



Dr hab. inż. Stanisław Kuciel, prof. PK

16 sierpień 2019 r.

Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Mechaniczny
Politechnika Krakowska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. Agnieszki Szadkowskiej

pt. „Struktura i właściwości hybrydowych kompozytów z udziałem polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej”

promotor rozprawy: dr hab. inż. Regina Jeziórska, prof. ICHP

wykonanej na zlecenie Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 22 maja 2019 r. przedstawionej w piśmie Prodziekana ds. Nauki tego Wydziału prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka z dnia 5 czerwca 2019 roku

1. Aktualność przedmiotu rozprawy i rozpoznawalność naukowa mgr inż. Agnieszki Szadkowskiej

Tematyka rozprawy doktorskiej jest aktualna i w obliczu obecnych wyzwań odnośnie ekologii, ochrony naturalnego środowiska człowieka, zastępowania materiałów petrochemicznych polimerami z biomasy niezwykle użyteczna. Tematyka rozprawy była przedmiotem sporej liczby publikacji naukowych na całym świecie. Niemniej jednak zastosowanie hybrydowego układu plastyfikująco-modyfikującego, który zapewnił poprawę udarności, jak i wydłużenia, przy zachowaniu wytrzymałości mechanicznej i sztywności odpowiedniej dla PLA jest zadaniem ambitnym i oryginalnym. **Dorobem naukowy publikacyjny i badawczy autorki jest znaczący 17 artykułów z impact factorem, a liczba Hircha wg. web of science i bazy Scopus wynosi 6. Dodatkowym atutem są liczne patenty, nagrody, wyróżnienia i medale za działalność innowacyjną w znacznej części związane z tematyką rozprawy doktorskiej.**

2. Ogólna charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej

Oceniana rozprawa obejmuje 166 stron maszynopisu wraz z literaturą i prezentacją dorobku naukowego mgr inż. Agnieszki Szadkowskiej, który zajmuje 11 stron. Cytowana w rozprawie literatura zajmuje 21 stron. Rozprawa podzielona jest na 3 części i posiada 16 rozdziałów i 30 podrozdziałów. Zaprezentowany w 7 pierwszych rozdziałach przegląd literatury jest wszechstronny i potwierdza aktualność przeprowadzonych badań oraz doświadczenie i wiedzę doktorantki. Jest trochę za obszerny i za bardzo skoncentrowany na wiedzy o chemii polimerów, która w małym stopniu jest później wykorzystywana. Brakuje też, choć kilku

