

Warszawa, 23.12.2024 r.

Dr hab. Kamila Sałasńska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Karoliny Chmielewskiej - Pruskiej
pt.: „Badanie kompozycji z poliestrów pochodzenia biologicznego w projektowaniu
biodegradowalnych materiałów inżynierskich dla rolnictwa”

Podstawą do wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej
Politechniki Łódzkiej z dnia 17 października 2024 r.

Ocena problematyki badawczej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Chmielewskiej - Pruskiej, wykonana pod opieką Pana Promotor dr hab. Michała Puchalskiego, prof. uczelni, podejmuje ważny temat dotyczący oceny właściwości wybranych poliestrów w aspekcie opracowania biodegradowalnych materiałów do zastosowania w rolnictwie i ogrodnictwie, a tym samym stanowi wkład w promowanie działań z obszaru zrównoważonego rozwoju i ograniczania ilości odpadów z tworzyw sztucznych.

Szeroki wachlarz pożądanych właściwości materiałów polimerowych spowodował, że ugruntowały one swoją pozycję w wielu obszarach gospodarki, pozostawiając wciąż nierozwiązaną kwestię skutecznego zagospodarowania powstających z nich odpadów użytkowych. Rolnictwo stanowi szczególnie trudny obszar, gdyż zbiórka odpadów jest relatywnie trudna, a stopień zabrudzenia utrudnia poddanie odpadów recyklingowi materiałowemu, który byłby ekonomicznie opłacalny. Dodatkową trudność stanowią odpady, które nie zostaną zebrane we właściwy sposób i będą stanowić trwałe zanieczyszczenie środowiska. Z tego powodu zastosowanie biopochodnych oraz przede wszystkim biodegradowalnych, polimerów w takich obszarach jak rolnictwo czy ogrodnictwo wydaje się szczególnie atrakcyjne i uzasadnione. Atutem pracy jest użycie materiałów dostępnych na rynku, które poprzez odpowiednie przetworzenie i nadanie właściwych cech użytkowych, są możliwe do wykorzystania we wskazanym zastosowaniu. Zakres pracy, obejmujący dobór

parametrów wytwarzania, ocenę właściwości istotnych z punktu widzenia zaproponowanej aplikacji oraz możliwości degradacji w warunkach rzeczywistych, znacznie zwiększa potencjał zastosowania tego rozwiązania w praktyce przemysłowej. Podsumowując przedstawione w pracy rezultaty korzystnie wpływają na poszerzenie wiedzy w obszarze poliestrów opartych na surowcach odnawialnych i biodegradowalnych dedykowanych dla rolnictwa.

Uwzględniając powyższe problematyka naukowo-badawcza zaprezentowana w opiniowanej rozprawie doktorskiej mgr. inż. Karoliny Chmielewskiej – Pruskiej dotyczy aktualnych zagadnień z obszaru inżynierii materiałowej, a w obliczu coraz mocniej podkreślanych kwestii środowiskowych posiada znaczne możliwości aplikacyjne.

