

Koszalin, 31.12.2018r.

dr hab. inż. Wiesława GŁODKOWSKA, prof. PK
Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Katedra Konstrukcji Betonowych i Technologii Betonu
Politechnika Koszalińska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Sybis

„Wpływ dodatku skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrynami na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych”

dla: Rady Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

promotor: prof. dr hab. inż. Wiesław Buczkowski
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

promotor pomocniczy: dr inż. Emilia Konował
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej

Spis treści

1. Podstawa formalna recenzji
2. Celowość podjęcia tematu
3. Prawdliwość tytułu, postawionych celów naukowych i tez rozprawy
4. Ogólna charakterystyka pracy
5. Uwagi krytyczne i dyskusyjne
6. Podsumowanie

Koszalin, grudzień 2018

1. Podstawa formalna recenzji

Recenzję opracowano na zlecenie Pana Dziekana Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie Pana dra hab. inż. Eugeniusza Koda, prof. nadzw. SGGW – stosownie do uchwały Rady Wydziału z dnia 24 października 2018 roku.

2. Celowość podjęcia tematu

Współczesne budownictwo betonowe stawia przed inżynierami trudne do realizacji zadania związane ze spełnieniem wymagań stanów granicznych nośności i użyteczności w zróżnicowanych warunkach oddziaływań statycznych, dynamicznych i środowiskowych. Jednym ze sposobów polepszenia właściwości materiałów stosowanych w budownictwie jest użycie różnego rodzaju domieszek i dodatków. Rozwiązanie to ma swoje początki w starożytności, kiedy to właściwości kruchych materiałów ulepszano poprzez zastosowanie dodatków w postaci ciętej słomy czy zwierzęcej sierści. Wykorzystywano także naturalne biopolimery obecne w cukrze, oliwie, mleku czy białku jaj do modyfikacji materiałów budowlanych. Stosowanie dodatków i domieszek do kompozytów mineralnych (zapraw oraz betonów) umożliwia modyfikację cech mieszanki oraz poprawę właściwości stwardniałego kompozytu, zwłaszcza odporności na agresywne oddziaływanie środowiska. Niekiedy użycie ich staje się warunkiem koniecznym wykonywania prac budowlanych, utylizacji odpadów różnych dziedzin produkcji, czy też obniżenia kosztów produkcji takich materiałów. Stosowanie domieszek i dodatków mineralnych jest więc jednym z najważniejszych kierunków rozwoju technologii materiałów budowlanych. W ten obszar wpisuje się także niniejsza praca doktorska, dotycząca wpływu skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrynami, jako domieszki, na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych.

Obecnie istnieje wiele produktów mających na celu modyfikację właściwości mieszanek cementowych. Niektóre z nich są substancjami toksycznymi, niebiodegradowanymi lub biodegradowanymi w niewielkim stopniu. W literaturze przedmiotu można dostrzec rosnące zainteresowanie wykorzystaniem naturalnych związków organicznych do wytwarzania plastyfikatorów. Domieszki nowej generacji na ogół są produktami niebiodegradowanymi lub biodegradowanymi w niewielkim stopniu. W swoim składzie często zawierają składniki, które przypadkowo lub celowo uwalniane do środowiska mogą powodować nieporządane skutki dla ekosystemu. W celu poprawy właściwości mieszanek cementowych można zastosować produkty naturalne, niemające tak negatywnego wpływu na środowisko. Alternatywnymi domieszkami, które wpływają na polepszenie właściwości mieszanek cementowych oraz stwardniałych kompozytów cementowych, a przy tym negatywnie nie oddziałują na

