

Prof. dr hab. inż. **Jan Chłopek**

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra B iomateriałów

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr **Justyny Majewskiej**

pt: "OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KOMPOZYTÓW
BIOMORFICZNYCH Z ROŚLIN WŁÓKNISTYCH"

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy eko-kompozytów, nowej grupy materiałów opartych o surowce odnawialne, w których jedna z faz jest pochodzenia roślinnego. Tego typu kompozyty, podobnie jak odnawialne źródła energii, w najbliższej przyszłości coraz wyraźniej decydować będą o rozwoju społeczeństw. Natura stanowi doskonały wzorzec także dla wielu rozwiązań materiałowych, a podejście pozwalające naśladować budowę i właściwości naturalnych struktur określane jest biomimetyzmem. Takie podejście prowadzące do kompozytów biomorficznych stało się podstawą przedstawionej pracy doktorskiej. Autorka postawiła sobie za cel opracowanie technologii otrzymywania biomorficznych kompozytów z udziałem skarbonizowanych włóknistych roślin o kontrolowanej mikrostrukturze. Jako nośniki stosowano karbonizaty wytrzymałej odmiany bambusa o pełnym przekroju poprzecznym oraz juki. W tym drugim przypadku, jak wynika z literatury, zastosowano po raz pierwszy ten prekursor, ale nie do końca wyjaśniono kryteria jego wyboru. Poli(alkohol) furfurylowy stanowił natomiast prekursor osnowy dla kompozytu węgiel-węgiel a naturalny chitozan osnowę dla kompozytu węgiel-polimer.

Kompozyty węgiel-węgiel otrzymane z włókien węglowych i prekursorów organicznych, najczęściej z paków lub żywic fenolowych, są coraz częściej stosowane w technice i medycynie, ale proces ich wytwarzania jest bardzo energochłonny. Klasyczny proces otrzymywania kompozytów węgiel-węgiel obejmuje etapy ciekłej impregnacji, wielokrotnego zwęglania i dosycania, a czasem nawet wysokotemperaturowej grafityzacji. Podjęcie się opracowania sposobu otrzymywania kompozytów biomorficznych zarówno węgiel-węgiel jak i węgiel-polimer metodami niskoenergetycznymi z surowców

odnawialnych należy uznać za bardzo celowe, a w niektórych założeniach oryginalne. Przedstawiona praca stanowi element „zielonej chemii” i pokazuje jedną z możliwości uniknięcia bądź ograniczenia stosowania szkodliwych substancji chemicznych (prekursory syntetyczne) oraz drogę rozwiązywania problemów związanych z utylizacją odpadów roślinnych. W swoich rozwiązaniach autorka wykorzystwała włókniste prekursory roślinne o krótkim okresie wegetacji. Zastosowanie takich prekursorów otwiera drogę do większej dostępności surowców z możliwością stałego ich odnawiania. Ważną cechą materiałów roślinnych jest możliwość stosowania ich jako nośnika polimerów lub jako wypełniacza w osnowach ceramicznych lub polimerowych. W przedstawionej pracy skoncentrowano się na wykorzystaniu prekursora roślinnego (karbonizatu) jako nośnika, gdzie jednokierunkowy system otwartych porów infiltrowany był ciekłym polimerem.

Praca ma typowy układ z podziałem na część teoretyczną i doświadczalną. W części teoretycznej scharakteryzowano materiały roślinne stosowane do otrzymywania eko-kompozytów, ich budowę i właściwości. Pokazano sposoby otrzymywania biomorficznej ceramiki oraz biomorficznych kompozytów. Szczegółową charakterystykę przeprowadzono dla nowych prekursorów roślinnych z bambusa i juki oraz polimerów jako wypełniaczy dla otrzymywania kompozytów węgiel-węgiel oraz węgiel-chitozan. Przeprowadzona analiza literaturowa w tej części pracy prowadzi jasno do sformułowania głównego celu, tj. opracowania technologii, nie precyzuje jednak jednoznacznie tezy naukowej pracy. Badania prowadzone przez autorkę mają charakter wielowątkowy, ale próba sformułowania głównej tezy naukowej i jej udowodnienie mogłoby podnieść wartość naukową pracy.