Ocena układu i stylistyki rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska liczy 194 strony, w tym streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, wykaz skrótów, a także opis działalności naukowej Doktorantki oraz bibliografię, spis rysunków i tabel. Zasadnicza część pracy, stanowiąca 151 stron, obejmuje cztery rozdziały przedstawiające aktualny stan wiedzy, cel i tezę dysertacji, zastosowane metody badawcze oraz rezultaty przeprowadzonej oceny właściwości włókien i wykonanych z nich doniczek, jak również wnioski końcowe. Praca ma charakter typowy dla prac badawczych, w której udział części literaturowej stanowi 1/3 rozprawy. Praca jest napisana poprawnym językiem, ale zawiera dość liczne błędy językowe (np. na str. 21 „cyrkulacja korzeni”, na str. 30 „nad bezpośrednio”, na str. 42 „Warunki środowiskowe różnią się w zależności od danego środowiska”, na str. 50 „Ponadto w światowych badaniach zauważono”, na str. 83 „cyklicznym obciążeniami rozrywającym, które wpływają poważnie na ich użyteczność”, zaś na str. 67 „Poli(adypinian butylenu i teraftalan butylenu) może być do produkcji opakowań na żywności. worków na śmieci,”). Doktorantka posługuje się niekiedy potocznymi zwrotami oraz skrótami myślowymi, np. na str. 16 czytamy „łatwość użytkowania”, na str. 28 „powłoki nasienne mogą poprawić dokładność sadzenia”, na str. 50 „śródziemnomorskie badania degradacji glebowej”, a na str. 159 „nie obserwuje się znaczącego błędu między poszczególnymi próbkami”, czego unika się w pracach naukowych. W pracy miejscami brakuje przecinków i kropek, lub są nadużywanie, jak przed spójnikiem „oraz”. Ponadto przechodzenie do kolejnych linii tekstu w połowie wierszy (np. str. 36 i 66), pozostawianie pustych części stron (np. strony 22 i 55) w związku z zamieszczeniem rysunku, a szczególnie całej strony 40, budzi obawy o staranność w kwestii przygotowania układu pracy. Zauważalny jest również brak spójności w przypadku odnośników do literatury, które czasem

umieszczane są w jednym nawiasie (np. str. 18), a innym razem w kilku następujących po sobie (str. 39).

Ocena tezy i celu rozprawy

Przedstawiony w rozdziale 2 cel rozprawy dotyczy możliwości otrzymania biodegradowalnych materiałów inżynierskich na bazie poliestrów alifatycznych o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie i ogrodnictwie, co miało zostać osiągnięte poprzez opracowanie kompozycji biopochodnych poliestrów przeznaczonych do formowania włókien metodą pneumatyczną oraz wytworzenie doniczki rozsadowej o czasie biodegradacji krótszym niż zbiory plonów rolnych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Z kolei teza pracy zakłada, że uzyskanie materiałów o założonym czasie biodegradacji w warunkach polowych jest warunkowane składem kompozycji z biopoliestrów alifatycznych, a zachodzące procesy degradacji prowadzą do powstawania trudniej degradowalnych w środowisku naturalnym krystalitów. Dodatkowo w rozdziale podano cztery cele szczegółowe umożliwiające osiągnięcie założonej tezy pracy. Cel i teza pracy zostały poprawnie sformułowane, odzwierciedlając aktualny stan wiedzy naukowej w omawianym obszarze.

Ocena zastosowanych metod badawczych

Do oceny właściwości opracowanych i wytworzonych włókien Doktorantka wykorzystała różne techniki badawcze, w tym skaningową mikroskopię elektronową, system oceny płaskich wyrobów włókienniczych Kawabata, pomiar chropowatości, analizę zwilżalności powierzchni, pomiar masy powierzchniowej i grubości włókniny czy przepuszczalności powietrza, uzupełnione o ocenę właściwości mechanicznych takich jak wytrzymałość na rozciąganie i odporność na przebicie. Ponadto zbadano zdolność do degradacji w środowisku wodnym i podwyższonej temperaturze oraz w glebie w warunkach zbliżonych do rzeczywistych, które oceniono za pomocą m.in. szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej i skaningowej kalorymetrii skaningowej. Metody badawcze zostały właściwie dobrane, a ich wybór warunkowany było postacią próbek i zaproponowaną aplikacją. Sposób przedstawiania opisów procedury badawczej budzi pewne zastrzeżenia, zwłaszcza gdy w obszernym opisie obejmującym zasadę metody i rys historyczny zabrakło kluczowych parametrów, które pozwoliłyby na odtworzenie eksperymentu (np. brak informacji o pokrywaniu próbek warstwą przewodzącą, zastosowanych powiększeniach i napięciu w przypadku analizy SEM). Zaproponowany w części 3 plan jest dość nieoczywisty, przykładowo rozdział 3.1.2 „Pneumatyczna metoda wytwarzania włókien” został przypisany do 3.1 „Metody badawcze”. Niezrozumiałe jest również zamieszczenie wyników

badan w tej części pracy, jak miało to miejsce w przypadku wskaźnika szybkości płynięcia oraz brak odniesienia do uzyskanych rezultatów w dalszej części pracy.