pozycji literatury z zakresu kompozytów hybrydowych i odniesienia się do tytułu pracy, niemniej uzyskane wnioski literaturowe są poprawne. Za niekorzystne dla zrozumienia pracy uważam natomiast sformułowanie naukowego celu i tezy pracy dopiero na 61 stronie rozprawy. Moim zdaniem po wprowadzeniu do zagadnienia naukowego powinno się sformułować cel i zakres pracy, a dopiero później dokonywać przeglądu literatury pod kątem przedstawionego ogólnie zagadnienia. Również podział na trzy części i rozpoczynanie w każdej z nich numeracji rozdziałów od początku jest nienajlepszym rozwiązaniem. Nie mam natomiast zastrzeżeń co do samego celu i sposobu sformułowania tezy naukowej pracy. Sformułowano cel aplikacyjny pracy jakim było opracowanie kompozytów z udziałem poliaktydu (PLA) i termoplastycznej skrobi kukurydzianej (TPS) o konkurencyjnych właściwościach użytkowych do polimerów składowych. **Dla osiągnięcia tak postawionego celu użytecznego uznano słusznie za niezbędne opracowanie efektywnego hybrydowego układu plastyfikującego, który zapewni zarówno poprawę udarności przy zachowaniu wytrzymałości mechanicznej PLA. Za cel naukowy pracy uznano poznanie mechanizmu oddziaływań układu plastyfikującego/modyfikującego na właściwości kompozytów PLA/TPS.** Dodatkowo założono trzy tezy badawcze: - ilość użytego plastyfikatora (gliceryny) ma wpływ na właściwości mechaniczne termoplastycznej skrobi kukurydzianej, a udział polimerów składowych, rodzaj oraz zawartość modyfikatora (zawierającego reaktywne grupy funkcyjne) na strukturę i właściwości użytkowe mieszanin polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej, - dodatek plastyfikatora wpływa korzystnie na właściwości użytkowe mieszanin PLA/TPS, zwiększając wydłużenie i udarność, a tym samym ich odporność na kruche pękanie, - dodatek nanokrzemionki sferycznej do mieszanin PLA/TPS otrzymanych z udziałem plastyfikatora powoduje dalszą poprawę ich właściwości mechanicznych. Taki sposób systematyki badań jest poprawny aczkolwiek założenia są bardzo ogólne i nie odnoszą się do wyjaśnienia przyczyn opisywanych zjawisk. **W części badawczej bardzo starannie dokonano opisu wszystkich materiałów użytych do badań oraz aparatury użytej do wytworzenia próbek co ułatwia czytanie pracy i właściwe zrozumienie postawionych wniosków. Podobnie metodyka prowadzonych badań opisana jest starannie i rzetelnie.** Na 60 stronach przedstawiono wyniki badań i ich omówienie. Pierwszy z rozdziałów opisuje dokładnie sposób otrzymywania mieszanin skrobi termoplastycznej z plastyfikatorem wykorzystywanych w dalszych badaniach i ocenia wpływ dodatku gliceryny na właściwości fizykomechaniczne oraz strukturę nad cząsteczkową wytworzonych czterech kompozycji. W drugim rozdziale opisano właściwości wytworzonych mieszanin polilaktydu i skrobi kompatybilizowane bezwodnikiem maleinowym. Podsumowanie tego rozdziału jest zbyt ogólne – to raczej raport z obserwacji niż próba wyjaśnienia otrzymanych wyników poprzez analizę zjawisk występujących w mieszaninach. W rozdziale III nanokompozyty PLA/MPLA/TPS opisano hybrydowe mieszaniny na podstawie termoplastycznej skrobi kukurydzianej i polilaktydu z udziałem 3 % mas. plastyfikatora (niereaktywnego lub reaktywnego), otrzymywane metodą wyfłaczania przy użyciu wyfłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Przedstawiono sposób wytwarzania oraz uzyskane mikrostruktury i właściwości fizyko-mechaniczne wytworzonych nanokompozytów. Każdy z zastosowanych nanonapełniaczy powodował w większości przypadków spadek właściwości wytrzymałościowych takich jak wytrzymałość na rozciąganie czy zginanie, moduł sprężystości czy udarność, wzrastały natomiast wydłużenia przy zerwaniu. W rozdziale 4 podsumowanie i wnioski końcowe w 14 podpunktach sformułowano ocenę przeprowadzonych badań. Przedstawione wnioski są dość szczegółowe i w zbyt małym stopniu odnoszą się do postawionej bardzo ambitnych tezy aplikacyjnych i naukowych. Zostały one zrealizowane - niemniej uzyskane wyniki szczególnie odnośnie właściwości

wytrzymałościowych zasługują na głębszy komentarz i próbę wskazania dalszego kierunku prac badawczych. Wnioski bardziej opisują zaobserwowane zjawiska niż wyjaśniają mechanizmy ich powstawania. Za najbardziej istotne uważam wykazanie wpływu oraz wzajemnych oddziaływań kompatybilizatora (maleinowanego polilaktydu MPLA), niereaktywnego [(poli(dimetylosiloksanu))] lub reaktywnego [poli(dimetylosiloksanolu)] plastyfikatora oraz nanonapełniacza (SiO_2 , A- SiO_2 , E- SiO_2) na strukturę, właściwości mechaniczne, termiczne i reologiczne mieszanin polilaktydu i termoplastycznej skrobi. Poprawnym i aplikacyjnie ciekawym jest stwierdzenie o optymalnej zawartości plastyfikatora w mieszaninie PLA/MPLA/TPS oraz obserwacja, iż niezależnie od jego rodzaju i ilości zmienia jej strukturę oraz poprawia wydłużenie względne przy zerwaniu oraz udarność. Istotnym aspektem pracy było wykazanie synergicznego wpływu plastyfikatora i napełniacza na właściwości nanokompozytów, o czym świadczą zaobserwowane zmiany właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i zginaniu. Wykazano, że właściwości nanokompozytów można projektować w zależności od ich zastosowania. Rezultaty badań mogą stanowić podstawę do produkcji na skalę przemysłową np. materiałów opakowaniowych w tym folii, artykułów cateringowych jednorazowego lub wielokrotnego użytku, a także w elektronice i medycynie. Tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej ma charakter interdyscyplinarny i wpisuje się w zasady tzw. zielonej chemii (technologie przyjazne środowisku)

