

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny E. Mazur

pt. „Biodegradowalne antybakteryjne kompozyty polimerowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej do zastosowań na elementy sprzętu medycznego”
napisana pod opieką **Promotora Pana dr hab. inż. Stanisława Kuciela, prof. PK**

Podstawą do wykonania recenzji było pismo Pana Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki PK dr hab. inż. Janusza Mikuły prof. PK z dnia 5 lipca 2023.

Ocena układu rozprawy doktorskiej

Praca o objętości 145 stron, zgodnie ze spisem treści zawiera następujące tytuły rozdziałów: Wstęp, Biokompozyty polimerowe i ich podział, Właściwości antybakteryjne, Teza naukowa i cel pracy, Część eksperymentalna, Wyniki, wnioski końcowe i kierunki dalszych badań. Ostatnią częścią pracy stanowi spis literatury oraz streszczenie w języku polskim i angielskim.

We Wstępie (rozdział 1) Autorka odniosła się ogólnie do problematyki materiałów polimerowych, nowych kierunków kreowania gospodarki obiegu zamkniętego (recyklingu) a także aktualnych trendów w wytwarzaniu i stosowaniu tworzyw biodegradowalnych, szczególnie o działaniu biobójczym. Zdaniem Autorki modyfikacja właściwości użytkowych tworzyw polimerowych, poprzez napełnianie włóknami biodegradowalnymi, jest jednym z bardziej korzystnych dla środowiska sposobów neutralizacji zagrożeń wynikających z ich nadmiernego udziału w odpadach poużytkowych.

Treść rozdziału 2 „Biokompozyty polimerowe i ich podział” Doktorantka przedstawiła jako zbiór wiedzy niezbędnej do uzasadnienia wyboru tematu. Przedstawiła tu ogólny podział biokompozytów, charakterystykę tworzyw wytwarzanych z surowców odnawialnych, biodegradowalne tworzywa z surowców nieodnawialnych, a także opisała podstawy biodegradacji tworzyw otrzymywanych z surowców odnawialnych. Z kolei w rozdziale 3 scharakteryzowała właściwości antybakteryjne przyjętych w eksperymencie dodatków; nanocząstek srebra i tlenku miedzi.

W rozdziale 4 „Teza naukowa i cel pracy” zaprezentowała główne założenia przyjęte do udowodnienia w niniejszej rozprawie, uzasadniając dobór tworzyw i modyfikatorów, wskazując jednocześnie na możliwość konstytuowania, właściwości mechanicznych, antybakteryjnych i biodegradowalności (czas użytkowania).

Część eksperymentalna (rozdział 5) obejmuje opis użytych w badaniach materiałów i sposobów przygotowania kompozytów na bazie polilaktydu (PLA) i Poli(3-hydromaślan-co-3-hydroksywalerianian) PHBV. W rozdziale tym scharakteryzowano również użyte metody badawcze, zgodne z przyjętym tematem rozprawy, uwzględniające zarówno typowe badania materiałów polimerowych jak i tą część eksperymentu związaną z ich biodegradacją i antybakteryjnością. Kompleksowo zaprezentowano tu badane materiały, aparaturę i stanowiska badawcze, program, metodykę i technikę badań.

Wyniki prac doświadczalnych Doktorantka przedstawiła w rozdziale 6, w którym zgodnie z schematem zamieszczonym na rys. 1.1. scharakteryzowano poszczególne etapy realizowanych badań. Doktorantka przyjęła do analizy poszczególnych kompozytów różne dodatki i wypełniacze takie jak: nanocząstki srebra, tlenek miedzi, włókna drzewne, włókna bazaltowe, cząstki kukurydzy, włókna aramidowe, dodatkowo różnicując ich procentowy udział w poszczególnych kompozytach. Osnowę we wszystkich 4 etapach badań stanowiły PLA i PHBV.

Podsumowanie części doświadczalnej Autorka przedstawiła w ramach wniosków końcowych i kierunków dalszych badań (rozdział 7) natomiast ostatnim elementem w strukturze pracy jest zbiór wykorzystanej literatury.

