

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów
50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Wrocław, 22.08.2022.

Prof. dr hab. inż. Jacek Pigłowski,
Tel. +48 601 247 789
e-mail: jacek.piglowski@pwr.wroc.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Joanny Bojdy

pt.

**Wpływ odkształcenia ścinającego na krystalizację polimerów
biodegradowalnych**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Ewy Piórkowskiej-Gałęskiej w Centrum Badań
Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Rosnący problem zanieczyszczenia środowiska naturalnego odpadami z tworzyw polimerowych spowodował wzrost zainteresowania nowymi biodegradowalnymi materiałami polimerowymi mogącymi stanowić alternatywę dla polimerów otrzymywanych z ropy naftowej. Do takich materiałów należy polilaktyd (PLA), jego pochodne, kopolimery i mieszaniny z innymi polimerami. PLA zaliczany jest do poliestrów alifatycznych i jest obecnie przedmiotem licznych badań i opracowań technologicznych. Stanowi on prawie 40% masy wszystkich tworzyw biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych. Zainteresowanie takimi terminami jak degradacja, degradacja chemiczna, bioasymilacja polimerów, biodegradowalność, polimery bioresorbowalne, kompostowalność i jeszcze wiele innych, świadczy najlepiej o wzroście świadomości społeczeństwa w zakresie ochrony środowiska. Polimery biodegradowalne, nazywane ekoplastikiem wpisano nawet w strategię biznesową jednego z zagranicznych banków działających w Polsce. Ów bank zachęca wszystkich do dbania o świat i wprowadza na rynek eko kartę do „Konta dla Ciebie”, do produkcji której użyto ekotworzywa (co jednakże trochę śmieszny).

Mgr Joanna Bojda zainteresowała się polimerami biodegradowalnymi i uczyniła z nich obiekt zaawansowanych badań strukturalnych. Doktorantka zbadała bardzo dokładnie

krystalizację w warunkach działania naprężeń ścinających szeregu polilaktydów (PLA). W odróżnieniu od opisów krystalizacji tego typu polimerów warunkach statycznych, których jest całkiem sporo w literaturze, wiedza o przebiegu krystalizacji pod wpływem odkształcenia ścinającego jest ograniczona. Nie ma też prawie żadnych danych na temat krystalizacji gwiaździstych poli(L-laktydów) (PLLA) i jej wpływu na właściwości polilaktydów.

Recenzowaną rozprawę stanowi zwarte opracowanie napisane w języku polskim i częściowo w języku angielskim (załączniki w postaci publikacji). Obejmuje ono 71 stron tekstu podstawowego w języku polskim. Na końcu rozprawy na stronach 131-136 w Rozdziale 8 Doktorantka zaprezentowała swój dorobek naukowy w postaci wykazu innych osiągnięć publikacyjnych i badawczych. Jak łatwo się zorientować 4 publikacje stanowiące podstawę pracy doktorskiej zajmują 58 nienumerowanych stron całej pracy doktorskiej.

