

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Grzegorza Janowskiego  
pt. „Wytwarzanie i ocena właściwości mechanicznych biokompozytów polimerowych  
o osnowie PHBV z celulozowymi napełniaczami włóknistymi”**

wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Wiesława Frącza, prof. PRz  
oraz dr inż. Grażyny Rzyńskiej – promotora pomocniczego  
na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska poświęcona jest problematyce wytwarzania materiałów polimerowych przyjaznych dla środowiska. Biopolimery otrzymywane z surowców odnawialnych stanowią szczególnie interesującą alternatywę w porównaniu do zwykłych, trudno ulegających degradacji polimerów stosowanych do produkcji materiałów o krótkim okresie użytkowania, np. do produkcji opakowań. Z tego powodu, tak istotne jest prowadzenie badań w mających na celu poprawę właściwości biopolimerów, w tym właściwości mechanicznych, przy jednoczesnym zachowaniu łatwej biodegradowalności i niskich kosztów wytwarzania. Dodatkowo użycie napełniaczy pochodzenia naturalnego zapewnia poprawę właściwości mechanicznych, nie zmieniając przy tym biodegradowalności tworzywa, a jednocześnie obniża koszty produkcji.

Podjęta tematyka rozprawy doktorskiej dobrze wpisuje się w aktualnie podejmowane problemy badawcze. Badania prowadzone w jej ramach są w pełni uzasadnione i mieszczą się w światowym trendzie rozwojowym materiałów polimerowych. Problematyka podjęta w pracy jest ważna zarówno w aspekcie poznawczym jak i aplikacyjnym.

Celem pracy jest otrzymanie biokompozytów polimerowych na osnowie poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) z udziałem napełniaczy pochodzenia roślinnego – włóknami celulozowymi z różnych źródeł, a także ocena właściwości uzyskanych biokompozytów, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości mechanicznych, termicznych i przetwórczych oraz opracowanie metodyki prognozowania właściwości wyrobów z tych biokompozytów uzyskiwanych w technologii formowania wtryskowego.

Recenzowana rozprawa doktorska została przedstawiona na 199 stronach. Podzielona została w ogólnie przyjęty sposób na część teoretyczną (literaturową) i badawczą, w tym laboratoryjną i symulacyjną. Ponadto w skład pracy wchodzi spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń, spis rysunków (praca zawiera 148 rysunków), spis tabel (praca zawiera 52 tabele), spis cytowanej literatury (251 pozycji), krótkie streszczenie w języku polskim i angielskim.

W części literaturowej Doktorant zawarł najważniejsze dane związane z celem pracy. Omówił krótko biotworzywa. Scharakteryzował naturalne poliestry, w tym poli(kwas 3-hydroksymasłowy) oraz jego kopolimer poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) (PHBV). Opisał włókna stosowane jako napełniacze pochodzenia roślinnego, z podkreśleniem składu chemicznego włókien celulozowych i sposobów modyfikacji powierzchni tych włókien. Opisał problematykę wyłaczania kompozytów z napełniaczami celulozowymi. Na uwagę zasługuje fakt, że dokładnie opisał właściwości

mechaniczne włókien celulozowych i porównał je z właściwościami włókien syntetycznych. Następnie opisał wpływ włókien celulozowych pochodzących z różnych źródeł, a wykorzystywanych następnie w pracy badawczej, na właściwości kompozytów na osnowie polimerów syntetycznych. Podjął również problematykę prognozowania właściwości mechanicznych kompozytów polimerowych napełnionych włóknami krótkimi z użyciem metod homogenizacji.

Ta część pracy została napisana z dużą znajomością omawianych zagadnień i opatrzona stosownym podsumowaniem. Dane zawarte w tej części pracy zostały wykorzystane do szczegółowego zdefiniowania celów badawczych zrealizowanych w dalszej części pracy doktorskiej.

Część badawcza rozprawy doktorskiej obejmuje część eksperymentalną i dyskusję wyników. Na część eksperymentalną składa się opis sposobu wytwarzania biokompozytów i uzyskiwania wyprasek, następnie opis metod badawczych - skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), termogravimetrii (TGA), badanie modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu – w próbie jednoosiowego rozciągania, badanie wytrzymałości na rozciąganie udarowe, badanie twardości metodą Brinella, a także badanie absorpcji wody oraz skurczu wyprasek. Do części eksperymentalnej należy również modelowanie numeryczne.