środowisko naturalne jest skrobia natywna. Należy ona do grupy biopolimerów pochodzenia roślinnego, spotykanych głównie w organizmach roślinnych, gdzie są gromadzone przede wszystkim w owocach, liściach, bulwach, nasionach, czy kłączach. Ze względu na obfitość występowania, niski koszt pozyskiwania, biodegradowalność, biokompatybilność oraz podatność na modyfikację skrobia natywna stała się bardzo atrakcyjnym surowcem. Użycie jej, jako dodatku do zapraw i betonów cementowych celem poprawy ich właściwości mechaniczno-fizycznych, jest jak najbardziej zasadnym naukowo przedsięwzięciem. Należy przy tym podkreślić, że przetworzenie skrobi daje możliwość uzyskania nieograniczonej ilości pochodnych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych. W tej sytuacji zdefiniowanie, który typ skrobi natywnej powoduje najkorzystniejszy wpływ na właściwości kompozytów mineralnych jest zadaniem trudnym, a zarazem bardzo istotnym w technologii kompozytów cementowych i ich zastosowań w budownictwie. Na podkreślenie zasługuje również podjęta przez Autorkę dysertacji próba użycia, jako domieszki do zapraw cementowych nanostrukturalnego srebra stabilizowanego hydrolizatami skrobiowymi celem zwiększenia odporności kompozytu na niekorzystne działanie mikroorganizmów, a także poprawę niektórych właściwości mechanicznych oraz właściwości reologicznych mieszanek cementowych. Ponadto z danych literaturowych wynika, że wpływ dodatku nanostrukturalnego srebra stabilizowanego hydrolizatami skrobiowymi na właściwości mieszanek i utwardzonych kompozytów cementowych nie jest w zadowalającym stopniu rozpoznany.

Na tle problemów poruszanych w publikacjach naukowych dostrzec można znaczący aspekt poznawczy (wpływ dodatku skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra na właściwości i trwałość kompozytów mineralnych) i praktyczny (zastosowanie skrobi natywnej i nanosrebra, jako domieszki do budowlanych kompozytów mineralnych) podjętego tematu. Wskazuje to na jego wagę oraz aktualność i w świetle podkreślanych tu faktów – nie jest to tylko subiektywna ocena. Świadczy o tym tematyka artykułów, które w swojej rozprawie przywołuje Autorka. Dlatego też podjęty przez Autorkę temat rozprawy oceniam bardzo pozytywnie.

3. Prawidłowość tytułu, postawionych celów naukowych i tez rozprawy

Tytuł rozprawy jest adekwatny do przedmiotu i treści rozprawy. Zasługuje na pozytywną ocenę, gdyż jest aktualny i interesujący, tak z poznawczego, jak i praktycznego punktu.

Autorka sformułowała 5 celów naukowych, a mianowicie:

1. Zbadanie wpływu dodatku skrobi modyfikowanej na właściwości fizykochemiczne zaczynów i zapraw cementowych oraz betonów.
2. Określenie, który typ skrobi powoduje największy rozptyw i największy wzrost wytrzymałości zapraw cementowych oraz obniżenie granicy płynięcia zaczynów cementowych.

3. Sprawdzenie, czy modyfikacja termiczna hydrolizatów skrobiowych wpływa na parametry reologiczne zaczynów cementowych.
4. Zbadanie, czy domieszka nonocząsteczek srebra stabilizowanego hydrolizami skrobiowymi wpływa na zmianę wytrzymałości i konsystencji zapraw cementowych.
5. Wykazanie bakteriobójczości zapraw z domieszką wytworzonych koloidów srebra stabilizowanych dekstrynami.

Po przestudiowaniu rozprawy doktorskiej stwierdzam, że cele naukowe rozprawy zostały sformułowane poprawnie, są zasadne i oryginalne. Sposób realizacji postawionych zadań uważam za naukowy oraz prowadzący do pozytywnego ich osiągnięcia. Autorka konsekwentnie je realizuje, udowadniając tym samym postawione dwie tezy pracy, a mianowicie:

Teza I: *„Dodatek modyfikatorów skrobiowych do wybranych kompozytów cementowych wpływa na uplastycznienie mieszanki cementowej oraz wzrost wytrzymałości stwardniałego kompozytu.”*

Teza II: *„Zastosowanie nanostrukturalnego srebra stabilizowanego hydrolizami skrobiowymi, jako dodatek do zapraw cementowych, pozwala na uzyskanie materiałów o zwiększonej odporności na niekorzystne działanie mikroorganizmów”.*

