

RECENZJA**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Bogusławy Magdaleny Gradzik****pt.: „Nowe materiały poliestrowe zawierające surowce ze źródeł odnawialnych”**

Interdyscyplinarna rozprawa doktorska Bogusławy Magdaleny Gradzik została skoncentrowana na zagadnieniach związanych z preparacją materiałów poliestrowych będących mieszaninami polimerowymi poli(3-hydroksymaślanu), P3HB i kopoliestrów multiblokowych zawierających kwas bursztynowy (PBS) i pochodną kwasu dilinoleinowego (DLA) - (P3HB/PBS:DLA), a także na zbadaniu wybranych właściwości otrzymanych mieszanin polimerowych, które to właściwości mogą mieć wpływ na ich przetwórstwo.

Praca została wykonana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Mirosławy El Fray. Należy w tym miejscu podkreślić, że materiałowy charakter rozprawy w dużej mierze związany jest z unikatowym doświadczeniem Pani promotor w zakresie zaawansowanych materiałów polimerowych, rozpoznawalnym zarówno w kraju jak i zagranicą.

Recenzowana rozprawa obejmuje: Wstęp, Część Literaturową, Część Eksperymentalną, Wnioski oraz Bibliografię zawierającą 154 pozycje literaturowe. Jakkolwiek, zostały zachowane właściwe proporcje pomiędzy przeglądem literaturowym a pozostałymi elementami rozprawy to układ rozprawy jest dość specyficzny jako że Wyniki i dyskusja (podrozdział 5) zostały włączone do Części Eksperymentalnej rozprawy. Ponadto, w pracy zostały zawarte podrozdziały 6.1 – 6.3, które mają również charakter omówienia wyników przeprowadzonych badań.

W rozprawie sformułowano hipotezę: „poprzez zastosowanie kopoliestrów multiblokowych zawierających monomery ze źródeł odnawialnych, można regulować właściwości termiczne, związane z procesem płynięcia i mechaniczne otrzymanych mieszanin na podstawie P3HB, w zależności od zmiennego udziału i składu segmentowego kopoliestrów.”

Opracowanie literaturowe rozprawy zawiera omówienie podstaw preparacji i badań właściwości mieszanin polimerowych, informacje dotyczące otrzymywania P3HB, jego modyfikacji, kompatybilizacji chemicznej mieszanin P3HB jak też informacje dotyczące kopoli(estro-estrów). Ta część pracy napisana jest w miarę poprawnie, zawiera jednak pewne nieścisłości.

Część Eksperymentalna rozprawy obejmuje opis materiałów, metod i aparatury zastosowanej do wykonania badań przedstawionych w omówieniu wyników. Autorka przedstawiła między innymi opis syntezy kopoliestrów multiblokowych (PBS:DLA), otrzymywanie mieszanin polimerowych P3HB/PBS:DLA (z zastosowaniem wytlączania ze stopionej masy polimeru jak i wytlączania reaktywnego) jak również przygotowanie próbek do badań oraz charakterystykę zastosowanych metod badawczych. Na podkreślenie zasługuje kompleksowe wykorzystanie w badaniach takich technik jak: spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopia w podczerwieni, chromatografia żelowa, różnicowa kalorymetria skaningowa, termiczna analiza dynamiczna, skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia optyczna oraz wyznaczenie masowych wskaźników szybkości płynięcia.