Rozprawa doktorska obejmuje trzy wątki badawcze. Pierwszy dotyczy otrzymania biokompozytów, potwierdzenia ich struktury metodą SEM, zbadania właściwości termicznych metodami DSC i TGA oraz właściwości mechanicznych, a także absorpcji wody i skurczu wyprasek. Doktorant wytworzył biokompozyty na osnowie PHBV z udziałem włókien celulozowych różnego pochodzenia, tj. włókien konopnych, lnianych i drzewnych o zmiennej długości 1 i 2 mm i zawartości 15 – 60 % mas. W celu zwiększenia adhezji włókien do matrycy polimerowej, włókna zostały poddane modyfikacji powierzchni. Ponadto zbadał wpływ metody wytwarzania biokompozytu na jego właściwości. Doktorant rozpoczął badania od wytworzenia biokompozytów zawierających 15 % mas. włókien o długości 1 mm z użyciem wyłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Przeanalizował mikrostrukturę biokompozytów z użyciem metody SEM, zbadał ich właściwości termiczne metodą DSC i TGA. Metodą formowania wtryskowego Doktorant uzyskał kształtki do badań mechanicznych, które wykazały lepsze właściwości biokompozytów zawierających włókna konopne i lniane w porównaniu do czystego PHBV. Następnie Doktorant poddał włókna lniane i konopne modyfikacji powierzchniowej przeprowadzając merceryzację włókien roztworem wodorotlenku sodu o zmiennym stężeniu (2, 5 i 10 %). Zbadał, że kompozyty o najlepszych właściwościach powstają z udziałem włókien lnianych modyfikowanych 2 % roztworem wodorotlenku sodu i włókien konopnych modyfikowanych 10 % roztworem wodorotlenku sodu. W kolejnym etapie badań określił wpływ rodzaju wyłaczarki i parametrów wyłaczania na właściwości biokompozytów o składzie ustalonym wcześniej. Następnie przeprowadził badania dotyczące wpływu różnej zawartości włókien na właściwości kompozytów zwiększając początkową ilość napełniacza dwu-, trzy- i czterokrotnie (30, 45 i 60 %) i wytwarzając kompozyty z użyciem wyłaczarki jednoślimakowej. Zbadał również wpływ długości włókien lnianych i konopnych na właściwości uzyskiwanych biokompozytów.

Ostatecznie biokompozyty o najlepszych właściwościach wytworzone zostały przy 30 % mas. zawartości włókien konopnych o długości 1 mm, modyfikowanych 10 % roztworem wodorotlenku sodu, z udziałem wyłaczarki jednoślimakowej. Biokompozyty te wykazują zdecydowanie lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do czystego PHBV oraz do niebiodegradowalnego polipropylenu.

Drugi wątek pracy dotyczy możliwości wytwarzania wyrobów z biokompozytów PHBV zawierających włókna celulozowe. W pracy Doktorant skupił się na jednej metodzie wytwarzania wyrobów kompozytowych, a mianowicie na metodzie formowania wtryskowego. Przeprowadził optymalizację procesu formowania wtryskowego w oparciu o metodę Taguchi celem ograniczenia skurczu przetwórczego i uzyskania najlepszych właściwości mechanicznych wyrobów. Wartości danych wejściowych określił typową metodą planowania czynnikowego, a zakres parametrów wtryskiwania ustalił na podstawie parametrów stosowanych przy przetwarzaniu biokompozytu o najlepszych właściwościach. Obliczenia przeprowadził z użyciem programu Minitab 18. Ponadto Doktorant określił wpływ kierunkowości włókien na właściwości mechaniczne wytwarzanych biokompozytów przeprowadzając uprzednio odpowiednią symulację. Zbadał czynniki wpływające na orientację włókien w matrycy polimerowej, tj. wpływ geometrii gniazda formującego oraz prędkości wtryskiwania. W celu analizy orientacji włókien przygotował odpowiedni program w środowisku MATLAB. Ponadto w celu oceny orientacji włókien w przekroju kształtki oraz jednorodności kompozytu w zależności od prędkości wytryskiwania wykonane zostały badania z użyciem tomografii komputerowej.

Trzeci wątek pracy dotyczy prognozowania właściwości mechanicznych biokompozytów PHBV zawierających włókno celulozowe. Doktorant wykonał symulację procesu wytwarzania wyrobów z wybranego biokompozytu metodą formowania wtryskowego z użyciem oprogramowania Autodesk Modflow Insight 2016. Wcześniej jednak wykonał charakterystykę cieplną, reologiczną i pVT wytworzonego biokompozytu o najlepszych właściwościach, aby pozyskać odpowiednie eksperymentalne dane wyjściowe niezbędne do przeprowadzenia procesu symulacji. Doktorant przeprowadził analizę numeryczną procesu wtryskiwania oraz modelowanie mikromechaniczne właściwości wybranego biokompozytu. Zbadał wpływ geometrii włókien, metody homogenizacji oraz zmiennej zawartości napelnacza na efektywność prognozowania właściwości mechanicznych biokompozytów.

Zaproponował również procedurę prognozowania właściwości konkretnego wyrobu użytkowego wykonanego z biokompozytu wytworzonego w niniejszej pracy. Przeprowadzone modelowanie wskazuje na możliwość realnego stosowania wyrobów z biokompozytów PHBV - włókna celulozowe.

Ilość wyników opisanych w rozprawie doktorskiej jest imponująca, co świadczy o bardzo dużym nakładzie czasu i pracy Doktoranta. Należy podkreślić, że Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia zarówno badań eksperymentalnych jak i modelowania numerycznego. Na uwagę zasługuje bardzo szeroki zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych uwzględniający wpływ wielu zmiennych na właściwości wytwarzanych biokompozytów. Docenić należy podjęty trud całościowego ujęcia problemu od doboru parametrów startowych wytwarzania biokompozytów na podstawie danych literaturowych, poprzez wytworzenie kolejnych serii biokompozytów z uwzględnieniem uzyskiwanych na bieżąco wyników; oceny możliwości przetwórstwa wytwarzanych biokompozytów aż do optymalizacji procesu wytwarzania wyrobów i prognozowania wybranych właściwości wyrobów metodami symulacji komputerowej. Takie holistyczne potraktowanie problemu jest niezwykle cenne, świadczy o rozległej wiedzy i dużej dojrzałości badawczej Doktoranta.

Mgr inż. Grzegorz Janowski zrealizował wszystkie postawione sobie w pracy cele. Do realizacji pracy wykorzystał nowoczesną aparaturę i aktualnie stosowane metody badawcze. W pracy zawarte są elementy nowości naukowych, m. in.:

- opracowanie i optymalizacja warunków wytwarzania biokompozytów na osnowie HPBV i włókien celulozowych z uwzględnieniem źródła pochodzenia włókien celulozowych, modyfikacji powierzchni włókien, zawartości i długości włókien oraz sposobu wyłaczania
- określenie struktury, właściwości termicznych i mechanicznych wytworzonych biokompozytów
- optymalizacja warunków przetwarzania uzyskanych biokompozytów metodą formowania wtryskowego pod kątem skurczu przetwórczego i właściwości mechanicznych
- prognozowanie właściwości wyrobów użytkowych uzyskiwanych z wytworzonych biokompozytów z uwzględnieniem wpływu geometrii włókien, metody homogenizacji oraz zmiennej zawartości napełniacza.

Praca napisana jest poprawnym językiem, choć pojawiają się pewne nieuniknione błędy językowe (brak znaków przestankowych, brak polskich znaków, błędy stylistyczne i gramatyczne). Układ pracy jest czytelny, poprawny, zastosowana została hierarchiczna struktura rozdziałów. Sposób przedstawiania wyników jest jasny. Załączone w analizie wyników wykresy, zdjęcia i tabele są czytelne i zwykle starannie wykonane. Ich interpretacja nie budzi zastrzeżeń.

Wnioski sformułowane w pracy są dobrze udokumentowane, poprawne merytorycznie, choć może trochę zbyt szczegółowe, wskutek czego długie. W podsumowaniu, pomimo szerokiego zakresu przeprowadzonych badań, Doktorant wskazuje dalsze kierunki badań biokompozytów na osnowie PHBV i zawierających włókna celulozowe.

Wykorzystana w pracy obszerna literatura jest właściwie dobrana i zawiera artykuły naukowe krajowe i zagraniczne, podręczniki, raporty, strony internetowe, prace doktorskie, dokumentacje techniczne oraz karty charakterystyki. Przy cytowaniu literatury przyjęto zasadę numerowania w kolejności pojawiania się w pracy, numer odnośnika jest pisany w nawiasie kwadratowym.

W pracy pojawiają się pewne drobne problemy do dyskusji lub istnieje konieczność zwykłej korekty językowej.

#### **Pytania i drobne problemy do dyskusji**

- Str. 28 - Co to jest forma Ia i Ib celulozy? I jaką formę stosowano podczas wytwarzania biokompozytów w niniejszej pracy?
- Str. 28 - „Lignina jest polimerem, którego monomery są pochodnymi alkoholi fenolowych.” Co to są alkohole fenolowe?
- Str. 74 - „W trakcie zabiegu alkalizacji zauważalny był wzrost temperatury mieszaniny z uwagi na fakt, iż rozpuszczenie wodorotlenku sodu w wodzie jest egzotermiczne.” W jaki sposób przeprowadzano modyfikację powierzchni włókien za pomocą wodorotlenku sodu?
- Str. 60 - „Skurcz wyprasek o geometrii „wiosetek” badano częściowo opierając się na normie....” Co oznacza wyrażenie „częściowo opierając się na normie”?
- Str. 121 - W tab. 4.76 zawarto porównanie właściwości mechanicznych z próby rozciągania polipropylenu, PHBV i wytworzonego biokompozytu o najlepszych właściwościach. Wyniki dotyczące czystego PHBV dotyczą tego materiału wyłoczonego wcześniej z użyciem wyłaczarki dwuślimakowej, ponieważ identyczne wartości są zawarte w tab. 4.9. Tutaj mam wątpliwość, bo skoro w toku badań stwierdzono, że lepsze parametry kompozytów uzyskuje

się wytwarzając je w wyciarkarce jednoślindakowej, to czy do porównania nie należałoby przedstawić wyników PHBV wytłoczonego w wyciarkarce jednoślindakowej?

### Uwagi szczegółowe

- Str. 22 - „ Jednym z najbardziej bezpośrednich rozwiązań dla poprawy właściwości mechanicznych PHB osiągnięto poprzez wprowadzenie drugiego monomeru tj. poli(kwasu 3-hydroksywalerianowego) do łańcuch PHB, co pozwoliło otrzymać PHBV.”  
Monomer to kwas 3-hydroksywalerianowy, a nie poli(kwas 3-hydroksywalerianowy). Ponadto zdanie nie jest sformułowane poprawnie.
- Str. 23 - „ HV można wytworzyć poprzez dodanie kwasu propionowego jako odżywczy surowiec dostarczany do bakterii.” Chodzi zapewne o kwas pentanowy, skoro HV to kwas 3-hydroksypentanowy.
- Str. 28 – „Własności mechaniczne włókien...” Włókna są nieżywotne zatem wykazują właściwości a nie posiadają własności.
- Str. 31 - chloryn sodu a nie sody
- Str. 31 - „W pracy [129] Summerscales’a i współautorów wskazano temperaturę 200°C dla degradacji celulozy we włóknach”. Poprawne zdanie to - Temperatura degradacji włókien celulozy a nie temperatura dla degradacji celulozy we włóknach
- Str. 33 – „Wyższe właściwości mechaniczne...” może „lepsze właściwości”
- Str. 53 – Nagłówek rozdziału rozdział 4.3., to Metody badawcze, a podtytuł brzmi Wytłaczanie kompozytów, co nie jest metodą badawczą.
- Str.61 – „...dostarczone od producenta...”, lepiej dostarczone przez producenta
- Str. 63 - „Wytłaczanie przeprowadzono z użyciem stanowiska do granulowania wytłoczyny wyposażonego w wannę chłodzącą i granulator” – Rozumiem, że to taki skrót myślowy nie uwzględniający w zestawie wyciarkarki.
- Str. 64, rys. 4.16 ; str. 80, rys. 4.32. - Brak opisu krzywych na rysunku, próba opisu krzywych w podpisie pod rysunkiem jest trochę nieudana z uwagi na różnice kolorów krzywych na rysunku i linii w tekście podpisu.
- Str. 65. Tab. 4.7 i rys. 4.17; str. 81, tab. 4.12 i rys. 4.34 i 4.33; str. 94, tab. 4.17 i rys. 4.46, str. 105, tab. 4.22 i rys. 4.58 – w poszczególnych tabelach i na rysunkach przedstawione są te same dane. Tabela prezentuje dokładne wartości, z kolei rysunek jest bardziej obrazowy, dlatego zgadzam się z Doktorantem, że wybór formy prezentacji wyników był trudny i stąd ta podwójna prezentacja.
- Str. 68 - Podpis pod rys. 4.21. - powinno być „chłonność wody biopolimeru i biokompozytu zawierającego zmienną ilość napętniacza” a nie „chłonność wody dla biopolimeru...”
- Str. 69, str. 97 - Bada się właściwości kompozytu a nie dla kompozytu.
- Str. 74. – „...z uwagi na *niskie* właściwości mechaniczne otrzymanego biokompozytu”. Wyrażenie niskie właściwości mechaniczne nie jest poprawne.
- Str. 79. - Użycie tych samych kolorów krzywych na rys. 4.30 i 4.31 dla tych samych stężeń roztworów NaOH ułatwiłby analizę wykresów.
- Str. 90 - „ włókna konopne.... posiadają zmniejszoną średnicę”. Włókna są nieżywotne zatem mają.
- Str. 93 - Błąd w skrótce L15mas10rr1mmDwu i L15mas10rr1mmJed, powinno być L15mas2rr1mmDwu, L15mas2rr1mmJed
- Str. 104 - Błąd w skrótce K60mas10rr1mmJedn a nie L60mas2rr1mmJedn
- Str. 105 ,tab. 4.21 - Tm – to temperatura topnienia, a nie jak podaje tekst mięknięcia.

- Str. 64, tab. 4.6.; str. 80, tab. 4.11, str. 94, tab. 4.16, str. 105, tab. 4.21 - Ze względu na zmienną zawartość włókien w kompozytach lepiej byłoby wyrazić zmianę ciepła właściwego w temperaturze zeszklenia w jednostce na mol (J/mol·C), a nie na g (J/g·C).
- Str. 107 - „.....zawartość włókien (konopnych i drzewnych) w matrycy polimerowej...”, a powinno być „...zawartość włókien (konopnych i lnianych) w matrycy polimerowej.”
- Str. 112 - Jest „...uzyskano maksymalnie wyrób kompozytowy o 45% zawartości masowej włókien konopnych” A powinno brzmieć „... uzyskano wyrób kompozytowy o maksymalnie 45% zawartości masowej włókien konopnych....”
- Str. 132- Na rysunkach 4.87 i 4.88 - brak jest wartości na osi x, ale pojawiają się one zaraz na rys. 4.89, co pozwala właściwie zinterpretować wszystkie wspomniane rysunki.
- Str. 140 – „...ocenę orientacji włókien na warstwie wierzchniej wypraski.” Chyba w warstwie
- Str. 175 oraz 177 - używane jest wyrażenie raz skręcony cylinder, a innym razem zakrzywiony cylinder
- Str. 173 - „... obserwuje się mniejszą obecność porów..” bardziej poprawnie byłoby „Pory występują w mniejszej ilości.”

Powyższe uwagi krytyczne i zalecenia mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiego poziomu recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Należy podkreślić, że mgr inż. Grzegorz Janowski zebrał dużo wartościowego materiału doświadczalnego na drodze pracy laboratoryjnej i symulacji komputerowych, który opracował prawidłowo i systematycznie. Wykazał się dużą biegłością w dziedzinie wytwarzania kompozytów i umiejętnością swobodnego posługiwania się nowoczesnymi technikami stosowanymi w badaniu i prognozowaniu właściwości kompozytów.

Recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie wytwarzania, przetwarzania i prognozowania właściwości biokompozytów na podstawie PHBV napełnionego włóknami celulozowymi. Uważam, że Doktorant udowodnił swoje kwalifikacje do prowadzenia samodzielnej pracy naukowo-badawczej.

### **Podsumowanie**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Grzegorza Janowskiego spełnia w moim przekonaniu wszystkie warunki stawiane pracom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z 16 kwietnia 2003 r z późniejszymi zmianami i uzupełnieniami) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz stanowi oryginalne osiągnięcie Doktoranta w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie naukowej „Budowa i eksploatacja maszyn”. Dlatego zwracam się do Rady Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej z wnioskiem o dopuszczenie pana mgr. inż. Grzegorza Janowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Oceniając wysoko poziom naukowy rozprawy oraz biorąc pod uwagę dorobek Doktoranta (20 publikacji naukowych, w tym jedna z IF oraz 5 cytowanych przez JCR, 4 rozdziały w monografiach naukowych oraz 19 wystąpień konferencyjnych, w tym 9 referatów) zwracam się do Rady Wydziału z prośbą o uznanie rozprawy za wyróżniającą.

*Inocencja Terczyk*