Po przeanalizowaniu tezy drugiej stwierdzam, że brakuje w niej efektów celu 4, a mianowicie: cyt.: „ ..., że domieszka nanostrukturalnego srebra stabilizowanego hydrolizami skrobiowymi wpływa na zmianę wytrzymałości i konsystencji zapraw cementowych”. Obecny zapis tezy drugiej nie umniejsza jednak wartości pracy. Nie mogę natomiast zgodzić się ze stwierdzeniem, które pojawia się w obu tezach, iż użyta procentowa zawartość nanosrebra, czy modyfikatorów skrobiowych w ilości < 5% (tak wynika z programu badań) w stosunku do masy cementu, jest dodatkiem, według mnie, zgodnie z PN-EN 206-1, jest to domieszka. Takie pomylenie pojęć w pracy występuje w paru miejscach. Proszę Autorkę o zdefiniowanie pojęcia - domieszka i dodatek, a także o ustosunkowanie się do ich znaczenia w treści rozprawy. Kontynuując swoją myśl uważam, że i taka zmiana powinna nastąpić w temacie rozprawy, a mianowicie propouję: *„Wpływ domieszek skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrynami na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych”* lub *„Wpływ skrobi modyfikowanych oraz srebra stabilizowanego dekstrynami, jako domieszek, na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych”*.

4. Ogólna charakterystyka pracy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Marty Sybis pt.: *„Wpływ dodatku skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrynami na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych”*. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Wiesława Buczkowski, a promotorem pomocniczym dr inż. Emilia Konował.

Przedmiotowa rozprawa jest opracowaniem o charakterze doświadczalnym, składającym się z 9 rozdziałów. Wraz z wykazem literatury liczy 217 stron, w tym 47 tabel i 114 rysunków oraz załączniki zawierające szczegółowe wyniki badań i ich analizę statystyczną, liczące 19 strony. Wykaz literatury obejmuje 266 pozycji, w tym 16 pozycji norm i 11 pozycji stron internetowych.

Rozprawa doktorska składa się z dwóch części: studialnej będącej przeglądem stanu wiedzy w zakresie przedmiotu pracy oraz części doświadczalnej zawierającej plan badań, metodykę badań, charakterystykę użytych materiałów oraz wyniki badań i ich analizę. Zakończona jest podsumowaniem i wnioskami, będącymi potwierdzeniem osiągnięcia celów rozprawy. Pracę poprzedzono streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz wykazem najważniejszych symboli i skrótów przyjętych w dysertacji. Kolejno jest wstęp będący wprowadzeniem do treści pracy doktorskiej. Następnie sformułowano problem naukowy przedstawiając cele i tezy rozprawy.

Rozdział 1 poświęcono dodatkom i domieszkom do betonu. Przedstawiono rys historyczny stosowania domieszek, dokonano ogólnego podziału domieszek do zaczynów, zapraw i betonów cementowych, omówiono mechanizmy działania plastyfikatorów, scharakteryzowano plastyfikatory naturalne wytworzone na bazie skrobi. Na podstawie studiów literaturowych przedstawiono dotychczasowe osiągnięcia w zakresie stosowania skrobi, jako domieszki do betonu i jej wpływu na właściwości materiału.

W rozdziale 2 omówiono podstawowe pojęcia i parametry reologiczne, podano klasyfikację reologiczną cieczy oraz omówiono podstawowe modele reologiczne. Kolejno opisano wpływ plastyfikatorów i superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych.

Rozdział 3 dotyczy zagadnień związanych z nanotechnologią w budownictwie, nauką która określa technologie produkcji i budowę przedmiotów na poziomie atomu. Szeroko, na potrzeby niniejszej pracy, scharakteryzowano mikrobójcze właściwości nanostrukturalnego srebra omawiając zagadnienia biokorozji, toksyczności bakterii i grzybów oraz metody wytwarzania nanostrukturalnego srebra.

Rozdział 4 zawiera omówienie programu badań własnych służących rozwiązaniu problemu naukowego postawionego w rozprawie.

Rozdział 5 zawiera charakterystykę techniczną użytych w badaniach materiałów, takich jak: cement, popiół lotny, mączka wapienna, kruszywo i domieszki pochodnych skrobiowych.

W kolejnym rozdziale (rozdział 6) podano sposób wykonania i pielęgnacji elementów próbnych.

