

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny Kosteckiej pt.

„Technologiczne uwarunkowania recyklingu biokompozytów oparte na teorii cukrowo-białkowej kondensacji”

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Akademii Morskiej w Szczecinie, na podstawie Uchwały nr 7/2021, na posiedzeniu Rady w dniu 15.06.2021.

1. Zakres i ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana praca doktorska w postaci wydrukowanej została przygotowana pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Doroty Czarneckiej-Komorowskiej, prof. Politechniki Poznańskiej i promotora pomocniczego dr inż. Katarzyny Bryll. Rozprawa ma właściwą dla prac doktorskich strukturę redakcyjną. Praca obejmuje 136 stron, zawiera 83 rysunki, 9 tabel oraz wykaz literatury obejmującej 172 pozycje. Spis treści oraz układ pracy jest właściwy i staranny. Składa się ona z sześciu rozdziałów, w tym podsumowania i wniosków końcowych, spisu literatury, spisu rysunków i tabel oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozdziały pracy obejmują analizę stanu wiedzy, tezę wraz z celem i programem badań, charakterystykę prowadzonych badań, analizę wyników oraz ich interpretację, wnioski końcowe. Rozprawę otwiera wstęp przedstawiający rozwój technologii wytwarzania kompozycji polimerowych, możliwości ich recyklingu oraz wskazujący na potrzebę opracowania biodegradowalnych kompozycji i produktów mających możliwość kompostowania i rozkładu.

Rozdział pierwszy zawiera podstawowe informacje dotyczące charakterystyki kompozytów polimerowych oraz ich przetwórstwa. W rozdziale tym Autor omówił podział oraz charakterystykę materiałów kompozytowych na bazie materiałów organicznych oraz

nieorganicznych, scharakteryzował również rodzaje i rolę osnowy stosowanej w kompozycjach polimerowych. Autor opisał szczegółowo rodzaje i rolę wzmocnienia kompozycji polimerowych w podziale na wzmocnienie włókniste, proszkowe, nanoelementy. W dalszej części rozdziału omówiono możliwości recyklingu materiałów polimerowych w odniesieniu do prawodawstwa i zasad gospodarki odpadów.

W rozdziale drugim przedstawiono wybrane charakterystyki biopolimerów, biokompozytów oraz ich przetwórstwa. Szeroko omówiono rodzaje budowę i zastosowanie biopolimerów i biokompozytów. Opisano możliwości, zalety i trudności dotyczące kompostowania tych materiałów. Przedstawiono także teorie dotyczące powstawania substancji próchnicznych oraz omówiono teorię cukrowo-białkowej kondensacji kompozycji polimerowych.

W następnej części pracy Autor podsumowuje przegląd literatury i zawiera ocenę stanu zagadnienia oraz formułuje tezę wskazującą na celowość przeprowadzenia zamierzonych badań doświadczalnych. W tezie badawczej rozprawy przyjęto, że "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" Rozdział trzeci zawiera również program prac i badań doświadczalnych służących do realizacji przyjętego celu pracy, którym jest **"wytworzenie biomateriałów i opracowanie technologii recyklingu organicznego z wykorzystaniem teorii cukrowo-białkowej kondensacji nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych"**.

Rozdział 4 zawiera opisany przez Autora plan badań jak również metodykę badawczą prowadzonych badań własnych. W rozdziale opisano metodykę badań właściwości cieplnych w oparciu o metodykę DSC, badania wybranych właściwości fizykalnych, to jest gęstości, chłonności badanych kompozycji, ubytku masy oraz średniego ciężaru cząsteczkowego, badania wybranych właściwości wytrzymałościowych kompozycji, to jest udarności oraz twardości. Przedstawiono opis analizy struktury makroskopowej oraz analizy struktury biokompozytów przy zastosowaniu techniki SEM, badanej przed i po kompostowaniu. W rozdziale Autor opisał również metodykę wytwarzania analizowanych i badanych materiałów kompozytowych PLA/HNT, w oparciu o przetwórstwo metodą wytłaczania, wtryskiwania oraz prasowania.

Rozdział 5 rozprawy obejmuje wyniki badań doświadczalnych oraz ich szczegółową analizę. Omówiono, zgodnie z planem i metodyką badań, wyniki badań właściwości

cieplnych w oparciu o metodykę DSC, wyniki badań wybranych właściwości fizykalnych, to jest gęstości, ubytku masy, chłonności badanych kompozycji oraz średniego ciężaru cząsteczkowego. Przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości wytrzymałościowych kompozycji, to jest udarność oraz twardość. Przedstawiono analizy struktury makroskopowej oraz analizy struktury biokompozytów przy zastosowaniu techniki SEM, badanej przed i po kompostowaniu.

