

Prof. dr hab. inż. Józef T. Haponiuk  
Politechnika Gdańska  
Wydział Chemiczny

### Recenzja

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

Przesłana mi do oceny praca doktorska została wykonana w Zakładzie Inżynierii i Technologii Polimerów, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Ryszarda Stellera.

Układ pracy jest typowy dla prac doktorskich. Praca została przedstawiona na 218 stronach, załączniki w postaci tabel i wykresów zajmują dodatkowo 40 stron. Część literaturowa mieści się na 84 stronach, część eksperymentalna wraz z wnioskami zajmuje 109 stron, spis literatury zawiera 219 pozycji, ale nieco zdziwił mnie brak w nim artykułów samej Doktorantki, która wraz z Promotorem opublikowała w Przemysle Chemicznym dwie prace na temat mieszanin polimerów syntetycznych i naturalnych jako materiałów degradowalnych (numery 2012/12 i 2014/11), jak również artykuły w czasopiśmie Przetwórstwo Tworzyw na temat wpływu dodatku skrobi, jako polimeru naturalnego oraz gliceryny, jako plastyfikatora, na właściwości kompozycji PCL i PHB (nr 3 z 2011 roku), czy też na temat wpływu modyfikacji skrobi za pomocą gliceryny i kwasu szczawowego na wybrane właściwości mieszanin z PLA (nr 5 z 2013 roku). Moim zdaniem niezbędne jest zamieszczenie w pracy doktorskiej wykazu dorobku naukowego jej autorki lub autora, gdyż oznacza to częściową weryfikację przez środowisko naukowe tematyki i wyników pracy.

W części literaturowej Doktorantka podsumowuje stan wiedzy na temat mieszalności polimerów oraz stosowanych w pracy biodegradowalnych polimerów syntetycznych i naturalnych, a także ich mieszanin. Znana z podręczników teoria układów termodynamicznie mieszalnych, nie znajdująca zastosowania w przedłożonej pracy, mogłaby zostać przedstawiona mniej obszernie. W dalszej części przegląd literaturowy bardzo dobrze wprowadza w tematykę podjętych badań, gdyż zawiera dużą ilość konkretnych informacji dotyczących właściwości badanych polimerów biodegradowalnych i ich mieszanin. Doktorantka przyjęła jako cel pracy zbadanie zdolności mieszania w stanie uplastycznionym skrobi i glutenu z biodegradowalnymi

poliestrami alifatycznymi, polihydroksymaślanem, polikaprolaktonem i poli(kwasem mlekowym), przyjmując jako tezę pracy, że odpowiedni dobór warunków mieszania oraz modyfikatorów wpływa na poprawę kompatybilności polimerów, które w stanie czystym są termodynamicznie niemieszalne. Tak przedstawiona teza pracy nieco razi swoją oczywistością i ogólnością i sprawia wrażenie jedynie formalnego zapisu.

Część doświadczalną rozpoczyna charakterystyka używanych materiałów. Stosowany PCL typu Capa 6800 jest diolem, tę informację pozostawiono w domyśle. PHB został przedstawiony pod nazwą ogólną Biomer, obejmującą szereg produktów. Można postawić tu pytanie, dlaczego nie zastosowano kopolimeru PHB-PHV, mniej kruchego (problem plastyfikatora) i o lepszej charakterystyce przetwórczej, również dostępnego w firmie Biomer? Wszystkie polimery stosowano bez uprzedniego suszenia, wyjaśniając to łatwą możliwością odparowania wody podczas walcowania, czy jednak temperatura 130 -140<sup>o</sup> nie stwarzała zbytniego ryzyka degradacji hydrolytycznej poliestrów?

Wykorzystując technikę mieszania na walcach Doktorantka sporządziła 5 serii mieszanin, PCL ze skrobią, PCL z glutenem, PHB ze skrobią, PHB z glutenem oraz PLA ze skrobią. Skrobię stosowano czystą lub plastyfikowaną przy pomocy gliceryny, ewentualnie z dodatkiem kwasu szczawiowego lub kwasu bursztynowego. Gluten stosowano czysty lub plastyfikowany przy pomocy gliceryny lub kwasu mlekowego. PHB stosowano czysty lub plastyfikowany za pomocą poli(glikolu etylenowego) i/lub trimaślanu gliceryny. Otrzymane próbki podano badaniom właściwości mechanicznych, reologicznych, termicznych, strukturalnych oraz określono ich podatność na biodegradację w warunkach laboratoryjnych i polowych. Dobór techniki pomiarowych jest odpowiedni i wystarczający dla realizacji celów pracy przedłożonej pracy doktorskiej.

Zastosowanie walcarki do wytwarzania mieszanin polimerów częściowo krystalicznych i o stosunkowo wysokiej temperaturze zeszklenia mogło stwarzać wiele trudności, nawet przy stosowaniu plastyfikatorów. Jaka była przyczepność przetwarzanego materiału do powierzchni walców? Czy możliwe było uzyskanie jednego arkusza, czy też otrzymywano zwykle skrawki materiału? Czy podejmowano próby korelacji wielkości szczeliny i liczby obrotów walców z morfologią otrzymywanych mieszanin?