Rozdziale 7 to metodyka badań wybranych właściwości, kolejno: zapraw cementowych, zaczynów cementowych i mieszanek betonowych będących przedmiotem pracy. Omówiono także badania właściwości fizykochemicznych koloidów srebra oraz ich właściwości bakteriobójczych. Przedstawiono stanowisko badawcze do analizy wpływu dodatków skrobiowych i nanocząsteczek srebra na korozję żelbetu.

W rozdziale 8 zamieszczono uzyskane wyniki badań i dokonano ich analizy.

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych w rozdziale 9 sformułowano 11 wniosków szczegółowych będących potwierdzeniem przyjętych tez pracy.

Z uwagi na obszerność problematyki podjętej przez Autorkę rozprawa ta nie obejmuje wszystkich kwestii. Autorka dostrzegając te niedostatki podaje dalsze kierunki badań.

Podsumowując rozdział Recenzji, dotyczący ogólnej charakterystyki pracy, stwierdzam, że rozprawa napisana jest w sposób jasny, językiem rzeczowym i zrozumiałym. Całość pracy kończy się wnioskami będącymi potwierdzeniem zrealizowanego celu naukowego. Przeprowadzone badania eksperymentalne i analiza wyników badań własnych są o cechach poznawczych i przydatnych do zastosowania. Przyjęty układ pracy jest właściwy, typowy dla prac o charakterze badawczym. Cytowana literatura jest obszerna, zarówno ta dawniejsza, jak i współczesna.

5. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Uwagi przedstawione poniżej nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Są one o charakterze dyskusyjnym, ale też i porządkowym.

1. Str. 169. Cyt.: „*Przedmiotem niniejszej rozprawy było określenie wpływu dodatku skrobi modyfikowanych na właściwości fizykochemiczne (w tym parametry reologiczne) zaczynów, zapraw cementowych oraz betonów, jak również zbadanie, czy domieszki nanocząsteczek srebra stabilizowanych hydrolizami skrobiowymi wpływają na zmianę wytrzymałości i konsystencji zapraw cementowych*”. To są zadania naukowe, które przed sobą postawiła Autorka. Przedmiotem pracy są kompozyty cementowe z takimi domieszkami.
2. Rozdz. 4. Program badań (str. 72): Badania wytrzymałościowe zapraw i betonów cementowych polegały na określeniu wytrzymałości na ściskanie dla różnej procentowej zawartości skrobi modyfikowanej i nanosrebra. W przypadku betonu Autorka określiła rodzaj próbki, na której zbadano wytrzymałość na ściskanie. Natomiast w odniesieniu do zapraw stosowna informacja pojawia się dopiero na str. 95 cyt.: „... *badanie jest przeprowadzone na połówce beleczek 40x40x160 mm*”. Skoro tak, to dlaczego Autorka nie zaplanowała badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, która jest pierwszą z określanych cech na takich próbkach. Dopiero pozyskane w wyniku tego badania połówki beleczek służą do oceny wytrzymałości na ściskanie. Proszę o komentarz.
3. Czym kierowała się Autorka przyjmując w badaniach zamrażania i odmrażania 25 i 50 cykli dla kompozytu o jednym stosunku w/c i jednej procentowej zawartości domieszki (str. 73).

4. Brak objaśnień skrótów przyjętych w tabl. 4.1 i tabl. 4.3, kolumna 4, str. 73. Pojawiają się w nich oznaczenia domieszek: „d3”, „d5”, „flux”, które nie zostały wyjaśnione ani w spisie symboli i skrótów zamieszczonym na początku pracy, ani w punkcie, do którego przypisane są niniejsze tabele. Wyjaśnienie oznaczeń „d3”, „d5”, pojawia się dopiero w pkt. 5.5 rozprawy, na str. 86. Nadal jednak tajemnicą pozostaje oznaczenie „flux”.
5. Rozdz. 6.4. Korozja betonu zbrojonego (str. 94): Czy użyta forma sześcienna o boku 25 mm do wykonania próbki z betonu o uziarnieniu do 16 mm, z wbetonowanym prętem średnicy 6 mm, przy zachowaniu grubości otulenia pręta równej 10 mm, nie jest zbyt mała ?