Rozprawa zakończona jest rozdziałem 6, będącym podsumowaniem prowadzonych prac, badań doświadczalnych oraz wnioskami końcowymi.

Cytowana w pracy literatura zawiera 172 pozycje, w tym ze źródeł krajowych 54 pozycje, źródeł zagranicznych (88 pozycje) oraz 30 stron internetowych. Literatura i jej źródła zostały dobrane prawidłowo i celowo do tematu pracy. Na podkreślenie zasługuje aktualność cytowanej w pracy literatury, co świadczy o dobrym rozeznaniu Autora w tematyce rozprawy. Technika pisania pracy jest opanowana w stopniu bardzo dobrym. Rozprawa została starannie przygotowana pod względem edytorskim.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska posiada strukturę typową dla prac teoretyczno-doświadczalnych złożoną z analizy literatury, tezy, celu i zakresu pracy, metodyki badań, wyników badań oraz wniosków, przyjęty tytuł rozprawy doktorskiej odzwierciedla w pełni problematykę pracy.

Podjęty przez Doktoranta temat rozprawy, dotyczący technologicznego uwarunkowania recyklingu biokompozytów opartego na teorii cukrowo-białkowej kondensacji, należy do grupy problemów ważnych poznawczo i użytkowo, ponieważ dotyczy zwiększenia możliwości wykorzystania, eksploatacji oraz recyklingu wyrobów z kompozycji polimerowych poprzez zastosowanie odpowiednich metod ich wytwarzania i eksploatacji.

Polimerowe materiały kompozytowe mogą być korzystnym rozwiązaniem w wielu aspektach technologii inżynierskiej, jednak niektóre kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami, np. węglowymi są zbyt mocne, a zatem trudne do rozdrabniania i rozkładania się. Koszt wytwarzania kompozytów polimerowych jest niekiedy zbyt duży, natomiast ich recykling jest skomplikowany ze względu na toksyny uwalnianie podczas procesu dekompozycji oraz długi czas ich rozkładu. Proces rozpadu może zachodzić w sposób naturalny, jak np. pod wpływem temperatury, wilgoci, światła słonecznego, czy wody

morskiej. Z tych powodów zanieczyszczenie odpadami z kompozytów jest bardzo szkodliwe dla środowiska naturalnego. Istnieje również potrzeba opracowania biodegradowalnych produktów na bazie kompozytów polimerowych do produkcji przedmiotów jednorazowego oraz wielorakiego użytku. Ze względu na coraz bardziej restrykcyjne normy środowiskowe istotne jest zatem stosowanie materiałów, tzw. „przyjaznych dla środowiska”.

Jednym z rozwiązań powyższych problemów może być wytwarzanie kompozytów z polilaktydu modyfikowanego nanonapełniaczem w postaci haloizytu (HNT). Ze względu na stosunkowo niski koszt i naturalną dostępność, HNT jest atrakcyjnym użytkowo napełniaczem polimerów i może zastąpić droższe nanorurki węglowe w wysokowydajnych i wielofunkcyjnych nanokompozytach polimerowych. Zaletą stworzenia kompozytów o osnowie z polilaktydu wzmocnionego haloizytem, będącego ceramiką, jest ich recykling, który w przypadku innych kompozytów jest problematyczny. Dobór odpowiedniej technologii recyklingu odpadów polimerowych zależy od wielu czynników, m.in. od rodzaju i struktury polimeru, jego źródła pochodzenia itd. Z każdym procesem recyklingu odpadów pochodzenia naturalnego lub syntetycznego związane są zmiany budowy chemicznej makrocząsteczek, czego efektem jest ich degradacja, a w konsekwencji pogorszenie właściwości fizykochemicznych. Do jednych ze sposobów utylizacji biopolimerów, biokompozytów należy kompostowanie.