Układ rozprawy jest poprawny metodycznie, tekst jest napisany w sposób zwięzły i czytelny. Od strony formalnej praca spełnia, moim zdaniem, wymogi ustawowe. Polskojęzyczna część rozprawy składa się z następujących podrozdziałów: *Polimery biodegradowalne*, *Krystalizacja polimerów*, *Krystalizacja pod wpływem odkształcenia ścinającego* oraz rozdział o polilaktydach, w którym Autorka zebrała podstawowe wiadomości o tym polimerze. Następnie rozdziały to: *Cel pracy*, *Opis badań* z wyodrębnionymi podrozdziałami zatytułowanymi *Część doświadczalna (3.1)* oraz *Wyniki badań i ich omówienie (3.2)*. W tym miejscu w tekście recenzji pojawia się zazwyczaj zdanie rozpoczynające się od „Doktorant nie ustrzegł się ...”, sugerujące iż recenzent dokładnie przeczytał tekst rozprawy. Wykaz moich uwag jest krótki, nader nieliczne literówki i pomyłki pisarskie nie stanowią w pracy żadnego problemu. Mam zastrzeżenia do niektórych nazw i sformułowań. W pracach tego typu, dla czytelnika ważna jest obecność wykazu licznych na ogół skrótów i akronimów, którego Autorka nie zamieściła. Nie ułatwia to lektury pracy. Obok badanych polilaktydów znaczna część pracy dotyczy statystycznego kopolimeru powstającego podczas reakcji polikondensacji, w której powstaje alifatyczno-aromatyczny poliester oznaczany skrótem PBAT pochodzącym od angielskiej nazwy **poly (butylene-adipate-co-terephthalate)**. Kopolimer ten cechuje się bardzo dobrą biodegradowalnością pochodzącą od alifatycznej części poliesteru i dobrymi właściwościami mechanicznymi wynikającymi z obecności w łańcuchu merów aromatycznych. Taką właśnie, prawidłową nazwą Doktorantka posługuje się w części anglojęzycznej. Nie wiadomo dlaczego w języku polskim używa nazwy poli(adypinian-kotereftalanu butylenu)? Sięgnąłem do prac profesora Zbigniewa Florjańczyka, autorytetu w dziedzinie chemii polimerów. Znajdujemy tam określenia poli(adypinian butylenu-co-tereftalanu butylenu), tak jest np. w jednym z patentów. Taką nazwę, również w moim przekonaniu, należy uznać za poprawną. Jestem człowiekiem starej daty i być może przeoczyłem zmiany w nazewnictwie chemicznym. W kopolimerach łącznik spajający to raczej „-co-” a nie „-ko-”. Nie spotkałem takiego zapisu. Wydaje się, że brakuje obecnie opracowania polskiej nomenklatury z dziedziny związków wielkocząsteczkowych. Pamiętam takie z początku lat 90-tych, które ukazało się w czasopiśmie *Polimery Tworzywa Wielkocząsteczkowe*.

Przechodzę do merytorycznej oceny pracy doktorskiej. W rozdziale pierwszym zatytułowanym „Wprowadzenie” Doktorantka omawia znaczenie polimerów biodegradowalnych w gospodarce oraz ich zalety i wady wynikające na przykład z recyklingu czy kompostowania. W kolejnym podrozdziale opisano krystalizację polimerów. Punktem wyjścia w rozważaniach jest klasyczna teoria zarodkowania krystalizacji rozwinięta przez Turnbulla, Holomona i Fishera. Doktorantka opisała, przedstawiając odpowiednia równania, zarówno przypadek zarodkowania homogenicznego bez udziału obcych powierzchni jak i zarodkowania heterogenicznego wymagającego pokonania niższej bariery energetycznej ze względu na obniżenie energii powierzchniowej w wyniku kontaktu z podłożem. Chciałbym w tym miejscu podkreślić trafny dobór cytowanej literatury. Znajdujemy w rozprawie odniesienia do pionierskich prac J.C. Fishera poprzez prace B. Wunderlicha, J.D. Hoffmana, aż po mające duże znaczenie w światowej literaturze dotyczącej krystalizacji polimerów prace własnego środowiska naukowego z promotor rozprawy Panią Profesor Ewą Piórkowską-Gałęską na czele. Pochwalam też ograniczenie listy odwołań literaturowych do 126 pozycji. W mojej karierze recenzenta często spotykałem się z listą 200 lub 300 publikacji co wzbudzało moje podejrzenie o nierzetelność takich wykazów. Starsze pokolenie pamięta godziny spędzone w bibliotece, przeglądanie roczników czasopism na regałach i sporządzenie notatek. Dzisiaj wystarczy kliknięcie na klawiaturze komputera by powstał idący w setki pozycji wykaz. Te nieco prowokacyjne uwagi nie dotyczą w żadnej mierze Doktorantki, o czym świadczy w pełni zrozumiały opis mechanizmów krystalizacji w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych, a także interesujące badania krystalizacji w polu naprężeń ścinających.

Kolejny rozdział to „Cel pracy” (str.29). Jest zrozumiały, choć nie tak powinien być opisany. Celem jakiegokolwiek pracy badawczo-naukowej powinno być poznanie funkcjonowania jakiegoś przedmiotu, odnalezienie istoty określonego zjawiska, opracowanie nowej metody pomiarowej, nowego urządzenia itp. Już w pierwszym zdaniu w tym rozdziale Autorka pisze że „badania prowadzone w ramach rozprawy doktorskiej skoncentrowały się na wpływie odkształcenia ścinającego”, dalej jest podobnie. Badanie samo w sobie nie jest celem. W tym miejscu chcę zwrócić uwagę, że Doktorantka nie postawiła też tezy badawczej, którą zamierzała udowodnić w trakcie badań doświadczalnych, a to powinno stanowić zasadniczy element realizacji samodzielnego zadania badawczego. Wśród mechaników wskazanie tezy rozprawy jest wręcz wymagane.

