

Instytut Nauk Inżynierskich
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictw i Środowiska
Uniwersytet Bielsko-Bialski
ul. Willowa 2; 43-309 Bielsko-Biała

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Karoliny Chmielewskiej-Pruskiej

pod tytułem: ***Badania kompozycji z poliestrów pochodzenia biologicznego w projektowaniu biodegradowalnych materiałów inżynierskich dla rolnictwa.***

przygotowanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Michała Puchalskiego, prof. PŁ

(imię i nazwisko promotora)

1. Podstawa opracowania

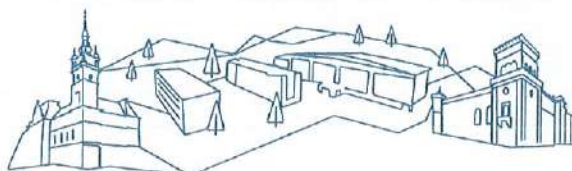
Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Wstęp

Tematyka pracy doktorskiej wpisuje się w aktualne wyzwania nauki i przemysłu związane z ochroną środowiska oraz zrównoważonym rozwojem. Współczesne rolnictwo i ogrodnictwo, korzystając szeroko z tworzyw sztucznych w postaci doniczek, folii do ściółkowania czy osłon tuneli, zmagają się z problemem odpadów trudnych do utylizacji. Dominuje tutaj wykorzystanie



poliolefin, takich jak polietylen czy polipropylen, które, choć tanie i wytrzymałe, nie ulegają biodegradacji i generują znaczące zanieczyszczenie środowiska.

Badania nad biopolimerami, w tym poliestrami pochodzenia biologicznego, oferują rozwiązania tego problemu, łącząc potencjalną biodegradowalność z możliwością projektowania materiałów o właściwościach inżynierskich dostosowanych do specyficznych zastosowań w rolnictwie. Dzięki nim możliwe jest stworzenie materiałów, które nie tylko spełniają wymagania użytkowe, ale również ulegają rozkładowi w środowisku, ograniczając negatywny wpływ na środowisko.

Praca podejmująca tak ważny temat, na styku innowacyjnych technologii, ochrony środowiska i potrzeb sektora rolniczego, jest istotna zarówno z perspektywy rozwoju nauki, jak i wdrażania praktycznych rozwiązań wspierających transformację w kierunku gospodarki cyrkularnej. Podjęte badania mogą przyczynić się do przełomu w ograniczaniu zanieczyszczenia środowiska w jednym z kluczowych sektorów gospodarki.

Charakterystyka poszczególnych części recenzowanej pracy

Układ rozprawy jest klasyczny i zgodny z wymaganiami dla tego typu prac, obejmując: wprowadzenie, przegląd literatury oraz część doświadczalną. Zawartość pracy (łącznie 195 stron maszynopisu) autorka wzbogaca licznymi podsumowaniami po znaczących częściach pracy, zestawieniem stosowanych skrótów, tabel, rysunków, a także wykazem cytowanej literatury (193 pozycji). Odrębną część pracy stanowi rozdział poświęcony koncepcji badań, w którym autorka przedstawia główne problemy badawcze oraz formułuje hipotezy, które stara się udowodnić w trakcie realizacji pracy.

W końcowej części manuskryptu znajduje się wykaz dorobku doktorantki, który obejmuje 1 publikację, 2 wystąpienia, a także dwa zgłoszenia patentowe.

Opis części literaturowej

Zawartość części literaturowej pracy doktorskiej świadczy o szerokim i wyczerpującym podejściu do tematyki biodegradowalnych polimerów, ze szczególnym uwzględnieniem ich zastosowań w rolnictwie i ogrodnictwie. Praca stanowi bogate kompendium wiedzy

teoretycznej, uwzględniające zarówno aspekty technologiczne, jak i środowiskowe, a także szczegółowe charakterystyki kluczowych materiałów polimerowych.

Duża część przeglądu literatury stanowią rozdziały poświęcone zastosowaniom polimerów w rolnictwie i ogrodnictwie. Obejmują one kompleksowy przegląd istniejących rozwiązań – od folii i włóknin ściółkowych, przez doniczki i tace rozsadowe, sznurki, siatki, aż po zaawansowane systemy takie jak otoczki nasion i kontrolowane uwalnianie agrochemikaliów. Autorka podjęła również ważny wątek recyklingu tych materiałów oraz przejścia na bardziej zrównoważone alternatywne rozwiązania. Tak szczegółowe omówienie świadczy o szerokim podejściu do zagadnienia i dogłębnym zrozumieniu kontekstu praktycznego zastosowania polimerów w sektorze rolniczym.

