

## OPINIA

o pracy doktorskiej mgr Sebastiana Jurczyka

na temat:

### **„Biokompozyty wybranych poliestrów biodegradowalnych”**

Praca doktorska mgr. Sebastiana Jurczyka stanowi fragment prowadzonych obecnie w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu badań nad potencjalnym zastosowaniem polihydroksyalkanianów (PHA), biodegradowalnych polimerów pozyskiwanych na drodze biotechnologicznej, jako materiałów do celów opakowaniowych. Badania stanowiące przedmiot rozprawy zmierzały do wykorzystania wybranych polihydroksyalkanianów do wytworzenia biokompozytów z napełniaczami pochodzenia roślinnego oraz opracowaniu charakterystyki właściwości fizyko-mechanicznych i termicznych otrzymanych biokompozytów, a także do wytypowania substancji pochodzenia naturalnego mogących potencjalnie pełnić funkcję stabilizatora termicznego PHA, użytecznego w trakcie wysokotemperaturowego przetwórstwa tych biopolimerów.

Praca doktorska mgr. Sebastiana Jurczyka obejmuje badania mające na celu określenie wpływu niemodyfikowanych napełniaczy w postaci korka, włókien juty oraz mączki drzewnej na właściwości mechaniczne, reologiczne i termiczne biokompozytów zawierających jako osnowę takie polihydroksyalkaniany jak: homopoliester – poli(3-hydroksymaślanu) (PHB) oraz kopoliestry – poli(3-hydroksymaślan-ko-3-hydroksywalerian) (PHBV) i poli(3-hydroksymaślan-ko-4-hydroksymaślan) (P3HB4HB).

W ramach niniejszej pracy opracowano charakterystykę właściwości fizyko-mechanicznych oraz termicznych wytworzonych biokompozytów PHA. Stwierdzono, że niemodyfikowane napełniacze pochodzenia naturalnego dodane do wybranych polihydroksyalkanianów wpływały na właściwości mechaniczne kompozytów. Kompozyty PHB i PHBV osiągały wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie, modułu Younga oraz udarności niż nienapełniona osnowa, a wytrzymałość kompozytów zwiększała się ze wzrostem zawartości napełniacza. Z kolei w przypadku kompozytów P3HB4HB, poza zwiększeniem modułu sztywności nie obserwowano zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie ani udarności otrzymanych kompozytów. Zbadano także właściwości

fizyko-mechaniczne kompozytów PHB zawierających dodatek sieciowanego PHB otrzymanego na drodze reaktywnego wyłaczania. Stwierdzono istotny wpływ dodatku w postaci sieciowanego PHB na właściwości mechaniczne (zwiększenie: wytrzymałości na rozciąganie, udarność oraz elastyczności) otrzymanych biokompozytów. Istotnym wynikiem badań prowadzonych z użyciem sieciowanego PHB tj. materiału o zmodyfikowanej względem osnowy strukturze, jest ograniczenie w znaczącym stopniu jej podatności na wtórną krystalizację.

W trakcie prowadzonych prac wykazano, że dodatek napelniający naturalnych sprzyjał procesowi krystalizacji polimerów podczas trwania którego następowało wykształcenie doskonalszych form kryształów osnowy polimerowej (wzrost maksimum temperatury topnienia oraz wartości entalpii krystalizacji).

Prowadzono także badania stabilności termicznej kompozytów metodą TGA. Niespodziewanym wynikiem analizy termogravimetrycznej otrzymanych biokompozytów było stwierdzenie znacznie zwiększonej stabilności termicznej stosowanych osnów PHA w kompozytach z korkiem. Największy wzrost temperatury ubytku masy zachodzącego z największą szybkością ( $T_{max}$ ), wynoszący blisko 20°C, zaobserwowano dla kompozytu P3HB4HB zawierającego 30% wagowych korka.

W ramach prowadzonych badań wytypowano substancje zawarte w korku, które mogą potencjalnie odpowiadać za zwiększenie stabilności termicznej polihydroksyalkanianów. Stwierdzono wpływ dodatku kwasu elagowego i galusowego na stabilność termiczną PHA. Szczególnie istotny wpływ na stabilność PHBV charakteryzowaną metodami TGA i GPC wykazywał kwas elagowy. Podjęte badania stabilności termicznej PHA w obecności dodatku kwasu p-toluenosulfonowego a także innych związków zawierających kwaśny proton, potwierdziły hipotezę o ich korzystnym wpływie na stabilność termiczną badanych osnów polimerowych. W ramach niniejszej pracy podjęto również wstępne próby wyjaśnienia mechanizmu stabilizacji termicznej PHA. Uzyskane wyniki wykazały istotny wpływ dodatku związków zawierających kwaśne wodory na stabilność termiczną badanych polihydroksyalkanianów jednakże nie pozwoliły na jednoznaczną odpowiedź, jaki jest mechanizm tego procesu (oba możliwe procesy degradacji PHA tj. przebiegające wg mechanizmu cis-eliminacji oraz degradacji katalizowanej zasadą prowadzą do identycznych produktów).

Opisana w pracy stabilizacja termiczna PHA przy użyciu substancji zawierających kwaśne protony wydaje się bardzo perspektywiczna i obiecująca w aspekcie zastosowania takich związków jako skuteczne stabilizatory termiczne PHB dla zastosowań w warunkach przetwórstwa w skali przemysłowej. Szczególnie istotnym wydaje się zastosowanie stabilizatora PHA pochodzenia naturalnego wobec którego oczekuje się, że nie będzie wykazywał negatywnego wpływu na biogodność i biodegradowalność PHA.

W ramach przeprowadzonych badań wykazano również, że dodatek korka do PHA nie wpływa na ograniczenie zdolności wytworzonych biokompozytów do ulegania (bio)degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Uzyskany wynik jest szczególnie istotny ze względu na potencjalne zastosowanie biokompozytów PHA jako materiały opakowaniowe.

Reasumując można stwierdzić, że:

- Praca ma charakter kompleksowych badań które pozwoliły na charakterystykę właściwości otrzymanych biokompozytów PHA zawierających niemodyfikowane napętniacze pochodzenia naturalnego.
- Wzmocnienie PHB jego sieciowaną frakcją jest skutecznym sposobem na ograniczenie wtórnej krystalizacji tego materiału.
- Korek stosowany jako napętniacz zwiększa stabilność termiczną biokompozytów zawierających jako osnowę odpowiednio poli(3-hydroksymaślan), poli(3-hydroksymaślan-ko-3-hydroksywalerian) i poli(3-hydroksymaślan-ko-4-hydroksymaślan). Wielkość obserwowanego efektu zależy od zastosowanej osnowy i ilości użytego napętniacza.
- Kwas galusowy a szczególnie kwas elagowy mogą pełnić w przetwórstwie polihydroksyalkanianów funkcję stabilizatora termicznego pochodzenia naturalnego.
- Otrzymane biokompozyty zachowują zdolność do (bio)degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego i mogą znaleźć zastosowanie jako potencjalne materiały opakowaniowe.

Uważam zatem, że praca wniosła istotne elementy nowości do nauki o materiałach polimerowych i spełnia warunki stawiane pracom doktorskim.