Przetwarzanie biodegradowalnych tworzyw polimerowych przez kompostowanie jest obecnie uważane za odpowiednią formę odzyskiwania materiałów. Opracowanie nowych materiałów polimerowych o korzystnych właściwościach przetwórczych i ulegających degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego może przyczynić się do poprawy stanu środowiska naturalnego poprzez ograniczenie zalegania odpadów z tradycyjnych tworzyw sztucznych na wysypiskach śmieci i w środowisku naturalnym. W prowadzonych badaniach naukowych wskazano zasadność degradacji polilaktydu w wyniku prowadzenia procesu kompostowania. Brak jest jednak w literaturze polskiej i światowej opisu kompostowania biopolimeru polilaktyd/haloizyt z przyspieszonym czasem rozkładu przez dodatek cukru w postaci melasy buraczanej, w oparciu o teorię białkowo-cukrowej kondensacji. Problem ten zauważono podczas wytwarzania nanokompozytów w ramach realizacji, projektu „Inkubator Innowacyjności 2.0”: konsorcjum MareMed: Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie oraz Centrum Innowacji Akademii Morskiej w Szczecinie Spółka z o.o., pt. „Innowacyjne biodegradowalne kompozyty polilaktydowo-haloizytowe do zastosowań w medycynie i stomatologii”.

Wytworzenie takich materiałów wymaga jednak opracowania sposobu degradacji i/lub rozkładu tych tworzyw. Stwierdzenia te pozwoliły na sformułowanie Doktorantowi następującej tezy pracy:

Jest możliwe wytworzenie biomateriałów i przeprowadzenie całkowitego procesu recyklingu organicznego nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych w oparciu o warunki symulowane w pryzmie przemysłowej z autorskim zastosowaniem cukrów złożonych w celu potwierdzenia teorii cukrowo-białkowej kondensacji przy recyklingu tych biokompozytów.

Na podstawie przeglądu literatury zagadnienia, Autor wykonał syntetyczną ocenę stanu wiedzy w zakresie tematycznym rozprawy. Umiejętne i logiczne podsumowanie oceny umożliwiło Mu sformułowanie właściwych hipotez i określenie celu rozprawy które zostały sformułowane jasno i przejrzysto.

Celem rozprawy było wytworzenie biomateriałów i opracowanie technologii recyklingu organicznego z wykorzystaniem teorii cukrowo-białkowej kondensacji nanokompozytów polilaktydowo/haloizytowych. Aby zrealizować przyjęty cel Doktorant przyjął i wykonał następujące prace, to jest:

1. Opracowanie techniki połączenia składników kompozycji napelniacz/PLA, np. przez modyfikację nanocząstek polimerem naturalnym, tj. żelatyną na etapie wytwarzania biokompozytów.
2. Opracowanie procesu technologicznego wytwarzania biokompozytów, poprzez dobór odpowiednich urządzeń technologicznych oraz parametrów procesu wytwarzania, w tym wybór optymalnych parametrów technologicznych.
3. Określenie struktury i wybranych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych otrzymanych biomateriałów w aspekcie ich recyklingu.
4. Opracowanie i analiza procesu recyklingu kompozytów polimerowych, a w szczególności biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych, w celu określenia technologicznych uwarunkowań ich powstawania, struktury i właściwości.
5. Opracowanie technologii kompostowania biokompozytów w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych w celu ustalenia parametrów procesu recyklingu.
6. Określenie wpływu procesu recyklingu (kompostowanie w warunkach symulowanych w pryzmie przemysłowej oraz kompostowanie w warunkach symulowanych w pryzmie przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych) na strukturę i wybrane właściwości fizyczne wytworzonych biokompozytów.

7. Wskazanie potencjalnego zastosowania w medycynie i konstrukcjach maszyn.

Mocną stroną rozprawy doktorskiej jest część eksperymentalna, ujawniająca umiejętności Doktoranta w zakresie planowania eksperymentu, prowadzenia badań i pomiarów doświadczalnych oraz badań symulacyjnych. Podsumowując, analizę części badawczej rozprawy, należy stwierdzić, że do najważniejszych osiągnięć Autora w opiniowanej rozprawie należą ustalenia przedstawione poniżej, to jest:

Opracowanie nowatorskiej technologii recyklingu organicznego dla biokompozytów o osnowie biodegradowalnej poprzez przeprowadzenie procesu kompostowania z zastosowaniem cukrów złożonych w warunkach symulujących warunki panujące w kompostowniach przemysłowych.

Określenie właściwości fizykochemicznych i struktury biokompozytów po procesie kompostowania w przyłomie przemysłowej (Technologia recyklingu I) i zmodyfikowanym kompostowaniu w przyłomie przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych (Technologia recyklingu II).

Wykazanie, że badania wybranych właściwości fizykalnych, mechanicznych, użytkowych umożliwiają prognozowanie tych zmian dla nanokompozytów o osnowie biodegradowalnej z wykorzystaniem kompostowania z dodatkiem cukrów złożonych, w tym określenie parametrów procesu technologicznego i recyklingu.