W części eksperymentalnej w pierwszym etapie autorka scharakteryzowała prekursory roślinne skupiając się na analizie składu chemicznego oraz na oznaczaniu procentowej zawartości substancji organicznych; celulozy, hemicelulozy, ligniny oraz tłuszczów. Obydwa nośniki zawierały powyżej 45% węgla i różniły się zasadniczo zawartością celulozy i ligniny. Konsekwencją tego było zróżnicowane zachowanie się tych prekursorów w procesie rozkładu termicznego. Na podstawie przeprowadzonych badań autorka oceniła kinetykę i mechanizm rozkładu termicznego prekursorów roślinnych oraz dokonała oceny podstawowych parametrów fizykochemicznych biokarbonizatów i kompozytów. Ważną obserwacją uzyskaną w badaniach składu chemicznego jest wzrost zawartości węgla od 45 do 82% już po przekroczeniu temperatury 350°C, co wyraźnie odróżnia prekursory roślinne od syntetycznych. Proces rozkładu termicznego przebiega w niższych temperaturach i towarzyszy temu znaczny wzrost porowatości.

Przeprowadzone badania, głównie analiza termiczna wykazały, że w procesie obróbki cieplnej wyróżnić można dwa etapy: rozkład termiczny prekursora w zakresie temperatur do 600°C oraz porządkowanie struktury w zakresie od 600-950°C. Ten pierwszy etap decydował głównie o zmianach w mikrostrukturze materiału, drugi miał wpływ na zmiany między innymi takich właściwości jak sprężystość czy przewodnictwo elektryczne. Dalsze badania wykazały, że juka rozkłada się w niższych temperaturach niż bambus, co związane jest z większą zawartością celulozy. Objawia się to większym skurczem prekursora podczas zwęglania oraz większą porowatością.

Badania skurczu poprzecznego i wzdłuż włókien roślinnych wskazują na anizotropową budowę karbonizatów roślinnych, co zostało również potwierdzone w badaniach ultradźwiękowych. Mimo wzrostu porowatości obserwuje się wzrost prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych. Wzrost ten autorka słusznie wiąże ze wzrostem sztywności szkieletu węglowego. Podobnie sytuacja wygląda dla przewodnictwa elektrycznego, gdzie wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej obserwuje się wzrost przewodnictwa elektrycznego karbonizatu.

Dla kompozytów biomorficznych bardzo istotne jest określenie powierzchniowej aktywności chemicznej otrzymanych biokarbonizatów. Jak wiadomo, w kompozytach włóknistych kluczową dla uzyskania korzystnych właściwości, szczególnie mechanicznych, jest dobra adhezja pomiędzy wypełniaczem jakim są włókna węglowe a żywicą lub prekursorem osnowy węglowej. Stąd za bardzo istotne uważam badania prowadzące do określenia rodzaju i stężenia grup funkcyjnych na powierzchni karbonizatów. Do tego celu autorka wykorzystwała metodę wolumetryczną oraz spektroskopię w podczerwieni. Otrzymane wyniki wskazują na różnice zarówno w charakterze tych grup (kwasowe, zasadowe) jak i ich stężenia w zależności od rodzaju prekursora. Niskotemperaturowe karbonizaty juki (YF350) nie posiadają grup kwasowych a stężenie grup o charakterze zasadowym jest znacznie większe niż dla karbonizatu bambusa (SIB350). Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się stopniowy zanik tych grup. Stąd dla prekursora SIB950 ma miejsce niski przyrost masy mimo najwyższej porowatości całkowitej. Szczegółowo opisana mikrostruktura i skład chemiczny zarówno prekursorów roślinnych jak i ich karbonizatów stanowiły dobrą podstawę do zrozumienia zjawisk zachodzących na granicy karbonizat-polimer, a w przypadku kompozytów węgiel-węgiel zjawisk zachodzących podczas rozkładu termicznego. Szczególne różnice ujawniły się w stopniu wypełnienia nośnika przez żywicę furfurylową. Lepsza adhezja juki niż bambusa do żywicy wynikała z większej zawartości grup funkcyjnych,

natomiast o właściwościach sprężystych i przewodnictwie elektrycznym decydowała większa zawartość skarbonizowanej żywicy. W przypadku kompozytów z chitozanem obserwowano znacznie większą chłonność polimeru przez karbonizat jukowy niż otrzymany z bambusa. Wiązało się to z większą porowatością karbonizatu jukowego.