W rozdziale poświęconym poliestrom doktorantka szczegółowo omawia kluczowe typy poliestrów, takie jak alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne, z uwzględnieniem ich degradacji. Taka analiza wskazuje na głęboką znajomość chemii tych materiałów oraz ich właściwości środowiskowych. Autorka wprowadza czytelnika w podstawowe mechanizmy degradacji, które są kluczowe dla projektowania biodegradowalnych materiałów.

Najbardziej wyczerpującą częścią literaturową pracy wydaje się rozdział dotyczący biopoliestrów, który szczegółowo omawia ich różnorodność – od poli(kwasu mlekowego), przez poli(bursztynian butylenu), aż po poli(hydroksyalkaniany i poli(adypinian butylenu). Autorka systematycznie analizuje ich strukturę molekularną i nadcząsteczkową, właściwości oraz zastosowania, co daje pełen obraz ich potencjału w inżynierii materiałowej. Tak szerokie podejście pozwala nie tylko zrozumieć indywidualne cechy biopolimerów, ale także ich praktyczne możliwości w projektowaniu materiałów rolniczych.

Struktura teoretyczna pracy wskazuje na starannie przeprowadzony przegląd literatury. Autorka uwzględniła zarówno ogólne zastosowania polimerów w rolnictwie, jak i szczegółowe opisy biodegradowalnych poliestrów, prezentując przy tym aktualne trendy i wyzwania w dziedzinie inżynierii materiałowej. Połączenie praktycznej perspektywy z dokładną analizą chemiczną i środowiskową sprawia, że praca ta stanowi wartościowy wkład do literatury naukowej na temat zrównoważonych materiałów.

Podsumowując, literaturowa część pracy doktorskiej cechuje się wszechstronnością i głębią, co wskazuje na bardzo dobre przygotowanie merytoryczne autorki oraz doskonałe zrozumienie problematyki biodegradowalnych materiałów inżynierskich dla rolnictwa.

Cel i tezy pracy

Autorka pracy doktorskiej postawiła sobie ambitny cel opracowania biodegradowalnych materiałów inżynierskich na bazie poliestrów alifatycznych, z przeznaczeniem do zastosowań w rolnictwie i ogrodnictwie. Kluczowym osiągnięciem było opracowanie nowatorskich kompozycji BioPBS, które mogą być formowane metodą pneumatyczną w struktury włókninowe oraz doniczki rozsadowe o sterowalnym czasie biodegradacji, dostosowanym do cyklu wegetacyjnego roślin.

Autorka przyjęła dwie tezy pracy: możliwość uzyskania materiałów o kontrolowanym czasie degradacji oraz wpływ zmian struktury nadcząsteczkowej poliestrów na kinetykę i mechanizm biodegradacji. Wykazała się kompleksowym podejściem, realizując cele szczegółowe obejmujące opracowanie warunków technologicznych wytwarzania, analizę właściwości mechanicznych i strukturalnych, ocenę biodegradacji w różnych środowiskach oraz badania mikro- i makroskopowe efektów degradacji.

Praca jest dobrze ukierunkowana na praktyczne zastosowania i odpowiada na istotne potrzeby zrównoważonego rolnictwa. Realizacja celów i wybrana metodyka badawcza są spójne, choć analiza mogłaby być wzbogacona o szerszą dyskusję wyników w kontekście ich potencjalnych ograniczeń. Niemniej jednak, tematykę i podejście badawcze oceniam jako aktualne i wartościowe, wnoszące istotny wkład do wiedzy na temat biodegradowalnych materiałów polimerowych.

Opis części doświadczalnej

Pierwsza część tego rozdziału obejmuje szczegółowy opis metodyk badawczych stosowanych w charakterystyce materiału badawczego, który stanowi główny temat pracy. Autorka podjęła się nie tylko precyzyjnego przedstawienia warunków i procedur wykonywania poszczególnych badań, ale również omówiła teoretyczne podstawy każdej z zastosowanych metod.

Warto zauważyć, że na etapie pracy naukowej, jaką jest dysertacja doktorska, tak szczegółowy opis podstaw teoretycznych stosowanych metodyk może wydawać się

nadmierny i niekonieczny. W przypadku doktoratu oczekuje się raczej zwięzłego przedstawienia zastosowanych technik badawczych, z akcentem na ich dobór, adekwatność do założonych celów badawczych oraz interpretację wyników. Z tego powodu bardziej zwięzłe przedstawienie teoretycznych podstaw metodyk mogłoby zwiększyć klarowność pracy i pozwolić na lepsze skupienie się na kluczowych wnioskach płynących z badań.