Opracowanie wytycznych dotyczących możliwości zastosowania wytwarzanych biokompozytów w medycynie i konstrukcjach maszyn, zgodnie z pakietem wytycznych Komisji Europejskiej dotyczącym budowania gospodarki o obiegu zamkniętym (tzw. *circular economy*) z dnia 2 grudnia 2015 r.

Rozprawa wnosi również wkład naukowy w obszarze przewidywania zmian technologicznego recyklingu biokompozytów opartego na teorii cukrowo-białkowej kondensacji.

Wykazano bowiem, że:

Jest możliwe wytworzenie biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych (PLA/HNT) przyjaznych środowisku, których możliwy jest rozkład przez kompostowanie.

Proces kompostowania biokompozytów można przyspieszyć opierając się na teorii białkowo-cukrowej kondensacji.

W wyniku oddziaływania cukrów złożonych (melasy buraczanej) nastąpił rozkład biokompozytu o szacunkowej wartości około 90%.

Zastosowanie biopolimerów stanowiących alternatywę dla kompozytów o osnowie z polimerów petrochemicznych, poddanych szybkiej degradacji z zastosowaniem dodatku cukrów złożonych przyczyni się do przyspieszenia kompostowania w kompostowniach przemysłowych i ograniczenia kosztów procesu.

Oprócz wymienionych osiągnięć własnych widocznych w rozprawie, dobrze świadczących o poziomie i erudycji jej Autora można znaleźć elementy dyskusyjne, niefortunne, wymagające w niektórych przypadkach wyjaśnień, a mianowicie:

1. Doktorant opisując treść widoczną na rysunkach (rysunki 1.2-1.6, strony 15-20) oraz w treści pracy używa słowa "widok", przykładowo, cyt. "Rys. **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**1 Widok włókien węglowych". Jest to sformułowanie niefortunne, nie oddające treści pokazanej na rysunkach. Poprawnie było by używać słów: wygląd, przykład.

2. W tabelach 2.1 oraz 2.2 (strony 27, 50) podana jest gęstość materiału w jednostce - "g/cm³". Zgodnie z układem SI oraz pozostałymi jednostkami przedstawionymi w opisanych tabelach, poprawną jednostką gęstości jest "kg/m³".

3. Rysunek 2.18. Podpis pod rysunkiem mający treść, cyt. Rys.2.18. Teoria ligninowa Waksmana" jest niedokładny. Poprawniej było by, na przykład "Rys. 2.18. Schemat blokowy przedstawiający teorię ligninową Waksmana". Analogiczna sytuacja występuje na rys. 2.19, strona 46. Tym bardziej, że na stronie 47, rys. 2.20, jest już poprawny podpis pod rysunkiem, który brzmi, cyt." Schemat teorii cukrowo-białkowej ..."

4. Zakres pracy, przedstawiony na stronie 50, jest bardzo ogólny. To tylko jedno krótkie zdanie. **Proszę Autora o bardziej szczegółowe przedstawienie zakresu prowadzonych prac.**

5. Podrozdział 4.2.1, str. 53, brzmi, cyt." Badanie DSC właściwości termicznych". Nazwa podrozdziału jest niedokładna. To tak jakby podrozdział 4.27, str. 58, nazwany poprawnie - "Badania twardości metodą Shore'a" nazwać - "Badanie Shore'a". DSC to tylko metoda badawcza, analogicznie jak "metoda Shore'a".

6. Podrozdziały 4.21-4.2.7. Doktorant, stosuje zamiennie, w nazwach podrozdziałów oraz treści pracy, słowa badanie oraz badania. Poprawnie powinna być stosowana liczba mnoga, to jest słowo "badania". Przecież doktorant wykonywał wiele badań, ich powtórzeń, a nie jeden pomiar i jedno "badanie".