Przechodzę do zasadniczej oceny pracy doktorskiej jaką jest rozdział „Wyniki badań i ich omówienie”. Rozprawa jest oparta na wynikach badań zawartych w 4 publikacjach, w których Doktorantka jest jednym z głównych wykonawców. Publikacje te wymieniam poniżej, w kolejności zaproponowanej przez Autorkę wraz z moim tłumaczeniem na język polski:

- I. **Shear-induced nonisothermal crystallization of two grades of PLA**
Polymer Testing, 50 (2016) 172 - 181
Indukowana ścinaniem nieizotermiczna krystalizacja dwóch typów PLA
- II. **Crystallization of star-shaped and linear poly (L-lactide)s**
European Polymer Journal 105(2018) 126 - 134
Krystalizacja gwiazdzistych i liniowych polilaktydów
- III. **Shear-induced crystallization of star and linear poly (L-lactide)s**

Molecules 2021, 26, 6601

Indukowana ścinaniem krystalizacja gwiaździstych I liniowych polilaktydów

IV. **Shear induced non-isothermal crystallization of (poly(butylene adipate-co-terephthalate))**

Polymer Testing, 85 (2020) 185-106420

Indukowana ścinaniem nieizotermiczna krystalizacja poli(adypinianu butylenu-co-tereftalanu butylenu)

Pragnę zwrócić uwagę, że wymienione publikacje ukazały się w czasopismach o obiegu międzynarodowym i charakteryzują je wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. *impact factors*, *IF*. Dla czasopisma „Polymer Testing”, w którym ukazały się publikacje I i IV, *IF* wynosi 4.910. To czasopismo zajmuje też drugie miejsce w rankingu 32 czasopism z grupy tematycznej *Materials Science, Characterization & Testing*. „European Polymer Journal” ma *IF* = 5,546 i zajmuje 12 miejsce wśród najlepszych periodyków w zakresie *Polymer Science* (dotyczy to Publikacji II). Dla „Molecules” (publikacja III) *IF*=2.416. To naprawdę bardzo dobre wskaźniki bibliometryczne. Trudno tu o lepszą rekomendację dla osiągnięć Doktorantki. Wymienione prace mają co najwyżej czterech współautorów i w świetle ich oświadczeń nie ma najmniejszych wątpliwości, że Pani Joanna Bojda była w nich znaczącym autorem i głównym wykonawcą żmudnych doświadczeń.

W ocenie rozprawy opartej na zbiorze publikacji recenzent staje przed trudnym zadaniem. Wynika to z faktu, iż koncepcja badań, ich innowacyjność, czy prezentowane wnioski zostały już zweryfikowane i pozytywnie zrecenzowane przez międzynarodowych ekspertów ściśle współpracujących z poszczególnymi wydawnictwami. Byłbym nieskromny gdybym zechciał tu prezentować własne opinie lub polemizować z tym gronem i w jakiś zasadniczy sposób podważać stwierdzenia Doktorantki. Dlatego przedstawię tylko kilka wybranych zagadnień, które wydają się ważne i przykuły moją uwagę.

Doktorantka porównała krystalizację dwóch komercyjnych polilaktydów różniących się zawartością D-Laktydu (2,8 %-wag. i 1,5 %-wag), które miały zbliżone ciężary molowe (odpowiednio 80,5 oraz 71,8 kg/mol). Ponadto badała szereg właściwości optycznie czystych liniowych i gwiaździstych PLLA syntezowanych w CBMiM PAN. W tej ostatniej grupie znajdowały się 4- i 6-ramienne polimery o zbliżonej wagowej masie molowej do 120 kg/mol, a także gwiaździsty polimer 6-ramienny oraz kilka liniowych PLLA o M_w powyżej 200 kg/mol. W typowych warunkach ochładzania badane PLA nie krystalizowały przy prędkości chłodzenia 10 K/min i 30 K/min. Poddanie próbek w stanie stopionym odkształceniom ścinającym powodowało krystalizację podczas chłodzenia. Temperaturowy zakres badań to 146 – 160 °C i prędkość ścinania od 10 1/s do 30 1/s. Doktorantka stwierdziła, że entalpia krystalizacji i odpowiadający jej stopień krystaliczności PLA zwiększały się wraz z obniżaniem temperatury odkształcania, z wydłużeniem czasu trwania odkształcenia ścinającego oraz ze zmniejszeniem prędkości ścinania. Krytycznym parametrem okazała się temperatura krystalizacji, chociaż wpływ innych parametrów, w tym zawartości D-Laktydu, chociaż nieznaczny, zawsze był widoczny. Badania izotermicznej krystalizacji z wykorzystaniem mikrokalorymetrii różnicowej (Publikacja II), pokazały że najszybciej krystalizacja przebiegała w próbce o symbolu L121

(polimer liniowy), wolniej zaś polimerach gwiazdzistych. We wszystkich badanych przypadkach połówkowy czas krystalizacji izotermicznej osiąga minimum w zakresie temperatur 100-110 °C.

Interesujące są wyniki analizy struktury agregatów polikrystalicznych przeprowadzonej za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Myślę, że Doktorantka potwierdzi, że w jakiejś mierze uzyskała wyniki zgodne z oczekiwaniami. Stwierdziła bowiem, że gwiazdzista struktura PLLA spowalnia wzrost sferolitów. Jedynie w jednym z badanych polilaktydów (L121) nie tworzyły się sferolity pierścieniowe. Ponadto Doktorantka sugeruje, że rdzenie gwiazdzistych makrocząsteczek, a także końce łańcuchów nie wbudowują się w kryształy. Ruchy podłużne takich makrocząsteczek, których ramiona są splątane, są utrudnione co spowalnia ich transport i przyłączanie się do kryształów.

Dobrym pomysłem okazało się włączenie do badań handlowego poli(adypinianu butylenu-co-tereftalanu butylenu). To wielkotonażowy kopolimer o dużym znaczeniu praktycznym i stanowi dobry punkt odniesienia przy poszukiwaniu przewag i niedostatków badanych polimerów.

W recenzji rozprawy nie może zabraknąć oceny metod pomiarowych. Doktorantka w pełni wykorzystwała możliwości jakie daje urządzenie Linkam Cryo Shearing System zamontowane w polaryzacyjnym mikroskopie świetlnym wyposażonym w kamerę filmową, co umożliwiło jej śledzenie przebiegu krystalizacji w warunkach różnych szybkości i czasów ścinania. Posługiwała się też szeroko rozpowszechnioną techniką mikrokalorymetrii różnicowej, wykorzystywała szerokokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (2D-WAXS) oraz rozpraszanie promieniowa pod małymi katami (2D-SAXS). Analizę struktury agregatów polikrystalicznych Doktorantka prowadziła wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową. W badaniach posługiwała się też metodą chromatografii żelowej, przeprowadziła też szereg pomiarów właściwości reologicznych przy użyciu reometru rotacyjnego.

Rozprawę zamyka przedstawienie całokształtu dorobku naukowego Doktorantki. Pani mgr Joanna Bojda jest współautorką 17 publikacji zagranicznych, które powstały na przestrzeni lat 2016 – 2021 oraz jednego zgłoszenia patentowego. Brała czynny udział (jako wykonawca) w realizacji 5 projektów badawczych. Ponadto ma na koncie współautorstwo w 18 ustnych komunikatach na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz 10 posterów. Przyznaję, że jestem pod wrażeniem tak bogatego dorobku i jeśli mnie pamięć nie myli nie zetknąłem się z takim wynikiem w mojej karierze recenzenckiej.

Ocena końcowa

Podjęty w rozprawie problem badawczy jest ciekawy i oryginalny. Przyjęte metody badawcze oraz forma prezentacji wyników są poprawne. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą wiedzą o polimerach biodegradowalnych, znajomością zaawansowanych badań strukturalnych i umiejętnością formułowania poprawnych wniosków.

Praca spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2014 r. wraz z późniejszymi zmianami,

dlatego zwracam się do Rady Naukowej CBMiM PAN z prośbą o dopuszczenie panią mgr Joannę Bojdę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę imponującą aktywność naukową Doktorantki i wysoki poziom naukowy rozprawy zwracam się do Rady Naukowej CBMiM PAN z wnioskiem o wyróżnienie pracy.

Z poważaniem

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'J. J. J.' or similar, written in a cursive style.