Mimo to, szczegółowe omówienie podstaw teoretycznych może być cennym źródłem wiedzy dla czytelników spoza wąskiego grona specjalistów lub osób dopiero rozpoczynających pracę w tej dziedzinie. Dlatego należy docenić wkład Autorki w stworzenie kompleksowego opracowania, choć z punktu widzenia recenzenta na tym poziomie naukowym bardziej wskazane byłoby większe wyważenie między poziomem szczegółowości a zwięzłością.

W części pracy dotyczącej wytwarzania włókien z biopochodnego poli(bursztynianu butylenu) (BioPBS) autorka szczegółowo przedstawiła procedurę badawczą, obejmującą kluczowe parametry technologiczne procesu pneumatycznego formowania włókien. BioPBS FZ71PM, użyty w badaniach, został trafnie wybrany jako materiał ze względu na jego certyfikaty („OK COMPOST” oraz FDA) oraz szerokie możliwości aplikacyjne.

Badania zostały przeprowadzone w sposób systematyczny i przemyślany, obejmując zmienne technologiczne takie jak temperatura strumienia powietrza (200 °C i 240 °C), prędkość wytlaczania (20 obr/min i 30 obr/min) oraz odległość głowicy od kolektora (20–40 cm). Zakres zmienności parametrów został dobrze dobrany, uwzględniając zarówno granice technologiczne, jak i możliwość uzyskania włókien o odpowiednich właściwościach. Wytworzenie 20 różnych wariantów włókien pozwoliło na rzetelną analizę wpływu warunków przetwarzania na właściwości końcowe materiału.

W pracy przedstawiono szczegółową analizę włókien z BioPBS, wykorzystując szeroką gamę metod badawczych, takich jak analiza metrologiczna, badania SEM, testy mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, test wypychania kulką) oraz ocenę właściwości powierzchniowych. Wyniki jednoznacznie wykazały, że parametry procesu produkcyjnego, takie jak temperatura powietrza, prędkość wytlaczania i odległość kolektora, mają znaczący wpływ na grubość włókien, właściwości mechaniczne i powierzchniowe włókien.

Zastosowanie badań SEM pozwoliło na dokładną charakterystykę morfologiczną włókien, a testy mechaniczne wykazały istotne różnice w wydłużeniu przy zerwaniu i

wytrzymałości na przebicie, co powiązано ze strukturą nadcząsteczkową materiału. Różnice w chropowatości powierzchni, szczególnie między stroną głowicy formującej a stroną kolektora, dodatkowo podkreślają wpływ parametrów technologicznych na końcowe właściwości włóknin.

Otrzymane wyniki są wartościowe i pokazują potencjał BioPBS jako materiału biodegradowalnego, który może stanowić alternatywę dla konwencjonalnych polimerów w zastosowaniach rolniczych, takich jak folie, doniczki czy tace rozsadowe. Chociaż analiza jest kompleksowa, praca mogłaby zostać wzbogacona o bardziej rozbudowaną interpretację wyników w kontekście ich praktycznego wykorzystania. Ogólnie, część badawcza została przeprowadzona na wysokim poziomie i wnosi istotny wkład do wiedzy o zastosowaniach BioPBS.

W rozdziale poświęconym badaniom włókninowych doniczek z biopochodnych poliestrów autorka przeprowadziła kompleksową analizę procesu degradacji w dwóch środowiskach: hydrolitycznym i naturalnym w glebie. Badania wykazały, że porowata struktura i wysoka przepuszczalność powietrza doniczek sprzyjają wzrostowi roślin, co podkreśla ich potencjał użytkowy. Kluczowe wyniki, takie jak zmiany stopnia krystaliczności, właściwości mechanicznych i powierzchniowych, zostały szczegółowo zbadane przy użyciu metod takich jak SEM, analiza właściwości nadcząsteczkowych oraz testy mechaniczne.

Szczególą wartość mają wyniki wskazujące na różnice w szybkości degradacji w zależności od składu kompozycji polimerowych oraz warunków środowiskowych. Obserwowany wzrost krystaliczności na wczesnych etapach degradacji oraz późniejsza fragmentacja materiałów dostarczają istotnych informacji na temat dynamiki procesów degradacyjnych. Wyniki te mają duże znaczenie praktyczne, wskazując na możliwość dostosowania składu polimerowego doniczek do specyficznych zastosowań w rolnictwie.