Ocena merytoryczna pracy

W części zatytułowanej „Wstęp teoretyczny” Doktorantka przedstawiła przegląd polimerów stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie oraz szczegółowo omówiła wykonane z nich produkty, takie jak folie i włókniny na ściółkowanie, doniczki i tace rozsadowe, sznurki i siatki, otoczki nasion i systemy kontrolowanego uwalniania chemikaliów oraz pokrywy uprawowe i do sianokiszzonek. Opis, stanowiący uzasadnienie dla tego rodzaju rozwiązań, przedstawiający popularne praktyki, a także doniesienia naukowe i prognozy, choć ciekawy dotyczył bardzo szerokiej gamy wyrobów, które nie zawsze stanowiły przedmiot dysertacji. Następnie Doktorantka omówiła zagadnienia związane z recyklingiem tworzyw sztucznych stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie oraz możliwości i perspektywy zastosowania w nich polimerów biodegradowalnych. Dwa kolejne podrozdziały dotyczyły odpowiednio poliestrów i biopoliestrów, ale ze względu na bliskość zagadnień odnosi się niekiedy wrażenie, że informacje się powtarzają. Ponadto zbędne wydaje się wydzielanie w poszczególnych podrozdziałach oddzielnych części zatytułowanych „Wprowadzenie”. Cenne w tej części pracy jest szczegółowe omówienie budowy, struktury, właściwości i zastosowań poszczególnych biopoliestrów użytych w pracy, wzbogacone o informacje dotyczące producentów i metod wytwarzania. Nie uniknięto jednak zbyt ogólnych i błędnych twierdzeń jak zamieszczone na str. 50, gdzie czytamy „PLA znaleźć może również zastosowanie w rolnictwie jako folie do ściółkowania, doniczki, worki kompostowalne i inne, zapewniając wiele korzyści, takich jak zapobieganie zmianom temperatury i możliwość zakopania w glebie po spełnieniu swojego przeznaczenia”, sugerujące, że właściwą metodą utylizacji PLA jest zakopanie w glebie a nie kompostowanie. Chociaż przegląd literatury zawarty w pracy jest bogaty w istotne szczegóły, pozostawia pewien niedosyt, wynikający z braku podsumowania, które w zwięzły i przejrzysty sposób podkreśliłoby potrzebę podjęcia zaprezentowanych badań.

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawiła cel i tezę rozprawy, do których nawiązano we wcześniejszej części niniejszej recenzji. Z kolei w rozdziale trzecim opisane zostały omówione uprzednio metody badawcze i sposób wytwarzania włóknin. Nieco zaskakujący jest brak osobnego podrozdziału dotyczącego charakterystyki polimerów użytych do wytwarzania włóknin. Część informacji została zamieszczona we wstępie teoretycznym, ale brak stosownego odnośnika utrudnia szybkie znalezienie informacji. Z kolei opis wszystkich materiałów użytych do wytworzenia doniczek znalazł się dopiero na str. 119.