Tytuł rozdz. 6.4. nie jest w pełni adekwatny do jego treści i przyjętego celu naukowego. Przecież Autorka podjęła próbę oceny wpływu zawartości domieszek skrobiowych i nanosrebra na odporność stali zbrojeniowej na korozję, a nie ich wpływu na korozję betonu i korozję stali.

6. Rys. 8.3, str. 111. Na rysunku przedstawiono zmianę upłynnienia mieszanki cementowej w okresie 120 min, z odstępami co 30 min. Czy dla mieszanki o zawartości dekstryny w ilości 0,3% wynik uzyskany po 30 min nie był pomiarem przypadkowym, gdyż tylko w tym przypadku wystąpił początkowo niewielki, kolejno gwałtowny spadek wartości mierzony. Odczuwam brak interpretacji wyników prezentowanych na rys. 8.3, to znaczy próby wyjaśnienia takiego właśnie przebiegu zjawiska, zwłaszcza w aspekcie eliminacji wyników przypadkowych.

7. Na rys. 8.18 pokazano zależność granicy płynięcia zaczynów z dekstryna d3 w zależności od sposobu suszenia domieszki tylko dla jednego stosunku $w/c=0,5$ a nie jak podaje Autorka w analizie wyników badań dla dwóch stosunków w/c (str. 117).

8. Autorka w rozdziale 8.1.2.2 porównuje wyniki badań zależności lepkości i naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla zaczynów o różnym stosunku w/c . Uważam, że dla lepszej percepcji prezentowanych wyników badań należałoby na porównywanych wykresach przyjąć taką samą skalę osi rzędnych.

9. Na rys. 8.26 nie przedstawiono wyników badań zmian wytrzymałości na ściskanie betonu o $w/c=0,40$ w zależności od procentowej zawartości dekstryny d2, mimo ujęcia w programie badań (por. tabl. 4.2). Uwaga ta dotyczy także rys. 8.28. Natomiast na kolejnych rys. 8.29 oraz 8.30 pominięto, zaplanowane w programie badań, wyniki badań betonu o stosunku $w/c=0,40$. Proszę o wyjaśnienie.

10. Str. 136. Zapewne Autorka miała na myśli użycie sformułowania: „Opóźnienie procesu wiązania”, a nie jak ujęła w rozprawie cyt.: „Opóźnienie wiązania”.

11. Moje sugestie odnośnie tytułu rozprawy podałam w pkt. 3 Recenzji.

6. Podsumowanie

Autorka zaplanowała bardzo obszerny program badań stawiając przed sobą do realizacji 4 ambitne cele naukowe. Konsekwentnie je realizuje, udowadniając tym same postawione dwie tezy. Przeprowadziła bardzo szeroką analizę wpływu domieszek skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrydami na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych i wykazała, że domieszka modyfikatorów skrobiowych do wybranych kompozytów cementowych wpływa na uplastycznienie mieszanki cementowej oraz wzrost wytrzymałości stwardniałego kompozytu. Udowodniła także, że zastosowanie nanostrukturalnego srebra stabilizowanego hydrolyzami skrobiowymi, jako domieszki do zapraw cementowych, pozwala na uzyskanie materiałów o zwiększonej odporności na niekorzystne działanie mikroorganizmów oraz wpływa na zmianę wytrzymałości i konsystencji zapraw cementowych.

Są to główne osiągnięcia naukowe Autorki.

Uwzględniając liczne zalety skrobi natywnej oraz nanosrebra, jako domieszek kompozytów cementowych oraz rezultaty przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej mam nadzieję, że spowodują one większy wzrost zainteresowania tymi materiałami w technologii betonu. Ponadto w mojej opinii rozprawa wnosi w przedmiotowym temacie znaczny wkład w rozwój wiedzy w dyscyplinie *budownictwo*, mając znaczenie naukowe i praktyczne.

Po zapoznaniu się z pracą doktorską Pani mgr inż. Marty Sybis pod tytułem „*Wpływ dodatku skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrydami na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych*” stwierdzam, że opiniowana rozprawa spełnia wymagania Ustawy o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r., z późniejszymi zmianami, i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

