

Szczecin, 16.08.2021 r.

dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny KOSTECKIEJ
pt.: „Technologiczne uwarunkowania recyklingu biokompozytów oparte na teorii cukrowo-
białkowej kondensacji”.

Praca przedstawiona do dyskusji Radzie Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej,
Akademii Morskiej w Szczecinie

Promotor: dr hab. inż. Dorota Czarnecka Komorowska

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Bryll

Podstawa opracowania:

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej, Akademii Morskiej w Szczecinie z dnia 15.06.2021r. W ocenie rozprawy zostały przyjęte kryteria, wynikające z obowiązującej Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. Ust. 65. Poz. 595 z późniejszymi zmianami) stawiane pracom doktorskim.

Rosnące wymagania rynku opakowaniowego, transportowego, medycznego, motoryzacyjnego czy też sportowego wymuszają na inżynierach poprawę efektywności realizacji technologii przetwórczych materiałów a w szczególności materiałów generujących duże ilości odpadów poużytkowych i poprodukcyjnych. Do takich tworzyw należą kompozyty polimerowe. Problemy zanieczyszczenia środowiska naturalnego odpadami z kompozytów polimerowych, wyczerpujące się zasoby surowców kopalnych, nowe regulacje prawne dotyczące m.in. odzysku odpadów z tworzyw, a także interwencje i postulaty ekologów ukierunkowane na wprowadzanie na rynek materiałów ekologicznych są głównymi powodami, dla których w wielu naukowców podejmuje się prac badawczych w zakresie wytwarzania i przetwarzania materiałów użytkowych, przyjaznych dla środowiska naturalnego, a jednocześnie zachowujących właściwości klasycznych kompozytów petrochemicznych. Analizując aktywność złożonych wkładów materiałowo-technologicznych kompozytów, często konieczne jest ustalenie najbardziej odpowiednich komponentów wpływających na ogólną jakość wyrobu końcowego oraz sposób jego recyklingu. Biopolimery zyskują coraz większe zainteresowanie ze względu na dobry stosunek właściwości przetwórczych do

zadowalających właściwości użytkowych. Biodegradacja jest specyficzną właściwością tych tworzyw. Jest procesem wieloetapowym z ciągiem reakcji chemiczno-biologicznych, w którym polimer rozkłada się pod wpływem żywych mikroorganizmów. Mikroorganizmy te (bakterie, glony, grzyby) rozpoznają polimery jako źródło związków organicznych, które przetwarzają na energię potrzebną do życia. Dlatego zaproponowany przez Doktorantkę sposób wykorzystania cukrów złożonych do szybkiego rozkładu biokompozytów polilaktydowo-haloizytowych jest bardzo innowacyjny. Stanowi niejako wzbogacenie materiału przeznaczonego do szybkiego rozkładu pożywką energetyczną. Nie bez znaczenia jest też fakt, że magister KOSTECKA prowadziła badania na najbardziej znanym przedstawicielu tej grupy polimerów, do której należy: polilaktyd (PLA). Jest on bowiem szeroko stosowany w medycynie (inżynierii tkankowej) oraz produkcji wytworów codziennego użytku (opakowań produktów spożywczych). Wzmocnienie go biozgodnym haloizytem stanowi ciekawy aplikacyjnie pomysł.

Tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny KOSTECKIEJ jest ze wszech miar aktualna. Celem naukowym był bowiem dobór odpowiedniej technologii recyklingu materiałów kompozytowych opartych na PLA z dodatkiem nanowzmocnienia w postaci nanorurek haloizytowych zgodne z wytycznymi Komisji Europejskiej dotyczącymi budowania gospodarki o obiegu zamkniętym z dnia 2 grudnia 2015r. i może przyczynić się do ograniczenia odpadów poprodukcyjnych i poużytkowych.

1. Charakterystyka ogólna pracy i jej ocena

Praca składa się ze 136 stron tekstu, w układ których wchodzi również: bibliografia, streszczenia w językach polskim i angielskim oraz wykazy współautorskich publikacji.