W dalszej części dysertacji omówiono strukturę i właściwości włókien z poli(bursztynianu butylenu) (BioPBS) wytworzonych metodą pneumatyczną. Rozdział rozpoczyna się od ponownego opisanie metody wytwarzania, tym razem z podaniem zastosowanych parametrów. Ocenie poddano mikrostrukturę wytworzonych włókien z uwzględnieniem rozkładu grubości włókien w zależności od zastosowanych parametrów przetwórczych. Przedstawiona analiza stanowi ciekawe studium przypadku, w którym dość szczegółowo oceniono wpływ zaproponowanych parametrów, tj. prędkości wytłaczania, temperatury powietrza stosowanego do rozdmuchu włókien i odległości kolektora od głowicy, na strukturę otrzymanych włókien. Nieco nie zrozumiała jest jednak ocena chropowatości powierzchni wykonana na podstawie przedstawionych w pracy zdjęć. Na str. 96 czytamy „Przedstawione obrazy SEM potwierdzają ocenę organoleptyczną, w której wartość dotykowa jednej strony otrzymanych materiałów z BioPBS jest bardziej zbliżona do folii niż do puszystej włókniny filtrującej”, nie podano jednak informacji, które ze zdjęć na Rys. 37 odpowiadają stronie gładkiej, a które chropowatej oraz jaki wygląd struktur potwierdziłby uzyskanie „włókninowo - foliowego materiału”. Analizę powierzchni pogłębiono wykorzystując do tego takie parametry jak chropowatość powierzchni, współczynnik tarcia powierzchniowego czy kąt zwilżania, uwzględniając przy tym stronę włókniny poddawaną odpowiednim testom. Wpływ parametrów procesu wytwarzania zaobserwowano również w przypadku cech takich jak masa powierzchniowa, grubość, gęstość pozorna i przepuszczalność powietrza, których rezultaty odniesiono do omówionej wcześniej analizy mikrostruktury włókien. Następnie oceniono właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na przebicie kulką, a przedstawione obserwacje dość ogólne odniesiono do parametrów wytwarzania i struktury włókien. Na koniec rozdziału przedstawiono podsumowanie, w którym zebrano najważniejsze spostrzeżenia dotyczące zaproponowanych parametrów wytwarzania na właściwości włókien z BioPBS. Wnioski są zgodne z omawianą treścią, ale brakuje jednoznacznych wytycznych, które stanowiłyby wytyczne dla drugiej części pracy.

Kolejny z podrozdziałów dotyczył analizy wpływu zastosowanych warunków na degradację włókninowych doniczek wykonanych z biopochodnych poliestrów za pomocą zmodyfikowanej metody pneumatycznej. Jako materiały do przygotowania doniczek użyto poli(bursztynianu butylenu), poli(kwas mlekowy) (PLA), a także mieszaniny PBS i polihydroksyalkanianu (PHA) oraz PBS i poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu) (PBAT). Po kolejnym w tym rozdziale wprowadzeniu zamieszczono opis materiałów i parametry wytwarzania próbek, odmienne dla każdego z użytych polimerów i inne niż

w pierwszej części pracy, zaś w tabeli zestawiono szereg wartości odpowiadających m.in. średnicy włókien, przepuszczalności powietrza czy wytrzymałości na rozciąganie i wydłużeniu przy zerwaniu. Omawianie wyników rozpoczęto od oceny wyglądu i mikrostruktury próbek po procesach degradacji przeprowadzonych w środowisku wodnym o różnym pH i podwyższonej temperaturze oraz w glebie w warunkach zbliżonych do rzeczywistych z wykorzystaniem dwóch stanowisk pomiarowych. Ocenę makro- i mikroskopową uzupełniono o analizę ubytku masy, zaś za pomocą WAXD i DSC określono wpływ procesów degradacji na strukturę polimerów i ich mieszanin. Potwierdzeniem dla zaistniałych w różnych warunkach procesów rozkładu miały być zmiany w wytrzymałości na rozciąganie i wydłużeniu do zerwania przedstawione na koniec tej części rozprawy. Wykonane prace analizy stanowią niezwykle interesującą pracę badawczą, ale niestety zawierają błędy. Jeden z zarzutów do tej części pracy dotyczy sposobu przedstawienia procentowej utraty masy, która zgodnie z wartościami przedstawionymi na wykresach w początkowym okresie wyniosłaby 100%. W rzeczywistości wykresy przedstawiają masę próbek wyrażoną w procentach, która uległa stopniowemu obniżeniu po zadanym okresie. Kolejny duży zarzut dotyczy prowadzenia degradacji w środowisku wodnym w temperaturze 90°C, czyli znacznie powyżej temperatur zeszklenia analizowanych polimerów, co miało istotny wpływ na uzyskane wyniki. Zastosowane warunki, dalekie od rzeczywistych warunkach środowiskowych, powinny być uzupełnione o analizy degradacji w środowisku wodnym poniżej T_g . W efekcie wątpliwości budzi przeprowadzona interpretacja wyników, utrudniona przez długotrwałe oddziaływanie wysokiej temperatury i nakładanie się efektów termicznych. Doktorantka stosuje także różne oznaczenia temperatury topnienia, a podawanie wartości do dwóch miejsc po przecinku w przypadku analiz termicznych jest niewłaściwe.