Na stronie 124 Doktorantka rozpoczyna omawianie składu i warunków homogenizacji mieszanin. Jak należy rozumieć kilkakrotne obniżenie wartości

temperatury zeszklenia PHB w wyniku plastyfikacji za pomocą trimaślanu gliceryny? Na stronie 125 znajdujemy informację, że gliceryna jest mało skutecznym plastyfikatorem glutenu, czy jest tak rzeczywiście? [więcej informacji: Redl, A., Morel, M. H., Bonicel, J., Guilbert, S., & Vergnes, B. (1999). Rheological properties of gluten plasticized with glycerol: dependence on temperature, glycerol content and mixing conditions. *Rheologica acta*, 38(4), 311-320].

Właściwości mechaniczne otrzymanych mieszanin scharakteryzowano za pomocą wartości wytrzymałości na rozciąganie, modułu Younga, udarności Charpy'ego i twardości Brinella. Dla niektórych układów, np. PCL-gluten, zaobserwowano dwa zakresy modułu sprężystości podłużnej, przy czym pierwszy zakres w obszarze małych odkształceń zinterpretowano jako prawdopodobny zakres entropowej sprężystości kauczukowej, wynikający z istnienia elastycznej warstwy pośredniej. Czy stwierdzono w takim razie powrót elastyczny do pierwotnego wymiaru?

Uzyskane wyniki właściwości mechanicznych trudno jest zinterpretować jedynie na podstawie ich składu, gdyż istotną rolę należy przypisać ich budowie fazowej, omówionej w dalszej części na podstawie badań metodami DMA, DSC i mikroskopii elektronowej.

Właściwości reologiczne mieszanin scharakteryzowano za pomocą pomiarów masowego wskaźnika płynięcia i zależności lepkości od szybkości ścinania. Nie jestem przekonany, czy aparat do pomiarów masowego wskaźnika płynięcia jest odpowiednim urządzeniem do badania stabilności termicznej mieszanin, ale przyznaję, że uzyskano możliwość jakościowego porównania stabilności termicznej różnych układów. Znacznie większa płynność próbek otrzymanych z udziałem kwasu szczawiowego moim zdaniem bardziej wskazuje na to, że ten kwas bardziej działa degradująco niż kompatybilizująco. Podobny efekt wystąpił w przypadku glutenu i kwasu mlekowego.

Praca mającej w tytule termin „mieszanie reaktywne” powinna moim zdaniem zawierać równania lub schematy możliwych reakcji chemicznych oraz ich potwierdzenie uzyskane metodami analitycznymi. Proszę więc Doktorantkę o zaprezentowanie podczas obrony pracy odpowiednich reakcji uzasadniających kwalifikację sposobu wykonywania badanych mieszanin jako technikę mieszania reaktywnego.

Badania metodami analizy termicznej, DMA, DSC i TG wykonano i zinterpretowano prawidłowo. Dla bardziej wnikliwej interpretacji przemian fazowych korzystne jest potwierdzenie istotności pików zależności temperaturowej tangensa kąta

stratności poprzez odpowiednie piki występujące na krzywej zależności temperaturowej modułu stratności.

Ocena podatności na działanie środowiska obejmowała badania chłonności wody, ocenę stopnia wymywania składników mieszanin oraz badanie wpływu mikroorganizmów na zmiany właściwości mieszanin. Ze względów praktycznych korzystna jest dobra odporność na działanie wody przy jednocześnie dobrej podatności na działanie mikroorganizmów w warunkach kompostowania, ale tę cechę wykazywały jedynie mieszaniny zawierające czysty PHB.

Wnioski przedstawione w końcowej części pracy są w swej ogólności prawidłowe i wynikają w pełni z przeprowadzonych badań. Ze względu na fakt, że materiał doświadczalny obejmował 70 próbek pochodzących z 5 serii mieszanin, to można było oczekiwać wytypowania próbek o najbardziej korzystnych cechach przetwórczych i użytkowych, proszę o przeprowadzenie odpowiedniej prezentacji w trakcie publicznej oceny pracy.

Językowo praca jest na dobrym poziomie. Niedociągnięcia są nieliczne. Doktorantka zalicza do właściwości metody badań, przykładowo mikroskopia nie jest właściwością strukturalną, wiskozymetria nie jest właściwością reologiczną. Angielskie „rezin” to nie zawsze po polsku żywica. Podczas walcowania otrzymano skóry. „Tabele dla innych serii są identyczne pod względem zawartości” – str 127 – przecież zawierają inne wartości pomimo takich samych nagłówków kolumn.

W odniesieniu do założonego celu pracy mogę stwierdzić, że rezultaty osiągnięte w pracy mgr inż. Elżbiety Getner przybliżyły możliwość opracowania materiałów degradujących o znaczeniu praktycznym, to znaczy przede wszystkim o odpowiednio niskiej cenie, z wykorzystaniem kompozycji biodegradowalnych polimerów syntetycznych i naturalnych. przy zastosowaniu zaproponowanych modyfikacji fizycznych i chemicznych. Doktorantka wykazała się umiejętnością dobrego planowania doświadczeń i prawidłowej interpretacji wyników.

Stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Elżbiety Getner do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gdańsk, 15 marca 2015