Praca ma więc typowy dla prac doktorskich układ obejmujący: opis wiedzy dotyczącej przedmiotu badań, przedstawienie celu i zakresu pracy, część charakteryzującą użyte materiały i metody badawcze, przedstawienie wyników badań i ich dyskusję, podsumowanie i wnioski końcowe a także wnioski do dalszych badań oraz bibliografię. Praca napisana jest poprawnym językiem, zredagowana jest starannie i zawiera nieliczne błędy redakcyjne i literowe. Redakcja pracy jest przejrzysta a podział na rozdziały logiczny, zgodny z przyjętym zakresem rozprawy. Treści o charakterze formalnym są sformułowane w sposób ścisły a ponadto dla ich lepszego zilustrowania zamieszczono właściwie dobrane rysunki (73) i tabele (26).

Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Autorka rozprawy w bibliografii zawarła 131 pozycji literatury związanej z tematyką rozprawy i dotyczącej treści przywołanych w poszczególnych rozdziałach. W spisie uwzględnione zostały 4 artykuły, których Pani Karolina Mazur jest współautorką (jest pierwszym Autorem dwóch z nich). Całość tego zbioru przedstawiona jest w języku angielskim a zdecydowana część cytowanej literatury pochodzi z ostatnich pięciu lat.

Przywołane przez Doktorantkę pozycje literatury zostały dobrane we właściwy sposób zarówno w zakresie analizowanego stanu wiedzy, jak i w opisie użytej w pracy metodyki badań oraz dyskusji podczas analizy uzyskanych wyników.

Ocena celu rozprawy

Głównym celem rozprawy była ocena oddziaływania między poszczególnymi składnikami kompozytów w odniesieniu do polimerowej osnowy, oraz wpływu antybakteryjnych dodatków na zmianę cech struktury (krystaliczności) i powiązanie tych zmian z podstawowym zachowaniem badanych kompozytów w warunkach obciążenia mechanicznego. W badaniach uwzględniono także ocenę oddziaływania na kompozyty warunków środowiskowych, w tym podatności na biodegradację. Z zaproponowanej tezy pracy wynika, że istnieje potrzeba poszukiwania niezbędnych warunków charakteryzujących badane materiały i procesy przetwórcze, służących ukonstytuowaniu oczekiwanych właściwości użytkowych elementów konstrukcyjnych. Przeprowadzone badania umożliwiły weryfikację wpływu odmiennej budowy strukturalnej przyjętych w badaniach tworzyw (PLA, PHBV), jak również wpływu warunków przeprowadzania eksperymentu, w tym stężenia i rodzaju napełniaczy na właściwości warunkujące zastosowanie kompozytów o biodegradowalnej i biobójczej charakterystyce do celów medycznych.

Przedstawione w pracy wyniki badań skutków stosowania środków antybakteryjnych, należy uznać za ważne z praktycznego punktu widzenia, gdyż mogą być podstawą do projektowania procesów wytwarzania i użytkowania tego typu kompozytów. Równie istotnym celem jest poznanie i opis problemów technologicznych mogących pojawiać się na skutek zjawisk adhezyjnych występujących pomiędzy osnową a napełniaczami stosowanymi podczas wytwarzania kompozytów. Opracowanie składu kompozycji o korzystnym zbiorze właściwości użytkowych przy zachowaniu, czy nawet polepszeniu właściwości wytrzymałościowych stosowanych na elementy stosowane w medycynie jest również ważnym celem użytecznym.

Zgodnie z wynikami prac innych autorów potwierdzono, że dobrze przeprowadzony proces zdyspergowania środków biobójczych (Ag, CuO), ma niewielki wpływ na tworzenie się struktury krystalicznej i przez to można pominąć ich oddziaływanie na właściwości mechaniczne analizowanych kompozytów. Z analizy stanu wiedzy wynika równocześnie, że aplikacja środków biobójczych, stanowi ważny kierunek rozwoju inżynierii powierzchni przeciwbakteryjnych w dziedzinie biomedycyny. Antybakteryjne i przeciwdrobnoustrojowe polimery, w tym kompozyty są rozwiązaniem stosunkowo bezpiecznym i higienicznym w porównaniu do standardowych sposobów neutralizacji, czy też spowalniania rozprzestrzeniania się mikroorganizmów. Redukują tym samym poziom zakażeń i aktywnych zanieczyszczeń w powietrzu. Pozytywne efekty badań Doktorantki wspomagają bezpieczeństwo takich miejsc jak szpitale łaźienki, czy też obszary związane z przygotowaniem żywności. Mogą też być stosowane w instalacjach higieniczno sanitarnych czy urządzeniach klimatyzujących.

