. Niezależnie od przedstawionych powyżej uwag bardzo wysoko oceniam tę część pracy, szczególnie ze względu na kompleksowość oraz zakres przeprowadzonych badań, dużą ilość bardzo umiejętnie wykorzystanych metod badawczych, a także interpretację uzyskanych wyników. Uważam, że zamykające pracę wnioski zostały sformułowane w poprawny, chociaż może w nieco oszczędny sposób. Nie znalazłem wniosku wynikającego z badań stabilności termicznej mieszanin. Można byłoby również doprecyzować we wniosku nr 4, jaką zależność oraz jakie trendy miała na myśli Doktorantka w przypadku badań przetwarzalności i właściwości reologicznych.

### *Podsumowanie*

Wybór tematyki pracy doktorskiej Pani mgr inż. Elżbiety Getner uważam za bardzo słuszny. Niezależnie od wymienionych już przeze mnie względów, warto podkreślić, że wybrane do badań biodegradowalne poliestry alifatyczne, otrzymywane na drodze biosyntezy lub z surowców pochodzenia naturalnego, nabierają coraz większego znaczenia i są przedmiotem prac licznych zespołów badawczych na całym świecie. Prace te zmierzają przede wszystkim do obniżenia ceny tych wartościowych polimerów, wykorzystywanych m.in. do zastosowań biomedycznych, a także do poprawy ich właściwości. Tym większe znaczenie ma więc fakt, że proponowana metoda sporządzania mieszanin wybranych polimerów w celu ich modyfikacji jest dobrze znana, stosunkowo prosta i nie wymaga użycia drogiego sprzętu.

Stwierdzam, że Pani mgr inż. Elżbieta Getner przeprowadziła bardzo szeroko zakrojone badania, obejmujące zarówno dobór metody, jak i warunków przewarzenia mieszanin biodegradowalnych poliestrów alifatycznych z polimerami naturalnymi, ale także szczegółową charakterystykę struktury fizycznej i chemicznej oraz właściwości mechanicznych, termicznych i podatności na biodegradację otrzymanych układów. Badania te, przeprowadzone przy użyciu wielu metod analitycznych, wymagały bardzo dużego nakładu pracy, szerokiej wiedzy, jak również systematyczności, dokładności i bardzo dobrej organizacji. Doktorantce udało się w sposób pozytywny zweryfikować postawioną na wstępie pracy tezę, iż odpowiednie dobranie warunków mieszania oraz modyfikatorów dla poszczególnych składników biodegradowalnych kompozycji polimerowych, na skutek tworzenia oddziaływań o charakterze fizycznym lub chemicznym, wpływa na poprawę kompatybilności polimerów, które w stanie czystym są termodynamicznie niemieszalne. Omawiając bardzo szczegółowo zagadnienia dotyczące procesu mieszania, zarówno w części literaturowej, jak i w trakcie dyskusji wyników własnych badań, Doktorantka zwróciła uwagę na fakt, że jest to skomplikowany proces, w którym o możliwości uzyskania zadawalającego efektu decyduje szereg parametrów, a część niektórych właściwości mieszanin jest nieprzewidywalna. Doktorantce udało się również osiągnąć założoną poprawę biodegradowalności wybranych poliestrów alifatycznych. Uzyskane w toku badań wyniki uważam za interesujące i wartościowe pod względem naukowym oraz przydatne pod kątem praktycznego zastosowania otrzymanych mieszanin polimerowych.

Za najistotniejsze osiągnięcia Doktorantki, stanowiące o oryginalności rozwiązania, wskazanego w celu pracy, problemu naukowego, uważam: opracowanie nowych, skutecznych metod modyfikacji glutenu i skrobi pod kątem ich zastosowania jako składników mieszanin z biodegradowalnymi poliestrami, a także przeprowadzenie nowatorskich badań nad otrzymywaniem i właściwościami kompozycji PHB z glutenem. Niewątpliwie jednak największą zasługą

Doktorantki jest udowodnienie, że tak prostą metodę, jaką jest walcowanie, można z powodzeniem wykorzystać do otrzymywania mieszanin polimerów naturalnych z poliestrami alifatycznymi na drodze reaktywnej homogenizacji w stanie uplastycznionym.

*Wniosek końcowy*

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca z nawiązką spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dn. 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 596, wraz z późniejszymi zmianami). Dlatego składam wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Elżbiety Getner do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo szeroki zakres przeprowadzonych badań, stopień złożoności analizowanych zależności, a także dojrzałość przeprowadzonej dyskusji naukowej i wykazaną przy tym dużą wiedzę, składam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Elżbiety Getner.

Kraków, dn. 13.02.2015