Badania zostały przeprowadzone rzetelnie, a zastosowane metody pozwoliły na wyczerpującą charakterystykę materiałów. Jednak bardziej szczegółowa interpretacja mechanizmów degradacji i długoterminowych właściwości mogłaby dodatkowo wzmocnić wnioski. Ogólnie, rozdział ten stanowi wartościowy wkład w rozwój biodegradowalnych materiałów do zastosowań rolniczych i ogrodniczych.

Uwagi krytyczne

Przedstawiona do recenzji praca doktorska, pomimo jej wysokiej wartości merytorycznej i istotnego wkładu naukowego, zawiera pewne niedociągnięcia, które chciałbym wskazać. Rolą recenzenta jest nie tylko ocena pracy, ale także jej krytyczna analiza, której celem jest pomoc autorce w dalszym rozwoju naukowym. Uwagi te mają charakter konstruktywny i edukacyjny, co stanowi ważny element procesu recenzji. Chociaż wskazane błędy i nieścisłości nie wpływają na ogólną, wysoką ocenę pracy, ich omówienie i poprawa mogą przyczynić się do dalszego doskonalenia warsztatu badawczego doktorantki.

Str. 41, akapit 2:

Zamiast „z kwasami dihydroksylowymi” powinno być „z kwasami dikarboksyłowymi”.

Str. 43, akapit 2:

Zamiast „...włączenie aromatycznych grup estrowych do łańcucha poliestrowego” powinno być „...włączenie ugrupowań aromatycznych posiadających grupy estrowe”. Należy poprawić ten zapis, ponieważ termin „aromatyczne grupy estrowe” jest błędny i może wprowadzać w błąd.

Str. 47, akapit 2:

Zamiast „Krystaliczne łańcuchy cząsteczkowe PLA mają słabą ruchliwość” należy napisać „Części łańcucha PLA znajdujące się w fazie krystalicznej mają słabą ruchliwość”. Taka poprawka lepiej odzwierciedla rzeczywistość strukturalną PLA i unika nieścisłości.

Str. 49, akapit 1:

Zamiast „lepkość ścinająca polimeru wzrasta...” wystarczy „lepkość polimeru wzrasta...”. Skrótowy zapis jest bardziej zrozumiały, a kontekst wystarczająco jasno wskazuje na lepkość.

Str. 52, akapit 3:

Warto wyjaśnić sprzeczność dotyczącą temperatury topnienia PBS. W pracy podano, że wynosi 130°C, natomiast w Tabeli 3 określono ją na 115°C. Proszę o jednoznaczne wyjaśnienie tej rozbieżności.

Str. 83:

Norma stosowana w badaniach degradacji hydrolitycznej (90°C) dedykowana jest materiałom trudno hydrolizującym. Proszę wyjaśnić wybór tej normy i uzasadnić, czy warunki badawcze oddają rzeczywiste zastosowania materiału. Należy także podać, czy roztwory stosowane podczas badania były buforowe, a jeśli nie, czy mierzono pH w trakcie eksperymentu, gdyż zmiany pH mogły wpłynąć na przebieg hydrolizy.

Str. 85, tabele 7 i 8:

Zapis „PhAR (minimol m⁻²s⁻¹)” wydaje się błędny. Powinno być „mikromol”.

Str. 94:

Proszę o informację, jak brak pompy do podawania polimeru wpłynął na stabilność strugi polimerowej oraz równomierność grubości włókien i nakładanego runa. Zastosowano tylko dwie temperatury powietrza (o 20°C niższa i wyższa od temperatury stopu) – proszę o uzasadnienie tego wyboru. Dodatkowo, proces prowadzono przy dwóch prędkościach obrotów ślimaka, poroszę podać, czy mierzono masowy przepływ stopu w tych warunkach.

Str. 100, akapit 2:

„Cienkość włókien znacznie się zmniejsza...” – proszę o doprecyzowanie, czy chodzi o zmniejszenie średnicy włókien, czy grubości włókniny, ponieważ obecne sformułowanie jest niejednoznaczne.

Str. 100, akapit 4:

Proszę wyjaśnić, jakie cechy struktury cząsteczkowej polimerów wpłynęły na orientację i grubość włókien we włókninie. Obecny zapis wymaga większej precyzji.

Str. 114, akapit 1:

Proszę o uzasadnienie założenia, że włókna w temperaturze 240°C mają lepszą orientację strukturalną, i podanie, czy potwierdzono to badaniami. Proszę również doprecyzować, czy włókna S240-30 są cieńsze i wytrzymalsze od włókien S200, ponieważ obecny tekst jest w tym zakresie niejednoznaczny.