3. Uwagi szczegółowe

Rozprawa doktorska jest napisana starannie i czytelnie, poprawnie gramatycznie i stylistycznie. Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów, których kilka przytaczam poniżej. Poniżej przedstawiam wybrane uwagi szczegółowe dotyczące zauważonych błędów w podpisach pewnych nieścisłości w opisach rysunków i tabel. Strona 64 błąd w podpisie rysunku II.3.2, podobnie strona 71 podpis rysunku II.5.1. Ogólna uwaga odnosi się do wykresów rozciągania takich jak III.2.4 które nazywane są krzywymi naprężenie-odkształcenie, takie określenie moim zdaniem nie jest właściwe np. nie jest napisane w jakiej próbie otrzymane, prostszym i bardziej poprawnym podpisem byłoby sformułowanie takie jak: porównanie krzywych rozciągania w układzie naprężenie-odkształcenie. W tabeli III.2.1 Autorka nie wyjaśnia czym jest dla niej naprężenie zrywające i czy było odnoszone do przekroju uzyskiwanego po zerwaniu. Na stronie 90 i 91 po lewej stronie moduły są w Pa, a po prawej w MPa, jeden z tych opisów jest niepoprawny, sadze że lepiej byłoby zamienić wartości na MPa i podawać jest w sposób prosty bez niepotrzebnych wykładników. Podpisy pod tabelką III.2.6 i III.2.7 nie są właściwe – w tabelkach porównuje się nie moduły stratności, a współrzędne przejść relaksacyjnych i odpowiadające im wartości modułów stratności. Krzywe DSC przedstawione na rysunku III.2.8 czy TGA na rysunku III.2.8 są w zbyt dużym stopniu uproszczenia, co utrudnia ich poprawną analizę. Strona 126 w 4 linijce błąd w słowie temperatura. Na wykresie III.3.15 prawdopodobnie źle zaznaczono wykres 1 bo wydłużenia wg tabelki są dla niego największe przy rozrzucie 0.2 %. Tak mały rozrzut wydłużeń wydaje się ogólnie mało prawdopodobny – nie podano z ilu prób liczona jest ta średnia. W rozdziale 3.4 na stronie 109 napisano iż wykresy III.3.12-III.3.17 charakteryzują się wyraźną granicą plastyczności – moim zdaniem nie ma tam jak przy większości polimerów wyraźnej granicy plastyczności. Strona 140 pozycja 89 błąd w nazwie polilaktyd.

4. Podsumowanie

Zarówno **przedłożona rozprawa doktorska, jak i dorobek publikacyjny, stanowią znaczny wkład Autorki w rozwój technologii chemicznej, a ściślej wiedzy o biodegradowalnych kompozytach polimerowych.** Całokształt dorobku naukowego, a także zastosowana nowatorska metoda wytwarzania hybrydowych kompozytów z udziałem polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej, świadczą pozytywnie o dojrzałości naukowej, o dogłębnej wiedzy Autorki w badanej dziedzinie i o zdolności do samodzielnego zaplanowania i przeprowadzenia eksperymentu. Reasumując, recenzowana rozprawa doktorska jest oryginalnym rozwiązaniem zaprezentowanego w niej zagadnienia naukowego. Autorka podjęła w niej problem, który ma istotne znaczenie z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Trafnie określiła założenia dotyczące jego analizy i z sukcesem zrealizowała badania naukowe. Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy stawiane rozprawom na stopień doktora nauk technicznych określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku. **Niniejszym wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy, dopuszczenie Autorki, mgr Agnieszki Szadkowskiej, do publicznej obrony, a po jej pozytywnym przebiegu o nadanie jej stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna.**

Stanisław Kuciński

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
Wydział Mechaniczny
Instytut Inżynierii Materiałowej
31-864 Kraków, al. Jana Pawła II nr 37
tel. 12 628 34 50 i (34 60), fax 12 628 34 91