7. Strona 61, wiersz 12-13. Zdanie brzmi, cyt. "Temperatura wytłaczania wynosiła 200°C, prędkość ślimaka: 50 obr/min, wydajność wytłaczania: 1,5 kg/h". Co oznacza fragment zdania "Temperatura wytłaczania wynosiła 200°C". **Proszę Autora o wyjaśnienie.** Jak również fragment zdania (wiersz 19), cyt. "...wytłoczony materiał kształtowano również na wtryskarce ...". W jaki sposób wyrób wytłoczony jest następnie prasowany oraz wtryskiwany. **Proszę również o wyjaśnienie tej technologii wytworzenia próbek badawczych.**

8. Strona 79, rys. 5.8. Na rysunkach pokazano interpretację graficzną, "Porównania przyrostu masy w czasie dla ...". Na osi X znajduje się poprawne oznaczenie przyrostu masy (g), zaś na osi Y oznaczenie (log t) w zakresie 1-3. **Proszę o wyjaśnienie tej formy zapisu.**

9. Strony 89-90, rys. 5.21 - 5.22. Brak jest na osi X jednostki przedstawionego "ciężaru cząsteczkowego".

10. Zdjęcia pokazane na rys. 5.31-5.38, przedstawiające strukturę materiału przed i po kompostowaniu, zamieszczone w pracy są zbyt małe. Szczególnie jest to widoczne w przypadku rys. 5.36. W rozprawie doktorskiej, tego typu zdjęcia, tak ważne ze względu na prowadzone badania, należało by przedstawić w lepszej jakości i w większej wielkości.

11. Doktorant nie ustrzegł się błędów zapisu pozycji literatury. Zapis ten jest niejednolity, o zbyt dużej dowolności. Artykuły w czasopismach opisane są z podaniem stron lecz w wielu przypadkach bez podania zakresu stron. Nazwy wydawnictw pisane są w różnoraki sposób, nazwą pełną, skrótem. Przykłady są następujące. Pozycje: 22, 23, 26 - zapisane są w różny sposób mimo, że dotyczą materiałów konferencyjnych. Pozycje: 27, 28, 30 - odmienny sposób zapisu. Pozycje: 35, 36, 40, 41, 42, 55, 136 - niepełny zapis. Pozycje: 2, 8, 14, 19, 21, 23, 26, 27, 29, 30, 35, 40, 43, 48, 55, 57, 84, 88, 96, 105, 107, 128, 141 - brak zakresu stron.

12. Przykładem błędnego zapisu literatury jest również pozycja 3. Cyt. " 3. Assman K.: *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Część 3, Monografie – Politechnika Lubelska, 2017.*". Poprawny zapis powinien być następujący: 3. Assman K.: Polimery biodegradowalne - przykłady zastosowań. Rozdział w monografii, red. T. Klepka. *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Część 3, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2017, 51-70.*

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Kosteckiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wnosi naukową wartość dodaną do zagadnień związanych z dziedziną nauk technicznych i dyscypliną naukową Inżynieria Mechaniczna.

Rozprawa doktorska zawiera wszystkie elementy niezbędne do jej pozytywnej oceny. Do nich zaliczam analizę materiałów źródłowych, związanych z przedmiotem badań, jasne sformułowanie własnej problematyki badawczej i wynikających z niej hipotez badawczych i celów pracy oraz konsekwentne wykonywanie zadań badawczych, zgodnie z przyjętymi zasadami metodologii realizacji pracy naukowo-badawczej.

Praca posiada prawidłową strukturę, jest logiczna metodologicznie i spójna merytorycznie. Jest napisana poprawnym i komunikatywnym polskim językiem technicznym. Ocena warsztatu badawczego Doktoranta jest pozytywna i zasługuje na uznanie za umiejętność stosowania dojrzałość w środków badawczych (aparatura, stanowiska badawcze i urządzenia technologiczne) oraz narzędzi symulacyjnych (specjalistyczne oprogramowanie komputerowe), co umożliwia Mu swobodne działanie w zakresie badań doświadczalnych i symulacyjnych. Przejawia się w tym dojrzałość naukowa Doktoranta i Jego przygotowanie do samodzielnej pracy badawczej. Przedstawione w pracy uwagi krytyczne nie obniżają jej oceny i powinny przyczynić się do doskonalenia warsztatu naukowego Doktoranta.

Autorski wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Mechaniczna stanowi: wytworzenie biokompozytów polilaktydowo/haloizytowych z dodatkiem polimeru naturalnego oraz opracowanie zmodyfikowanej technologii recyklingu kompostowania w przemyśle przemysłowej z zastosowaniem cukrów złożonych, gdzie potwierdzono teorię cukrowo-białkowej kondensacji.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Kosteckiej pt. "Technologiczne uwarunkowania recyklingu biokompozytów oparte na teorii cukrowo-białkowej kondensacji" spełnia wymagania ustawy o stopniach i tytule naukowym (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789)) oraz Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668, z późn. zm.) i Art. 179 ust. 7 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669, z późn. zm.) i może być dopuszczona do publicznej obrony.