W analizie czynników decydujących o budowie i właściwościach biomorficznych kompozytów autorka stosowała ten sam schemat postępowania stosując te same narzędzia badawcze. Takie podejście ułatwiło możliwość porównywania kompozytów otrzymanych z różnych prekursorów roślinnych zarówno z punktu widzenia kinetyki i mechanizmu pirolizy jak i mikrostruktury i niektórych końcowych właściwości. Szczególnego podkreślenia wymaga przeprowadzona przez autorkę wnikliwa analiza zmian mikrostruktury w poszczególnych etapach technologicznych. Stanowiło to podstawę do otrzymywania materiałów o kontrolowanych właściwościach.

Za istotne należy uznać pokazanie przez autorkę nowych możliwości zastosowań opracowanych kompozytów. Wykorzystanie ich do sond tlenometrycznych, katalizatorów i adsorbentów, wskazuje na uniwersalność opracowanych kompozytów i możliwość doboru ich mikrostruktury do spełnienia określonych funkcji. Połączenie porowatego karbonizatu węglowego o dużym rozwinięciu powierzchni otrzymanego z juki z chitozanem pozwoliło na uzyskanie prawie dwukrotnego wzrostu pojemności adsorpcyjnej jonów arsenu w porównaniu do węgla aktywnego. W przypadku sond tlenometrycznych autorka zaproponowała wykorzystanie karbonizatów głównie z bambusa o odpowiedniej koncentracji wolnych rodników zależnej od temperatury karbonizacji. Przedstawione przykłady zastosowań karbonizatów roślinnych i kompozytów potwierdzają, że autorka dobrze opanowała proces technologiczny i sterując parametrami procesu otrzymywania może dobierać budowę i właściwości do postawionych celów.

Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów używając dość swobodnie zastępczo takich pojęć jak sztywność, elastyczność, sprężystość. Na stronie 33 podane jest równanie 4 łączące prędkość fali ultradźwiękowej z modułem sprężystości, autorka nie podaje jednak, przy jakich założeniach ten wzór może być stosowany. Na rys. 39, ale także w innych miejscach, przedstawia udział wagowy, np. alkoholu furfurylowego w kompozycie większy niż 100%, co jest twierdzeniem nieprawdziwym. W pracy pojawiły się też takie określenia, że „struktura karbonizatów badana była metodami mikroskopii optycznej”, powstaje więc pytanie czy mikroskopia optyczna pozwala na badanie struktury materiału?

Na ogół jedną z wad prekursorów pochodzenia roślinnego jest duży rozrzut wielkości parametrów opisujących mikrostrukturę. Za duże osiągnięcie pracy należy uznać poprawę jednorodności tych parametrów drogą otrzymania kompozytów. Potwierdzają to rozkłady wielkości porów przedstawione na rysunkach 43a i 43b. Pełna ocena jest częściowo ograniczona ze względu na brak analiz statystycznych, które pozwoliłyby w pełni ocenić przydatność opracowanych materiałów.

Autorka wykazała, że posiada opanowany warsztat naukowy i potrafi łączyć badania prowadzące do wyjaśnienia zależności pomiędzy końcową mikrostrukturą i właściwościami kompozytu a jego podstawowymi etapami technologicznymi. Największą wartością tej pracy jest zbadanie zależności pomiędzy budową i właściwościami prekursora roślinnego, jego karbonizatu otrzymanego w kontrolowanych warunkach a budową i właściwościami finalnego produktu, tj. kompozytu. Podkreślenia wymaga fakt, że w otrzymanych kompozytach główny element budowy stanowił wysokoporowaty sztywny nośnik, który po połączeniu z polimerem stwarzał materiał o nowych, unikatowych właściwościach. Badania przeprowadzone przez autorkę pokazały także możliwość odwzorowania mikrostruktury prekursora roślinnego i ujednorodnienia jego budowy w materiale kompozytowym. Przedstawiona praca wnosi istotny wkład w rozwój niskoenergetycznych metod otrzymywania biomorficznych kompozytów opartych na surowcach odnawialnych.

W konkluzji stwierdzam, że praca Pani mgr **Justyny Majewskiej** pt: "OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KOMPOZYTÓW BIOMORFICZNYCH Z ROŚLIN WŁÓKNISTYCH" spełnia warunki określone przez ustawę o tytule i stopniach naukowych dla prac doktorskich i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej.