Przedmiotem badań były dwa materiały polimerowe o różnej charakterystyce biodegradowalnej z rozszerzonym zakresem właściwości użytkowych o funkcję biobójczą (nanocząsteczki srebra, tlenek miedzi). Biodegradowalność i właściwości mechaniczne były

dotatkowo modyfikowane przez zbiór napelniaczy w tym biopochodnych (mączka drzewna, cząstki kukurydzy) oraz włókna bazaltowe i aramidowe.

Dynamiczny rozwój zarówno tworzyw biodegradowalnych, jak również ciągle rozwijający się zakres ich przetwarzania i stosowania w różnych gałęziach przemysłu, też w medycynie sprawia, że opracowywanie nowych kompozytów, w tym przeznaczonych do technologii wtryskiwania elementów konstrukcyjnych, posiada niezaprzeczalne cechy innowacyjności. Oceniana rozprawa poświęcona jest zatem aktualnej, ważnej i ciekawej tematyce badawczej. Cele i tezę pracy uważam za właściwie sformułowane i uwzględniające aktualne trendy badawcze.

Ocena zastosowanych metod badawczych

Do realizacji przyjętych celów badań Autorka wstępnie przygotowała próbki w postaci kształtek wykonanych w technologii wtryskowej, z wykorzystaniem standardowych narzędzi (form wtryskowych) i procesu technologicznego wtryskiwania. Zjawiska mieszania i homogenizacji występujące w układzie uplastyczniającym wtryskarki, umożliwiły prawidłowe zmieszanie materiałów osnowy i napelniaczy. Do oceny przyjętych w programie właściwości, w ramach rozbudowanego eksperymentu materiałowego, Doktorantka stosowała zaawansowane techniki wyznaczania właściwości fizykochemicznych w tym termiczne, termo mechaniczne (różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna DMTA). Ponadto wyznaczała gęstość wytworzonych kompozytów metodą zanurzeniową. Ocenę morfologii kompozytów Autorka wykonała z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Pomiary wybranych wielkości charakteryzujących właściwości mechaniczne oceniano w ramach statycznej próby wytrzymałości na rozciąganie i zginanie trójpunktowe, realizowane na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej. Ponadto wyznaczano zachowanie się kompozytów w warunkach obciążenia dynamicznego (udarność). W pracy oceniano również chłonność wytworzonych kompozytów weryfikując i różnicując przez to zasadność stosowania napelniaczy.

Ważnym elementem zaplanowanego eksperymentu było wykorzystanie testu na biokompatybilność z wykorzystaniem pierwotnych ludzkich fibroblastów. Weryfikacja podatności przygotowanych ludzkich komórek na przygotowane próbki kompozytów oceniano z wykorzystaniem analizy immunofluorescencyjnej a także aktywności mitochondrialnej komórek. Antybakteryjność weryfikowano zgodnie z normą ISO 20196 przez firmę ZawaMed na mikroorganizmie modelowym.

Powyższe metody badawcze zostały dobrane właściwie, a ich zastosowanie zostało opisane poprawnie. Wyniki przeprowadzonych analiz również zostały we właściwy sposób wyznaczone i zinterpretowane, wyczerpując tym samym przyjęty do realizacji problem i zakres badań.

Ocena merytoryczna pracy

Oceniając merytoryczną stronę rozprawy należy stwierdzić, że jej tytuł „Biodegradowalne antybakteryjne kompozyty polimerowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej do zastosowań na

elementy sprzętu medycznego” oddaje istotę zagadnień, którymi w pracy zajmowała się Doktorantka. We wstępie rozprawy Autorka jasno scharakteryzowała cel i zakres pracy oraz zasygnalizowała przyjęte do rozwiązania problemy. Opisała mechanizmy wyjaśniające podatność polimerów na biodegradację a także wpływ poszczególnych modyfikatorów (napelniaczy) a także środków antybakteryjnych na konstytuowanie się struktury krystalicznej tworzyw i w konsekwencji właściwości wytrzymałościowe. Rozdział ten, umożliwia poprzez podsumowującą analizę aktualnego stanu wiedzy przyjęcie zakresu tematyki pracy. Część teoretyczna napisana została w sposób zwięzły i poprawnym językiem.

Celem pracy była ocena oddziaływania między poszczególnymi składnikami kompozytów w odniesieniu do polimerowej osnowy, oraz wpływu dodatków antybakteryjnych na zmianę cech materiałowych, w tym przede wszystkim właściwości mechanicznych. Aby zrealizować ten cel Autorka rozprawy wykonała bardzo obszerny eksperyment w warunkach laboratoryjnych i technologicznych.

Doktorantka w wyniku realizacji badań wykazała, które obszary weryfikowanej modyfikacji umożliwią osiągnięcie oczekiwanych (założonych) właściwości użytkowych elementów wykonanych z biodegradowalnych tworzyw o dodatkowym biobójczym oddziaływanii. Wykazała tu różną podatność na modyfikację materiałów osnowy PLA i PHBV. **Wykazała również, że poprzez dobór napelniaczy o różnej charakterystyce geometrycznej i strukturalnej, poprzez ich hybrydyzację można wygenerować innowacyjny zbiór właściwości wytrzymałościowych.** Wartym podkreślenia osiągnięciem Autorki jest potwierdzenie i wyznaczenie skuteczności dodatków antybakteryjnych kompozytów przy jednoczesnym braku negatywnego ich wpływu na wzrost komórek ludzkich, co rozszerza wiedzę o możliwości zastosowania wytworzonych kompozytów w medycynie.

Ważnymi rezultatami prac badawczych uzyskanymi przez Doktorantkę podczas realizacji rozprawy, są również:

- wykazanie różnicy w podatności na obciążenia mechaniczne (statyczne i dynamiczne) przyjętych w badaniach tworzyw PLA i PHBV
- stwierdzenie występowania istotnego wpływu temperatury w jakiej realizowano obciążania próbek na wartość uzyskanych wskaźników (różnego dla badanej osnowy PLA i PHBV)
- wykazanie wpływu poszczególnych napelniaczy włókien na kierunki zmian właściwości strukturalnych i mechanicznych w zależności od przyjętej osnowy,
- wskazanie głównych czynników mających wpływ na kontrolowany przebieg procesu biodegradacji i możliwość sterowania tym procesem,
- określenie zakresu właściwości kompozytów hybrydowych w zależności od ilościowego udziału poszczególnych składników i ich rodzaju (w przypadku hybrydyzacji włókien bazaltowych i kukurydzy a także włókien aramidowych i bazaltowych),
- wykazanie, że pomimo zastosowania w kompozycie włókien bazaltowych nie ma to wpływu na odporność termiczną tego tworzywa.

Analiza wyników przeprowadzonych badań doświadczalnych umożliwiła Autorce na sformułowanie wniosków o charakterze ogólnym, uwzględniających zależności oraz interakcje pomiędzy badanymi wielkościami. Część wniosków miało charakter użytkowy z przesłaniem w kierunku zmiany świadomości a zarazem możliwości technologicznych i rozszerzenia zakresu stosowania tworzyw biodegradowalnych.

Uzyskane wyniki badań zostały starannie opisane, przeanalizowane z zastosowaniem stosunkowo uproszczonej analizy statystycznej i podsumowane. Podkreślić należy fakt, że praca zawiera bardzo obszerny materiał badawczy a uzyskane wyniki przedstawione przez Autorkę mogą stanowić szeroką bazę danych o właściwościach biodegradowalnych polimerów i ich biobójczym oddziaływaniu. Otrzymane wyniki mają więc dużą wartość poznawczą i użytkową dla wielu obszarów życia gospodarczego a szczególnie bezpieczeństwa higienicznego. Praca napisana jest na odpowiednim poziomie naukowym i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Doktorantki do prowadzenia samodzielnych badań naukowych.

Ocena omówienia wyników badań

W złożonym cztero-etapowym eksperymencie, można na poszczególnych etapach wyróżnić badania antybakteryjne, strukturalne, wytrzymałościowe i wyznaczenie podatności na degradację. W pracy oceniano przede wszystkim relacje jakie wynikały z poddawania przyjętych w programie badań kompozytów obciążeniom statycznym, dynamicznym i podwyższonej temperaturze. Uzyskane wartości analizowanych wielkości w dużej mierze skorelowano z wielkościami wpływającymi na tworzenie się struktury krystalicznej o podstawowym znaczeniu dla większości właściwości użytkowych. Na podstawie analizy krzywych DSC zidentyfikowano najważniejsze parametry: temperaturę zeszklenia, krystalizacji i topnienia ich odmienny zakres w zależności od osnowy (PLA, PHBV) a przede wszystkim wykazano, że dodatki antybakteryjne nie powodowały zmian strukturalnych tych polimerów. Uzyskane wyniki przedstawiono syntetycznie w postaci szeregu wykresów i tabel. W badaniach tych potwierdzono również odmienny charakter oddziaływania na strukturę (działanie zarodkujące) nanocząstek srebra i tlenku miedzi.

W przypadku oceny właściwości mechanicznych nie zaobserwowano istotnej różnicy wybranych właściwości pomiędzy niemodyfikowanymi polimerami a ich kompozytami z dodatkami antybakteryjnymi, co powiązano z pomijalnym wpływem wielkości cząstek wypełniaczy. W badaniach strukturalnych zaobserwowano pewne zakłócenia wynikające z obecności PE jako nośnika zastosowanych wypełniaczy.

Zarówno wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga jak i wydłużenie podczas rozciągania wyraźnie zależą od rodzaju osnowy jak i temperatury przeprowadzonych badań eksperymentalnych. W badaniach Autorka porównała wyniki wytrzymałościowe z prób rozciągania i zginania co ze względu na specyfikę zadawanych obciążeń różniły się istotnie, charakteryzowały się dwukrotnie

wyższą wartością wskaźników, na korzyść zginania. Część z zaobserwowanych zjawisk wynikała z specyficznego układania się włókien napelniaczy podczas wtryskiwania próbek użytych w eksperymencie. Przybliżają to m.in. obrazy przełomów zarejestrowane na zdjęciach SEM.

Ważnym elementem oceny podatności na użytkowanie tworzyw biodegradowalnych były badania odporności na degradację hydrolityczną, której mechanizm w zależności od podatności na degradację kompozytu najczęściej przebiegał w powiązaniu z pękaniem łańcuchów polimerowych.

Oryginalne wyniki badań Autorka uzyskała w przypadku oceny skuteczności i wpływu dodatków biobójczych na aktywność metaboliczną fibroblastów w przypadku analizowanych kompozytów o różnej bazowej osnowie (PLA, PHBV). W badaniach zaobserwowano istotny wpływ zarówno poziomu dozowania środków biobójczych jak i czasu ich oddziaływania. W przyszłych badaniach Autorka przewiduje weryfikację oddziaływania zwiększonego poziomu dozowania środków biobójczych.

Kolejny etap badań przewidywał modyfikację PLA i PHBV włóknami drzewnymi i bazaltowymi. Do oceny wpływu tych włókien na konstytuowanie się struktury krystalicznej i w konsekwencji całego zbioru wskaźników wytrzymałościowych, zastosowano metodykę użytą na wcześniejszych etapach badań. Opisano efektywność zarodkowania wynikającą z specyfiki zastosowanych włókien, co ma swoje odzwierciedlenie w wynikach pomiaru DSC. Dodatkowo efektywność modyfikowania struktury tworzyw weryfikowano z wykorzystaniem SEM, na których potwierdzono równomierne rozłożenie włókien w masie polimeru. W przypadku wyznaczania właściwości mechanicznych zaobserwowano typowe dla tych przypadków wartości wytrzymałości i modułu Younga a także wydłużenia przy zerwaniu. W przypadku PLA stosując napelnienie włóknem drzewnym, potwierdzono istotny wpływ temperatury, w której obciążano próbki i zmniejszanie się we wszystkich przypadkach analizowanych wskaźników. Oryginalne wyniki uzyskane w procesie modyfikowania polimerów, szczególnie po weryfikacji odmiennych trendów i zmienności wskaźników wytrzymałościowych (wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, wydłużenie) było przyczyną kolejnych rozwiązań sposobu napelniania (modyfikowania) i zaproponowanie napelniaczy hybrydowych. Ich zastosowanie w zweryfikowanych proporcjach umożliwiło wytworzenie kompozytu o „kompromisowych” właściwościach. Zachowanie badanych tworzyw (PLA, PHBV) weryfikowano też w warunkach dynamicznych, wyznaczając udarność metodą Charpego. Również w tym przypadku określono wpływ napelnienia włóknem drzewnym i bazaltowym na jego wartość. Proces hydrodegradacji analizowanych kompozytów związany z wyznaczaniem podatności na wchłanianie wody, w badaniach powiązany z rodzajem i ilością napelniaczy. Dodatkowo kompozyty po procesie hydrodegradacji poddawano weryfikującym ten proces obciążeniom rozciągającym. Umożliwiło to Autorce wyznaczenie granicznych warunków użytkowania elementów wykonanych z tych kompozytów. Chłonności wody przez włókna lignocelulozowe przypisano w pracy przyczynę powstawania naprężeń wewnętrznych osłabiających wytrzymałość, co jednak nie występowało w

takim stopniu podczas zastosowania do modyfikacji PLA włókien bazaltowych. Te same włókna w przypadku PHBV wykazały wyższe wartości wskaźników wytrzymałościowych z zastosowaniem włókien bazaltowych (wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, wydłużenie) i ich zmienność przy wzrastającej temperaturze obciążania. Potwierdzenie uzyskanych interpretacji wpływu napelnaczy uzyskano w kolejnym eksperymencie podczas zginania i udarności. Podobnie jak w przypadku PLA, również PHBV poddano degradacji hydrolitycznej, w której wyznaczono zakres zmiany masy, odmienny dla zastosowanych napelnaczy.

W ramach kolejnego etapu badań, zgodnie z przyjętym postępowaniem weryfikowano trzeci zbiór napelnaczy (kukurydza i włókno bazaltowe). Autorka wskazuje, że bardziej termicznie stabilne bazaltowe włókna, w przypadku układu hybrydowego mogą poprawiać stabilność kompozytu. W badaniach TG potwierdzono wysoką dokładność i poprawność skomponowanego tworzywa. Ważnym osiągnięciem pracy jest zaprojektowanie kompozytu hybrydowego, wytworzonego z włókien kukurydzy i bazaltu. W kompozycji kukurydzy z włóknami bazaltowymi, to kukurydza była odpowiedzialna za wzrost modułu Younga, natomiast włókna bazaltowa za wzrost wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku PLA, który charakteryzuje się kruchym charakterem przełomu, zasadne jest zatem takie dobieranie dodatków, w celu zwiększenia udarności. Dodatek włókien bazaltowych oraz hybrydyzacja ich z kukurydzą przyczyniły się do wzrostu udarności.

Potwierdzeniem zjawisk charakteryzujących efekty napelniania włóknami o różnych właściwości zaobserwowano w badaniach DMTA, co umożliwiło dodatkową interpretację zmiany sztywności badanych tworzyw a także ich właściwości lepkosprężystych. Stąd Autorka do pełniejszej interpretacji właściwości strukturalnych wykorzystwała dynamikę zmian modułu zachowawczego i modułu stratności. Rozpoznanie struktury na podstawie złożonego eksperymentu umożliwiło wytłumaczenie zjawisk związanych z degradacją hydrolityczną i wynikającego z tego przyrostu masy, a także powiązanie z kinetyką degradacji i skutkiem obniżania właściwości mechanicznych kompozytów.

W badaniach wpływu wzmocnienia włóknami aramidowymi i bazaltowymi, (Etap 4) rozszerzono kolejny zakres modyfikacji PLA i PHBV. Umożliwiło to dodatkową analizę wpływu kolejnej grupy napelnaczy, w celu wypracowania optymalnego składu kompozytu ze względu na przyjęte kryteria wytrzymałościowe. W ramach rozprawy zweryfikowano wpływ rodzaju i poziomu dozowania włókien (aramidowych i bazaltowych) w celu poszukiwania kolejnego hybrydowego kompozytu o synergicznym oddziaływaniu zastosowanych włókien. Potwierdzeniem wyników uzyskanych w badaniach fizyko mechanicznych są obrazy struktury przedstawiono na zdjęciach SEM. Można tu zaobserwować efekty napelniania, kształt włókien a także skutki obrazujące odkształcanie pod obciążeniem.

Bardzo obszerny eksperyment Doktorantka przedstawiła i omówiła we właściwy sposób. Analiza wyników jest dogłębna i odpowiednio poparta wynikami badań przedstawionych w odnośnikach literaturowych pracy. Ważną innowacją pracy jest synergiczne połączenie dwóch rodzajów włókien, które odpowiadają za wzrost różnych wskaźników wytrzymałościowych. Efekt wzmocnienia Autorka przypisuje przede wszystkim procentowej zawartości włókien a mniejszym stopniu zależności od krystaliczności.

Ocena możliwości praktycznego zastosowania wyników badań

W ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. Karolina Mazur poszerzyła w znaczący sposób wiedzę na temat biodegradowalnych, antybakteryjnych kompozytów polimerowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej. Wyznaczyła wskaźniki wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność a także scharakteryzowała zmiany na skutek warunków użytkowania. Może to być pomocne przy dobieraniu cech konstrukcyjnych (geometrycznych i materiałowych) w zależności od przewidzianego zastosowania. Dzięki badaniom Autorki w zakresie modyfikacji kompozytów środkami biobójczymi dodatkowo rozszerzono ten obszar o zastosowania medyczne, ale też opakowalnictwo spożywcze czy zastosowania w instalacjach higienicznych. Uzyskany przez Doktorantkę zbiór wskaźników może być również przydatny w kreowaniu nowych zastosowań. Zbiór uzyskanych wyników stanowi oryginalną bazę danych, która ułatwi wykorzystanie materiałów biodegradowalnych z szczególnym zbiorem właściwości biobójczych w praktyce. Uzyskane wyniki, szczególnie te potwierdzające jednorodność i powtarzalność uzyskanych struktur kompozytowych, są również bardzo istotne z punktu widzenia dalszego doskonalenia procesów technologicznych w przetwórstwie tworzyw. Zamieszczone w opiniowanej rozprawie doktorskiej wyniki badań i ich interpretacja mają również korzystny wpływ na podnoszenie świadomości społecznej w zakresie recyklingu i możliwości stosowania tworzyw biodegradowalnych.

Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego

Problem naukowy postawiony w pracy przez Doktorantkę – polegał na określeniu wpływu wybranego zbioru napełniaczy do modyfikowania i zwiększenia podatności wybranych tworzyw PLA i PHBV na biodegradowalność. Oryginalność podjętego tematu polegała też na rozszerzeniu problemu badawczego o charakterystykę antybakteryjną kompozytów polimerowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej. Oryginalnego podejścia wymagało od Autorki podczas rozwiązania problemu równoczesne analizowanie wpływu wielu czynników materiałowych, procesowych i środowiskowych. Umożliwiło to poszerzenie dotychczasowej wiedzy na temat tworzyw biodegradowalnych o charakterystyce biobójczej. Na podstawie badań Doktorantki można przyjąć, że nie tylko poprzez stosowanie samych napełniaczy (włókien) ale też ich hybrydyzację umożliwiono kreowanie oryginalnych cech geometrycznych elementów konstrukcyjnych, spełniających postulowane właściwości.

W związku z faktem, że w literaturze światowej brak jest pozycji kompleksowo opisujących zagadnienia biodegradowalności z jednoczesnym modyfikowaniem środkami biobójczymi z uwzględnieniem poszukiwania nowego zbioru właściwości wynikających z hybrydyzacji napelniaczy, podjętą w rozprawie problematykę należy uznać za aktualną i o istotnym znaczeniu poznawczym.

Uwagi krytyczne i redakcyjne

- w ocenianej rozprawie doktorskiej stosunkowo mało miejsca poświęcono ocenie statystycznej wyników badań,
- Pewnym niedociągnięciem formalnym jest brak zestawienia używanych w rozprawie oznaczeń, często nie spójnych na poszczególnych jej etapach, co zdecydowanie utrudnia analizowanie rezultatów pracy,
- Dla pogłębienia analizy wyników badań Autorka mogłaby przedstawić także wpływ przygotowania próbek wtryskowych na uzyskanych wyników.
- Braki w opisie tabeli 5.2 dotyczące analizowanej osnowy,
- Str. 34 błąd w nazwie firmy Krauss Maffei – producent wtryskarek
- W pracy pojawiają się błędy literowe, stylistyczne i redakcyjne.

Wymienione powyżej drobne uwagi krytyczne i redakcyjne, nie zmieniają jednak faktu, że oceniana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Proces konstytuowania i opracowywania parametrów przetwórstwa nowych materiałów kompozytowych dotyczy bardzo wielu obszarów badań, stąd pozytywnie oceniam osiągnięcia niniejszej pracy doktorskiej, zrealizowanej na wysokim poziomie poznawczo-utilitytarnym w zakresie dyscypliny naukowej – Inżynieria Materiałowa.

Pytania dotyczące rozprawy

- Proszę o wyjaśnienie, co było podstawą decyzji o wyborze przyjętych w eksperymencie tworzyw, jaką rolę odegrała tu cena?
- Proszę o przeanalizowanie wpływu formowania wtryskowego próbek na rozmieszczanie się poszczególnych napelniaczy w gnieździe formującym,
- Proszę wskazać inne niż medyczne zastosowania dla zweryfikowanych w rozprawie tworzyw,
- Na ile przyjęta metodyka badań ma znamiona uniwersalne w odniesieniu do innych biodegradowalnych tworzyw ?
- Które z uzyskanych wyników badań uznano w pracy za najistotniejsze z punktu widzenia naukowego i praktycznego? Proszę wskazać po jednym osiągnięciu.

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

Rozprawa doktorska Karoliny Mazur jest bardzo interesującą pracą naukową dotyczącą opisu szerokiego zbioru problemów biodegradowalnych, antybakteryjnych kompozytów polimerowych o

zwiększonej wytrzymałości mechanicznej, stosowanych do wytwarzania elementów sprzętu medycznego. Uzyskane w trakcie realizacji pracy i zamieszczone w rozprawie wyniki badań są ciekawym i oryginalnym osiągnięciem Doktorantki, które uzyskała między innymi dzięki zastosowaniu zaawansowanych technik badawczych.

Uważam, że cel rozprawy został osiągnięty, a uzyskane wyniki stanowią zbiór cennych informacji o oddziaływaniu między poszczególnymi składnikami kompozytów w odniesieniu do polimerowej osnowy, oraz wpływie antybakteryjnych dodatków na zmianę cech struktury (krystaliczności). Ważnym osiągnięciem pracy jest też powiązanie tych zmian z podstawowym zachowaniem tych kompozytów w warunkach obciążeń mechanicznych a także oddziaływania warunków środowiskowych na biodegradację. Doktorantka wykazała się dużą wiedzą i doświadczeniem badawczym z wykorzystaniem zaawansowanej metodyki i aparatury badawczej a także umiejętnością zrealizowania eksperymentu w warunkach technologicznych.

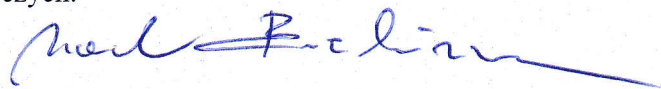
Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej moje opinie stwierdzam, iż praca mgr inż. **Karoliny Mazur** pt. „Biodegradowalne antybakteryjne kompozyty polimerowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej do zastosowań na elementy sprzętu medycznego” w pełni odpowiada wymogom i spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązującą Ustawę, dlatego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny E. Mazur wnioskuję o jej wyróżnienie.

W rozprawie Doktorantka przedstawiła bardzo szeroki zakres badań innowacyjnych materiałów dedykowanych do zastosowań w obszarze biodegradowalnych polimerów o charakterystyce biobójczej. Wykazała się wysokim poziomem wiedzy na temat: konstytuowania właściwości biodegradowalnych tworzyw, umiejętnością samodzielnego realizowania eksperymentu z zastosowaniem zaawansowanych metod badawczych oraz kompleksowej interpretacji wyników badań. Wyniki związane z zakresem rozprawy zostały przedstawione w czterech recenzowanych czasopismach z listy JRC, co dodatkowo potwierdza wysoki poziom prowadzonych przez Doktorantkę prac badawczych.



Prof. dr hab. inż. Marek Bieliński