Str. 120:

Proszę o informację, czy forma na doniczki była poddawana ruchowi obrotowemu podczas wytwarzania.

Str. 121:

Ponieważ temperatura topnienia PBS wynosi 115°C, proszę wyjaśnić, dlaczego konieczne było przetwarzanie tego polimeru w temperaturze 220°C i czy taka temperatura mogła wpłynąć na jego degradację termiczną.

Str. 133, akapit 1:

Proszę wyjaśnić sformułowanie „szybkość erozji pierwszorzędowej” oraz sens wyznaczania rzędowości reakcji hydrolizy. Proszę również przedstawić fizyczne znaczenie stałej szybkości reakcji i czasu początkowego reakcji.

Str. 135, akapit 1:

Sformułowanie „ze względu na zwiększoną odporność przestrzenną wynikającą z istnienia pierścieni benzenowych” wymaga doprecyzowania. Proszę wyjaśnić, w jaki sposób pierścienie benzenowe zwiększają „odporność przestrzenną”.

Str. 147, akapit 2:

Proszę podać ilość barwnika dodanego do PLA i uzasadnić stwierdzenie, że miał on wpływ na wzrost temperatury zeszklenia. Proszę również przedyskutować wpływ mieszalności polimerów na temperaturę zeszklenia mieszanin.

Uwagi ogólne:

Podczas analizy struktury nadcząsteczkowej polimerów brakuje uporządkowania w zakresie opisu procesu krystalizacji, wpływu procesu degradacji na stopień i sposób krystalizacji oraz wielkość krystalitów. Proszę o przygotowanie spójnej odpowiedzi w tym zakresie, aby rozwiązać niejasności.

3. Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Karoliny Chmielewskiej-Pruskiej ma wyraźny charakter aplikacyjny i wnosi istotny wkład w rozwój biodegradowalnych materiałów polimerowych, szczególnie w kontekście zastosowań w rolnictwie i ogrodnictwie. Dzięki przeprowadzonym badaniom, doktorantka opracowała i zbadała nowe kompozycje biopoliestrów, które z powodzeniem zostały zastosowane do wytwarzania włókninowych doniczek oraz struktur włókninowych o kontrolowanym czasie biodegradacji. Wyniki pracy wskazują na możliwość ich efektywnego wykorzystania w praktyce, co podkreśla wysoki walor technologiczny i ekologiczny tego rozwiązania.

Na szczególne wyróżnienie zasługuje kompleksowe podejście doktorantki do realizacji badań, obejmujące zarówno opracowanie warunków technologicznych wytwarzania materiałów, jak i ich szczegółową analizę strukturalną, mechaniczną oraz degradacyjną w różnych środowiskach. Fakt, że doniczki i włókniyny były badane pod kątem właściwości użytkowych, a także degradacji w warunkach naturalnych i hydrolitycznych, świadczy o głębokim zrozumieniu tematu i dbałości o aspekty praktyczne.

Warto podkreślić, że doktorantka zaprojektowała i przeprowadziła badania symulacyjne, które pozwoliły na ocenę kinetyki degradacji i szczegółowe zrozumienie mechanizmów zachodzących w procesach hydrolizy i biodegradacji. Takie podejście, obejmujące analizę mikro- i makroskopową, umożliwiło precyzyjne powiązanie struktury nadcząsteczkowej materiałów z ich właściwościami mechanicznymi i funkcjonalnymi, co znacząco podnosi wartość naukową i technologiczną pracy.

Dodatkowo, doktorantka wykazała się dogłębną znajomością tematyki i umiejętnością łączenia wiedzy teoretycznej z praktycznym zastosowaniem. Opracowanie materiałów o sterowalnym czasie biodegradacji, dostosowanych do cyklu wegetacyjnego roślin, stanowi istotny krok w kierunku zrównoważonego rozwoju w rolnictwie i ogrodnictwie. To wszystko świadczy o wysokich kompetencjach badawczych i umiejętnościach analitycznych autorki, co zasługuje na szczególne uznanie.

Podsumowując, praca Pani mgr inż. Karoliny Chmielewskiej-Pruskiej jest przykładem dobrze zaprojektowanego i kompleksowo przeprowadzonego projektu badawczego, który wnosi istotny wkład w rozwój biodegradowalnych materiałów polimerowych. Jej wartość zarówno naukowa, jak i aplikacyjna, jednoznacznie wskazuje na wysoki poziom kompetencji autorki oraz znaczenie zaprezentowanych wyników.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.



(podpis recenzenta)