Całość pracy Doktorantka podsumowała wnioskami, przytaczając spostrzeżenia z wykonanych badań. Wnioski końcowe, podobnie jak cała praca, zostały podzielone na dwie niezależne części. Dość obszerne wnioski nawiązują do przedstawionych rezultatów oraz sytuacji rynkowej. Na koniec Doktorantka nawiązuje do poszczególnych części postawionej w pracy tezy.

Pytania i zagadnienia do dyskusji:

- W pracy na str. 30 czytamy „Uzyskiwany na tej drodze polimer jest biodegradowalny, termoplastyczny, a także posiada dobre właściwości mechaniczne i jest łatwy w obróbkę termiczną. Głównymi wadami PLA są kruchość i słaba stabilność termiczna”. Proszę

przedstawić metody „obróbki termicznej” PLA i ograniczenia wynikające ze „słabej stabilności termicznej”.

- W jakim okresie roku prowadzono badania degradacji w glebie i czy badano skład gleby? W pracy jest mowa o degradacji enzymatycznej, czy zbadano jakie mikroorganizmy występowały na stanowisku pomiarowym i czy było ono dodatkowo przez nie zasiedlane?
- W pracy Doktorantka kilkakrotnie odnosi się do chropowatości folii, proszę podać przykładowe wartości parametrów dla folii.
- Proszę wyjaśnić z czego wynika zaobserwowana zależność, o której czytamy na str. 106 „Warto zauważyć, że całkowite wartości kąta zwilżania dla włókien uzyskanych w temperaturze powietrza 200 °C są wyższe niż włókien uzyskanych w temperaturze powietrza 240 °C.”
- Jaki był udział masowy barwników użytych do przygotowania poszczególnych doniczek i czy obecność barwników oraz ich udział mogła mieć wpływ na proces degradacji?
- Jaki był wpływ wody obecnej w glebie, który zgodnie z informacjami podanymi w Tab. 7 i 8 wyniósł 60-70%, na proces degradacji doniczek na stanowiskach pomiarowych zlokalizowanych w Bułgarii i okolicach Krakowa?

Ocena czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Chmielewskiej-Pruskiej stanowi interesującą pracę naukowo-badawczą, której zrealizowanie umożliwiło osiągnięcie postawionego celu oraz potwierdzenie tezy. Doktorantka wykazała się odpowiednimi umiejętnościami w prowadzeniu badań naukowych oraz umiejętnościami w zakresie ich planowania i realizacji. Przedstawione wyniki badań są oryginalnym osiągnięciem i posiadają potencjał aplikacyjny. Ponadto, wyniki badań związane z tematem rozprawy są przedmiotem publikacji i zgłoszeń patentowych.

Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej

Mając na uwadze przedstawione powyżej komentarze i uwagi stwierdzam, iż praca mgr inż. Karoliny Chmielewskiej – Pruskiej pt. „Badanie kompozycji z poliestrów pochodzenia biologicznego w projektowaniu biodegradowalnych materiałów inżynierskich dla rolnictwa”,

odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim przez obowiązującą ustawę. Dlatego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej.