



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



10 marca 2020 roku

Dr hab. Krzysztof Miecznikowski
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Vitalija Bezgina
pt. „Projektowanie i modyfikacja innowacyjnej osnowy polimerowej na kompozyty
wysokowytrzymałe”**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Vitalija Bezgina pod ww. tytułem, zrealizowana została pod kierunkiem pani dr hab. inż. Agaty Dudek, prof. ucz. na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej.

Rozprawa doktorska pana mgr. inż. Vitalija Bezgina jest napisana w tradycyjnym schemacie i zawiera część literaturową składającą się z następujących rozdziałów: krótkiego przedstawienia rynku tworzyw sztucznych na świecie ze szczególnym uwzględnieniem rynku polskiego, przeglądu literaturowego, obejmującego rozwój przemysłu polimerowego z informacjami historycznymi, metod syntezy i modyfikacji polimerów, omówienia kompozytów polimerowych na bazie polihydroksyeterów. Druga część znacznie szersza rozprawy zawiera badania własne doktoranta, w której na początku przedstawione zostały założenia, cel oraz tezy pracy doktorskiej. Następnie doktorant przedstawia plan badań, metodykę badań, stosowane odczynniki oraz aparaturę pomiarową wykorzystaną do prowadzonych badań wraz z bardzo krótkim opisuje metodyki badawczej. Szkoda, że zabrakło dokładniejszego opisu stosowanych metod badawczych z ich podstawami teoretycznymi. W kolejnym rozdziale prezentowane są wyniki badań i ich dyskusja, podsumowanie prowadzonych badań oraz stwierdzenia i wnioski. Na końcu rozprawy doktorskiej znajduje się cytowana literatura (149 pozycji) oraz streszczenie pracy doktorskiej. Po zapoznaniu się z częścią literaturową rozprawy można odnieść wrażenie, że doktorant opisuje historię tworzyw sztucznych i w niewielkim stopniu wprowadza czytelnika w

tematykę dotyczącą swojej pracy. W rozdziale „Struktura, właściwości, metody syntezy LHE”, gdzie spodziewałbym się pokazania różnych struktur czy właściwości tworzyw sztucznych doktorant nie przedstawił żadnych tego typu wiadomości jedyną informacją pokrywającą się z tytułem rozdziału to synteza, a dokładnie prekursorzy jakie są stosowane do syntezy liniowych hydroksyestrów. Ponadto, pewnym niedosytem dla recenzenta jest bardzo pobieżne omówienie przez Autora w jego pracy doktorskiej obecnego stanu wiedzy na temat metod modyfikacji polimerów.

Podjęta przez Autora omawianej rozprawy tematyka mieści się we współczesnych trendach badawczych związanych z poszukiwaniem polimerowych materiałów kompozytowych o wysokiej wytrzymałości oraz ich potencjalnego znaczeni w różnych obszarach życia codziennego. Bardzo dobrze wpisuje się ona także w dynamicznie rozwijający się rynek tworzyw sztucznych, a w szczególności chciałbym również podkreślić pewne badania można powiedzieć pro-ekologiczne, czyli określenie wpływu wielokrotnego przetwarzania na właściwości zaproponowanych kompozytów. Zakres pracy obejmuje zarówno określenie wpływu poszczególnych składników kompozytów na ich właściwości fizyko-mechaniczne, jak również ich zdolności do tworzenia wysokowytrzymałych kompozytów oraz metody syntezy. Za cenne uważam podjęcie próby systematycznego przebadania wpływu stopnia domieszkowania/modyfikacji na właściwości materiałów kompozytowych na bazie liniowych hydroksyestrów (LHE). Uzyskane wyniki są również bardzo ważne z punktu widzenia rozwoju inżynierii materiałowej.

W pierwszej części pracy Autor skoncentrował się na określeniu przydatności dwóch metod do modyfikacji liniowych hydroksyestrów: mieszanie składników w piecu próżniowym przy ciśnieniu 10^{-2} mbar oraz modyfikacja w roztworach różnych rozpuszczalników połączona z ekstrakcją. W przypadku pierwszej metody Autor zaproponował oraz zweryfikował (na podstawie literatury oraz badań własnych nie zamieszczonych w rozprawie) trzy procedury modyfikacji różniące się następującymi parametrami: temperaturą wygrzewania, czasem nagrzewania próbki w próżni lub czasem kondycjonowania próbki po zmieszaniu komponentów. Do dalszych badań wybrana została metoda z najniższą temperaturą oraz najniższym czasem przebywania próbki w próżni. Następnie doktorant skoncentrował się na określeniu wpływu trzech wybranych modyfikatorów z grupy

kauczuków (polisiarczkowy - PWK, polichloroprenowy - PCK oraz butadienowo-styrenowy - BDSK) na 6 żywic o różnej masie cząsteczkowej. Z uzyskanych badań wynika, że kauczukiem polisiarczkowy można zmodyfikować wszystkie zastosowane żywice, a ich temperatura modyfikacji, w zależności od rodzaju żywicy znajduje się w przedziale temperaturowym od 25 do 190 °C. W dalszych badaniach Autor skupił się na dwóch żywicach (LOHE-380 oraz LOHE-640), które poddał modyfikacji w piecu próżniowym w zależności od ilości modyfikatora na 100 g wybranej żywicy. Przeprowadzone badania wskazują, że w obydwu przypadkach zastosowanych żywic LOHE-380 oraz LOHE-640 modyfikacja prowadzi do otrzymania materiału o podwyższonych właściwościach mechanicznych. W kolejnej części badań własnych Autor przedstawił grupę rozpuszczalników organicznych, z której po przeprowadzeniu eksperymentów wstępnych oraz danych literaturowych wybrał te, w których wybrane żywice rozpuszczają się najlepiej. Następnie określił wpływ wybranych rozpuszczalników (chloroform, cykloheksanol) na właściwości mechaniczne materiałów na bazie wybranych żywic (LOHE-380 oraz LOHE-640) modyfikowanych ww. modyfikatorami z grupy kauczuków. Następnie przedstawione są badania strukturalne oraz obrazowanie uzyskanych materiałów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroskopu oddziaływań sił atomowych (AFM). W dalszej części rozprawy doktorant przechodzi do wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie 6 żywic z dodatkiem wybranych materiałów wzmacniających tzn. polimerów w formie włókien lub granulatu, metalu (aluminium) w postaci proszku lub płatków, jak również materiałów z recyklingu (stłuczka szklana, włókna bawełniane czy krochmal ryżowy). Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno rodzaj materiału wzmacniającego jak i forma mają duże znaczenia na właściwości mechaniczne zaproponowanych materiałów kompozytowych. Dalsze badania zawarte w rozprawie skoncentrowały się na przeprowadzeniu badań mających określić wpływ charakterystycznych parametrów (tj. starzenia, wielokrotnego przetwarzania czy absorpcji wody) na właściwości mechaniczne zaproponowanych wysokowytrzymałych kompozytów z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem rozprawy jest zaprojektowanie, synteza oraz zbadanie zaproponowanych materiałów kompozytowych o potencjalnym szerokim zastosowaniu praktycznym. Jednak w

moim przekonaniu najważniejszym osiągnięciem Autora rozprawy jest opracowanie materiałów kompozytowych, które mogą być poddawane wielokrotnej obróbce bez uszczerbku na ich właściwościach mechanicznych, co z punktu widzenia obecnej złej pracy tworzyw sztucznych jest istotne i może przyczynić się do ograniczenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Ponadto, Doktorant stosuje odpowiednie i różnorodne metody badawcze do określenia wybranych właściwości istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań.

Uważam, że praca doktorska pana mgr. inż. Vitalija Bezgina opracowana jest poprawnie pod względem graficznym, natomiast uzyskane wyniki badań zostały opisane zbyt zwięzłym, a powiedziałbym, ogólnikowym językiem. Ponadto, strona edytorska budzi wiele do życzenia zarówno od strony językowej jak i stylistycznej, zdaję sobie sprawę, że doktorant jest obcokrajowcem, ale pomoc koleżanek i kolegów z grupy badawczej byłaby wskazana w tej kwestii. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące, chociaż niektóre wyciągnięte wnioski są dyskusyjne.

Po zapoznaniu się z przedłożoną mi do recenzji rozprawą doktorską u recenzenta pojawiło się dużo uwag czy wątpliwości odnośnie dyskusji wyników czy wyciągniętych wniosków, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony:

W części literaturowej na stronie 18 pojawia się zdanie: „Istota (sens) modyfikacji fizycznej polega na wpływie pól elektrycznych i elektromagnetycznych na początkowe układy ze zdolnością reakcyjną w celu zmiany struktury oligomerów płynnych, a następnie – struktur polimerów usieciowanych”. Proszę o wyjaśnienie tego zdania, a w szczególności jaki jest wpływ pól elektrycznych i magnetycznych na układy ze zdolnością reakcyjną?

Str. 20. PbP2 co to za związek – czy chodzi w tym miejscu o PbO₂ czy o PbO.

Str. 24. Co to za „techniki wykorzystujące gęstwę”

Str. 35. Autor przedstawia materiały stosowane do swoich badań, nie ma przy żadnym materiale informacji czy jest on komercyjnie dostępny, czy może był syntetyzowany samodzielnie. Jeżeli dany odczynnik jest komercyjnie dostępny, to byłoby wskazane podanie producenta.

W rozdziale III.2.1 Autor podaje aparaturę stosowaną w swoich badaniach do obrazowania powierzchni czy analizy strukturalnej badanych materiałów. Brakuje mi w tym rozdziale krótkiego opisu zasad działania poszczególnych technik badawczych.

Str. 41. Autor opisuje w jaki sposób były prowadzone badania wytrzymałości na odrywanie, ale brakuje mi tutaj informacji o powierzchni skleionej. Czy była określona powierzchnia, jeżeli tak to ile ona wynosiła?

Str. 42. W eksperymencie dotyczącym badania absorpcji wody, próbka była suszona na bibule przez 15 minut. W jaki sposób był określony czas suszenia, czy było to na podstawie przeprowadzonych badań czy arbitralnie przyjęty czas suszenia? Czy suszenie na bibule nie powodowało wyciągania wody znajdującej się w strukturze materiału kompozytowego? Jaki jest błąd zastosowanej metody?

Str. 44. Autor proponuje 3 procedury przygotowania mieszaniny komponentów i wybiera procedurę 1. Proszę dokładniej przybliżyć na jakiej podstawie została wybrana procedura 1, co za tym przemawiało, jakie parametry brane były pod uwagę przy takim wyborze?

Str. 48. Autor na podstawie przeprowadzonych badań wnioskuje, że modyfikacja LOHE-380 w próżni może prowadzić do uzyskania materiału o stabilnej strukturze oraz podwyższonych właściwościach mechanicznych w doniesieniu do LOHE-380 niemodyfikowanego. Uważam, że wniosek ten jest uogólnieniem zbyt daleko idącym, ponieważ rozpatrując różne modyfikatory Doktorant uzyskał zależności różnych parametrów w zależności od zawartości modyfikatora w próbce (od składu) i powinien określić w jakim przedziale lub w jakiej ilości dodatek modyfikatora jest optymalny.

Str. 48. Brak jest interpretacji rysunku 13 w tekście.

Str. 52. W przypadku badań z zastosowaniem różnych rozpuszczalników organicznych mieszanina była podgrzewana do temperatury 40 °C. Dlaczego, czym było to podyktowane? Ponadto dlaczego do dalszych badań wybrano tylko chloroform i cykloheksanol – brakuje uzasadnienia wyboru.

Str. 54. Doktorant w przypadku LOHE-380 do próbki dodawał utwardzacza (PEPA). Czy utwardzacz PEPA i PEPA(11) to te same utwardzacze czy inne? Dlaczego właśnie taki utwardzacz Autor zastosował a nie inny prostszy np. etylenoaminę?

W rozdziale IV.1.2.1. po przeprowadzonych badaniach Autor stwierdził, że „rozpuszczalnik cykloheksanol wpływa na obniżenie właściwości plastycznych...”, ale pomija fakt, że przy dodatku PWK do ok. 10 g obserwujemy wzrost plastyczności otrzymanego materiału. Po przeprowadzeniu analizy opisanych badań, oczekiwałbym od Doktoranta wniosku w formie wskazania materiału o najlepszych parametrach, a nie ogólnej konkluzji.

Str. 57. Rysunek 20 w przypadku dodatku BDSK do żywicy w ilości powyżej 30 g obserwowany jest wyraźny wzrost wytrzymałości na ściskanie. Doktorant w przeprowadzonej analizie swoich badań przemilcza ten fakt, dlatego oczekiwałbym ustosunkowania się to zaprezentowanych danych. Czym możemy tłumaczyć obserwowane zachowanie w kontekście nie obserwowania takiego zachowania w przypadku dwóch pozostałych modyfikatorów?

Autor proszony jest o doprecyzowanie stwierdzenia zawartego na str. 59 – „Analiza wytrzymałości na rozciąganie modyfikowanej LOHE-380 w roztworze CF potwierdziła wcześniejsze obserwacje (rys. 21). Jakże obserwacje?

Str. 59. Doktorant twierdzi, że dodanie do LOHE-640 w roztworze cykloheksanolu modyfikatora w ilości 10-20 g powoduje wzrost względnego wydłużenia przy rozciąganiu. Analizując uzyskane dane można stwierdzić, że praktycznie każdy dodatek modyfikatora (z wyjątkiem PCK w ilości >90 g) powoduje wzrost tego parametru. Oczekuję wyjaśnienia tego zachowania oraz interpretacji wartości wydłużenia względnego przy rozciąganiu na samym początku (wartość zero). Jak interpretować wartość zero?

Str. 62. Na końcu rozdziału IV.1.2.3. Autor stwierdza, że „Modyfikacja kauczukami LOHE-640 w roztworze CH wpływa na obniżenie właściwości wytrzymałościowych materiałów, co tym samym eliminuje ich zastosowanie na osnowę wysokowytrzymałych materiałów kompozytowych” wyciągnięty wniosek jest, moim zdaniem, nieprawidłowy, ponieważ jest ogólny i nie rozpatruje indywidualnie poszczególnych modyfikatorów.

Str. 65. Analiza XRD wykonanych materiałów daje informację tylko i wyłącznie o tym, że otrzymany materiał jest amorficzny, czego można było się spodziewać. Jakich informacji Doktorant oczekiwał uzyskać po tych badaniach?

Str. 69. W przypadku badań z wykorzystaniem mikroskopu oddziaływań sił atomowych (AFM) brakuje mi informacji w jakim trybie były uzyskane obrazy. Ponadto

dlaczego przedstawione są tylko wyniki dla materiału kompozytowego na bazie żywicy LOHE-1830 modyfikowanej PWK, gdzie w poprzednich rozdziałach Doktorant skupił się na układach na bazie LOHE-380 i LOHE-640 (pomijam już fakt, że rysunki są w innych skalach, co utrudnia porównanie zaprezentowanych powierzchni).

W rozdziale IV.2.2. – proszę o zastanowienie się nad badaniem układów gdzie dodatek modyfikatora przekracza 2 razy ilości substancji modyfikowanej – czy w tym przypadku mamy jeszcze to co chcemy?

W rozdziale IV.3.1.2. Autor wprowadza jako fazę wzmacniającą aluminium w postaci proszku i płatków, czy wiadomo jakich rozmiarów były to materiały?

W rozdziale IV.3.1.3. Autor wykorzystuje jako fazę wzmacniającą włókno bawełniane oraz słuczkę szklaną pochodzącą z recyklingu, ponieważ materiał pochodzący z recyklingu jest materiałem bardzo różnorodnym, każda dostawa może być inna. W tym kontekście nasuwa się pytanie, w jaki sposób możemy zapewnić jednorodność fazy wzmacniającej oraz czy skład tej fazy będzie gwarantował zawsze taki sam produkt finalny?

W rozdziale IV.3.2. Doktorant stwierdza, że „Analiza mikrostruktury kompozytów potwierdziła, że materiał wzmacniający został rozmieszczony równomiernie w całej objętości MOK”. Czy to stwierdzenie jest na podstawie zdjęć z mikroskopu stereoskopowego? Jeżeli tak, to uważam, że wciągnięte wnioski oparte są o mało wiarygodne dane.

Str.102. Na rysunku 89 przedstawiona jest zależność absorpcji wody (%) od ilości dni ekspozycji. Co to oznacza, że stopień absorpcji wody się zmniejsza np. dla układu KM-MS5 po upływie 180 dni stopień absorpcji wody spada 2 krotnie?

Przedstawiona rozprawa zawiera wiele interesujących wyników i pewne elementy nowości naukowej. Nie ma idealnych rozpraw i każda zawiera błędy edytorskie i pewne niedoskonałości. Z interpretacją przedstawionych wyników można się nie zgodzić i Doktorant ma okazję jej wyjaśnić rozszerzyć podczas obrony publicznej. Uważam również, że pan mgr inż. Vitalij Bezgin zrealizował postawione na wstępie cele pracy.

Na tej podstawie mogę stwierdzić, że praca pana mgr. inż. Vitalija Bezgina odpowiada warunkom określonym w Art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. wraz

z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Krzysztof Miecznikowski