Omówienie wyników przedstawia rezultaty niezbędne do weryfikacji sformułowanej hipotezy badawczej. Zakres pracy obejmował w szczególności:

1. Opracowanie procesu otrzymywania nowych materiałów poliestrowych będących mieszaninami polimerowymi P3HB/PBS:DLA o zmiennym udziale (5, 10 i 20 %wag.) i składzie segmentowym (odpowiednio stosunek segmentów sztywnych, PBS (WH) do giętkich, DLA (WS) - 70:30 i 50:50) kopoliestrów multiblokowych (PBS:DLA) na drodze wytlączania w stopionej masie polimeru.
2. Charakterystykę właściwości fizycznych, termicznych i termomechanicznych, a także morfologii oraz właściwości związanych z procesem płynięcia i statycznych właściwości mechanicznych otrzymanych mieszanin P3HB/PBS:DLA.
3. Opracowanie procesu modyfikacji chemicznej komponentów (P3HB

i PBS:DLA_70) wykorzystanych do otrzymania mieszaniny P3HB/PBS:DLA_70 (80/20-70), przy zastosowaniu wybranego udziału bezwodnika maleinowego (MA) - 5 %wag i inicjatora, nadtlenu dikumylu (DCP) – 0,5 %wag. na drodze procesu wytłaczania reaktywnego.

4. Charakterystykę budowy chemicznej metodami spektroskopowymi oraz analizę właściwości fizycznych, morfologii i termicznych otrzymanych komponentów (P3HB i PBS:DLA_70) po procesie modyfikacji chemicznej.

5. Opracowanie procesu kompatybilizacji chemicznej mieszaniny P3HB/PBS:DLA_70 (80/20-70) przy zastosowaniu wybranego udziału bezwodnika maleinowego (MA) – 5 %wag. i inicjatora, nadtlenu dikumylu (DCP) – 0,5 %wag. na drodze procesu wytłaczania reaktywnego.

6. Charakterystykę oddziaływań chemicznych, właściwości fizycznych, termicznych, a także morfologii oraz właściwości związanych z procesem płynięcia i statycznych właściwości mechanicznych otrzymanej mieszaniny P3HB/PBS:DLA_70 (80/20-70) po procesie kompatybilizacji chemicznej.

Stwierdzam, że Doktorantka z powodzeniem zrealizowała postawiony przed sobą cel badawczy. Uzyskała interesujące wyniki, zarówno od strony poznawczej jak i aplikacyjnej.

Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska napisana jest dobrze, a ilość błędów redakcyjnych i nieścisłości jest niewielka i nie odbiega od średniej w tego typu pracach. Dotyczą one zwłaszcza Opracowania literaturowego, gdzie podano, że polimer o nazwie handlowej NODAX to P3HB a nie PHA o strukturze opisanej w: <https://doi.org/10.1002/rcm.1190>, nie podano odnośnika literaturowego do amorficznego P3HB (str. 37) oraz w Tabeli 2 wadliwie zdefiniowano indeks dyspersyjności. W Tabeli 6 przedstawiono błędnie wartości mas molowych. Ponadto podany na stronach 125-126 dorobek naukowy nie zawiera numerów stron opublikowanych prac, co utrudnia ich weryfikację. Oznaczenia mas molowych, techniką chromatografii żelowej, wykonano stosując takie same standardy dla PH3B i kopolimerów PBS-DLA. Jak duży błąd mogły generować takie pomiary i jaką inną techniką mogłyby być wyznaczone masy molowe? Interesującym było by również wyjaśnienie jakim współczynnikiem

przypadkowości ułożenia powtarzalnych sekwencji (z ang. degree of randomness) charakteryzują się kopolimery PBS-DLA?

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Bogusławy Magdaleny Gradzik stanowi interesujące rozwiązanie technologiczne procesu preparacji materiałów poliestrowych będących mieszaninami polimerowymi P3HB i kopoliestrów multiblokowych zawierających kwas bursztynowy i pochodną kwasu dilinoleinowego. Pani mgr inż. Gradzik wykazała się umiejętnością prowadzenia interdyscyplinarnej pracy badawczej na wysokim poziomie. Należy podkreślić, że niektóre wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w czasopiśmie ACS o wysokim współczynniku oddziaływania (*ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 11060-11068).

Oceniając pozytywnie recenzowaną rozprawę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13-tym Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Bogusławy Magdaleny Gradzik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zabrze, 28 czerwca 2019 roku.



Marek Kowalczyk