W bibliografii zamieszczono 172 pozycje literatury (w tym strony internetowe). Zakres przytoczonych opracowań jest wystarczający i dobrany prawidłowo. Praca zredagowana jest w sposób klasyczny. Zawiera pięć literaturowo-badawczych rozdziałów poprzedzonych obszernym wstępem. W rozdziale trzecim pracy sformułowano cel i zakres pracy. Zakończenie pracy (rozdział szósty- nieoznakowany pt. Podsumowanie i Wnioski), w sposób logiczny i zwięzły, potwierdza sensowność i celowość postawionej tezy, która stanowiła sens rozprawy tj. „Jest możliwe wytworzenie biomateriałów i przeprowadzenie całkowitego procesu recyklingu organicznego nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych w oparciu o warunki symulowane w przemyśle z autorskim zastosowaniem cukrów złożonych w celu potwierdzenia teorii cukrowo-białkowej kondensacji przy recyklingu tych biokompozytów”.

Teza jest stwierdzeniem należącym do struktur teorii dedukcyjnych, a hipotezy należą wyłącznie do struktur teorii empirycznych. Prawdziwość tezy jest wykazywana przez dowodzenie, a prawdziwość hipotez jest stwierdzana w wyniku badań. Powyższe sformułowanie, do oceny jego prawdziwości, wymaga realizacji badań i porównywania ich wyników. Zatem jest to hipoteza, a z jej potwierdzenia, wynikać będzie wniosek, że możliwe jest wytworzenie biokompozytów, które można poddać kompostowaniu, a przyspieszenie ich rozkładu może być zrealizowane z wykorzystaniem cukrów złożonych (melasy buraczanej) zgodnie z założeniami cukrowo-białkowej kondensacji wg Stevensona. W końcowej części pracy Autorka w sposób logiczny i zwięzły, potwierdza postawioną hipotezę, która stanowiła motto rozprawy.

2. Oryginalne osiągnięcia pracy

Magister inż. Ewelina KOSTECKA w swojej pracy podjęła próbę doboru odpowiedniej technologii recyklingu materiałów kompozytowych opartych na PLA z dodatkiem nanowzmocnienia w postaci nanorurek haloizytowych. Scharakteryzowała w sposób szczegółowy i rzetelny wykorzystanie teorii cukrowo-białkowej kondensacji wg Stevensona bionanokompozytów. Do tego celu w procesie kompostowania Autorka zastosowała dodatek cukrów złożonych w postaci melasy buraczanej, która to przyczyniła się do przyspieszenia procesu kompostowania wytworzonych biomateriałów. Prace eksperymentalne, dotyczyły wytworzenia biomateriałów na wyciśnarce dwuślimakowej (co pozwala na przeniesienie procedury do praktyki przemysłowej) a następnie ich dokładną charakterystykę. Autorka przeanalizowała proces modyfikacji nanocząstek haloizytowych, który pozwalał na lepszą adhezję między nieorganicznym nanonapełniaczem a osnową polimerową. Następnie w szczególności przeanalizowała otrzymane bionanokompozyty pod kątem właściwości fizykochemicznych oraz mechanicznych. Ustaliła w jaki sposób dodatek nanonapełniacza wpływa na temperatury przejść fazowych, w tym temperaturę zeszklenia i odpowiadające jej ciepło właściwe, temperaturę zimnej krystalizacji oraz topnienia, i odpowiadające im entalpie odpowiednio zimnej krystalizacji i topnienia. Ponadto Autorka scharakteryzowała w jaki sposób dodatek nanocząstek wpływa na wartość gęstości właściwej, twardości, udarności, lepkościowo-średniego ciężaru cząsteczkowego czy chłonności wody. Oprócz powyższych Autorka wykazała poprawę wytrzymałości na rozciąganie dla biokompozytu zawierającego 1% nanonapełniacza. Dyskusję dotyczącą umocnienia (próbka z dodatkiem 1% haloizytu) oraz pogorszenia wytrzymałości dla pozostałych materiałów, Autorka interpretowała w kontekście

rozdysponowania nanonapełniacza w osnowie polimerowej. Po czym Autorka charakteryzowała w analogiczny sposób materiały po procesie kompostowania.

Badania te są innowacyjne i stanowią bogaty zbiór skompensowanej wiedzy związanej z technologią recyklingu biokompozytów. Pani mgr inż. Ewelina Kostecka opracowała nowatorską technologię recyklingu organicznego dla biokompozytów o osnowie biodegradowalnej poprzez przeprowadzenie procesu kompostowania z zastosowaniem cukrów złożonych w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych, potwierdzając teorię cukrowo-białkowej kondensacji. Stanowi to autorski wkład pani Kosteckiej w rozwój dyscypliny inżynieria mechaniczna. Materiał doświadczalny i sposób jego interpretacji w rozprawie doktorskiej oceniam jako bardzo dobry.

Uwagi i dyskusja

Do uwag dyskusyjnych i krytycznych zaliczyłabym:

1. Brak konsekwentnego ujednoliconego i prawidłowego stosowania określeń: wzmocnienie, zbrojenie, umocnienie lub nanoelementy, nanorurki, nanomateriały, str. 17 (rozdział 1);
2. Nie do końca poprawne zakwalifikowanie nanorurek węglowych jako nanocząstek nieorganicznych. Nanorurki węglowe są organiczną odmianą alotropową węgla, str. 18 (rozdział 1);
3. Nie jasne sformułowanie na temat recyklingu chemicznego: „Podstawową zaletą tej metody jest możliwość przeróbki tworzyw bez uprzedniej ich segregacji” (str. 22, rozdział 1) – czy faktycznie recykling chemiczny nie wymaga uprzedniej segregacji? Co tutaj Autorka miała na myśli?
4. Brak aktualnej pozycji literaturowej dotyczącej gospodarki odpadami, tj. Ustawy z dnia 23 stycznia 2020 r. o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw, strona 24 rozdział 1
5. Brak odnośników literaturowych przy charakteryzowaniu PLA, zwłaszcza przy wymienianiu właściwości tworzywa, str. 29, rozdział 1;
6. Niejasne sformułowanie „Właściwości mechaniczne i termiczne osnowy polilaktydu uzyskuje się dzięki wprowadzeniu organicznych i nieorganicznych napełniaczy”, str. 131, rozdział 1; ze zdania wynika że PLA wcześniej nie miał takich właściwości?
7. Użycie słowa „wzmacniacz” zamiast „wzmocnienie” – str. 31, rozdział 1
8. W nazwie punktu 4.2.1 nie potrzebne oddanie słowa DSC w „Badanie DSC właściwości termicznych”;

9. W punkcie 4.2.1. Autorka pisze, że próbki były badane w „dwóch cyklach” po czym omawia trzy cykle „grzanie –chłodzenie-grzanie”;
10. Brak opisu procedury przeprowadzenia pomiaru właściwości mechanicznych;
11. Brak wyjaśnienia w jakim medium Autorka badała próbki; str. 54, pisze jedynie że „próbki najczęściej są badane w wodzie destylowanej” – tutaj należało by dopisać warunki pomiaru w rozprawie doktorskiej;
12. Niejasny opis procedury pomiaru granicznej liczby lepkościowej, str. 58. Autorka pisze że pomiar był realizowany w przedziale temperatur 30÷40°C, jednakże tego typu pomiary ze względu na dużą „wrażliwość” lepkości roztworu na zmiany temperatury, wykonuje się w zazwyczaj $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ w stosunku do temperatury nastawu;
13. Niepoprawne oznaczenie we wzorze 4.10 – „c” to stężenie roztworu a nie koncentracja nanocząstek;
14. Brak jednorodności w opisie dotyczącym badań mechanicznych (strona 83), Autorka omawia że rys. 5.15 przedstawia charakterystykę naprężenie –odkształcenie, przy czym na samym wykresie znajduje się charakterystyka „naprężenie-wydłużenie”;

Styl pisania rozprawy nie budzi zastrzeżeń, chociaż znaleziono drobne błędy edytorskie, np. w opisie MFI Autorka pisze 2,16kG – powinno być kg (jako jednostka masy a nie kilogram siły), pewne kolokwializmy typu „spadek procesu zimnej krystalizacji” (strona 74) – rozumiany najprawdopodobniej jak „przesunięcie wartości temperatury zimnej krystalizacji w kierunku niższych wartości”, „twardość spadła” – oznaczający „spadek wartości twardości”, czy brak odmiany niektórych słów np. „co można przypisać brak struktury” (strona 85), powinno być „brakowi” itp.

Niniejsza praca mieści się w dyscyplinie: inżynieria mechaniczna, o czym świadczy opis nowatorskiej technologii przetwórstwa. Powyższe uwagi dotyczą zasadniczo charakterystyki materiału, co odpowiada dyscyplinie: inżynieria materiałowa i tylko pośrednio wpływa na jej wartość. Zatem jakość opracowania przedstawionego w pracy jest nadal bardzo wysoka.

Przedstawione uwagi, krytyczne nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny KOSTECKIEJ.

W ramach dyskusji na temat niektórych zagadnień przedstawionych w rozprawie proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się podczas publicznej obrony do następujących problemów:

1. Proszę uzasadnić, dlaczego skoncentrowano się tylko i wyłącznie na teorii białkowo-cukrowej kondensacji przy przyspieszeniu kompostowania wytworzonych

biokompozytów? Czy w literaturze znaleziono inne rozwiązania dotyczące zastosowania i/lub potwierdzenia tej teorii?

2. Czym należy tłumaczyć tak dużą różnicę w pH rysunek 4.16. Średnie parametry kompostowania – Technologia II, str. 71w stosunku do tej wartości w innych fazach procesu i w Technologii I. Dlaczego Autorka nie skomentowała tej różnicy przy opisie parametrów zaproponowanej metody? Czy nie wpływa to na jakość kompostowanie?
3. W pracy mało miejsca poświęcono mechanizmowi wzmocnienia polilaktydu, nanocząstami haloizytowymi. Dlaczego skoncentrowano się tylko na udziale masowym 1, 2,5, i 5 % tego nanonapełniacza? Proszę uzasadnić.

Wniosek końcowy

Praca doktorska przedstawiona przez mgr inż. Ewelinę KOSTECKĄ reprezentuje dobry poziom naukowy. Tematyka pracy jest nowoczesna naukowo i atrakcyjna aplikacyjnie. Autorka wykorzystwała skrupulatnie możliwość współpracy w silnym, zespole jaki stanowią pracownicy Politechniki Poznańskiej, Akademii Morskiej w Szczecinie, Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie oraz Pomorskim Uniwersytecie Medycznym. Praca zredagowana jest w sposób jasny i skondensowany. Przedstawione rezultaty zawierają elementy nowości w sensie poznawczym i użytkowym. Autorka bardzo dobrze opanowała technikę pracy badawczej oraz zastosowała metody badań adekwatne do jej zakresu.

Pracę oceniam pozytywnie. Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska, pt.: „Technologiczne uwarunkowania recyklingu biokompozytów oparte na teorii cukrowo-białkowej kondensacji” wnosi istotny wkład do dyscypliny naukowej „inżynieria mechaniczna”, poprzez (między innymi) wytworzenie nowych, atrakcyjnych aplikacyjnie materiałów kompozytowych oraz ich przetworzenie według autorskiej procedury technologicznej, zgodnie z parametrami umożliwiającymi badanie procesów rozkładu zachodzących w ich strukturze. Dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej, wydziału Mechanicznego, Akademii Morskiej w Szczecinie o jej wyróżnienie. Praca zredagowana jest w sposób jasny i skondensowany. Spełnia ona wszystkie wymagania, dotyczące rozpraw doktorskich, wynikające z obowiązującej Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dyskusji na Radzie Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej, na wydziale Mechanicznym, Akademii Morskiej w Szczecinie.

Sandra Paszkiewicz