

Prof. dr hab. inż. Jerzy Hoła, prof. zw. PWr
Politechnika Wrocławska
Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
E-mail: jerzy.hola@pwr.edu.pl

Wrocław, 11 grudnia 2018 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Marty Sybis

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

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi: Uchwała Rady Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie z dnia 24 października 2018 roku oraz pismo Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska SGGW w Warszawie z dnia 05 listopada 2018 roku, znak WBilŚ – 484/2018 podpisane przez Dziekana Wydziału Pana dra hab. inż. Eugeniusza Koda, prof. nadzwyczajnego SGGW.

2. Przedmiot i zawartość rozprawy

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. Wiesław Buczkowski, a promotorem pomocniczym dr inż. Emilia Konował. Rozprawa ta, mająca charakter badawczy i licząca w zasadniczej części 186, a wraz z załącznikami 216 stron, składa się z 9 rozdziałów i zawiera sumarycznie 114 rysunków oraz 44 tabele. Literatura liczy 239 pozycji (w tym 1 pozycja współautorska doktorantki), 16 pozycji norm i 11 pozycji stron internetowych.

Rozprawę rozpoczyna wstęp poprzedzony wykazem najważniejszych symboli i skrótów.

W następnej kolejności przedstawiono cele i tezy rozprawy.

Rozdział 1 nazwano domieszki i dodatki do betonu. Zamieszczono w nim podział domieszek, przedstawiono podstawowe mechanizmy działania plastyfikatorów, scharakteryzowano plastyfikatory naturalne wytworzone na bazie skrobi.

Rozdział 2 dotyczy reologicznych właściwości kompozytów cementowych i zamieszczono w nim podstawowe pojęcia i parametry reologiczne oraz klasyfikacje reologiczne cieczy, omówiono podstawowe modele obliczeniowe oraz wpływ plastyfikatorów i superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych.

Rozdział 3 nazwany nanotechnologia w budownictwie wprowadza w nanotechnologię w ogóle i w nanomateriały, naświetla problem biokorozji materiałów budowlanych i mikrobójcze własności nanocząstek srebra.

Rozdział 4 rozpoczyna część badawczą pracy i podano w nim zakres badań.

W rozdziale 5 podano i scharakteryzowano materiały użyte w badaniach.

W rozdziale 6 zamieszczono informacje odnośnie do wykonania i pielęgnacji elementów próbnych, a w rozdziale 7 podano metodykę badań.

W rozdziale 8, najobszerniejszym bo liczącym 61 stron, zamieszczone zostały wyniki badań i ich analiza.

Rozdział 9 zawiera podsumowanie i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań i analiz, poszerzone o plany (kierunki) dalszych badań.

Po rozdziale 9 zamieszczona została literatura licząca 239 pozycji, uzupełniona o 27 pozycji norm, patentów i stron internetowych.

Rozprawę kończą załączniki A i B: A – zawierający analizę statystyczną uzyskanych wyników badań i B – zawierający analizę statystyczną wytrzymałości na ściskanie.

Po zapoznaniu się z rozprawą stwierdzam, że jej treść jest zgodna z tytułem, a przyjęty układ i sposób uporządkowania treści jest logiczny i czytelny, typowy dla prac o charakterze badawczym. Rozprawa napisana jest poprawną polszczyzną, została zilustrowana dużą liczbą rysunków i tabel, a jej strona graficzna nie budzi większych zastrzeżeń. Dobór pozycji bibliograficznych jest trafny i w pełni wystarczający, 73% pozycji (174 z 239) pochodzi z obecnego wielu.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

3.1. Ocena doboru tematu i postawionych celów

Przystępując do oceny doboru tematu rozprawy i postawionych celów warto zauważyć, że szeroko rozumiany rozwój technologii tworzyw cementowych zawsze zmierzał i nadal zmierza w kierunku uzyskania materiałów o coraz lepszych właściwościach konstrukcyjnych i eksploatacyjnych. Rozwój ten jest wielotorowy, ukierunkowany m.in. na poprawę właściwości fizykochemicznych spoiw cementowych, na poprawę właściwości reologicznych mieszanek cementowych i właściwości fizykochemicznych i mechanicznych stwardniałych kompozytów cementowych poprzez modyfikowanie ich składu różnego rodzaju dodatkami i domieszkami. Szczególne znaczenie mają w tej kwestii domieszki chemiczne, które w przemysłowej produkcji tworzyw cementowych, liczonej obecnie w świecie w miliardach ton, stosowane są powszechnie. Jeżeli weźmie się pod uwagę to, że przemysł chemiczny przyczynia się w znacznym stopniu do emisji dwutlenku węgla i gazów cieplarnianych, a ponadto domieszki chemiczne w zdecydowanej większości są nie biodegradowalne w ogóle lub w znacznej części na co doktorantka zwraca uwagę we wstępie rozprawy, albo przyczyniają się do korozji stali w betonie, to niewątpliwie poszukiwania na drodze badawczej alternatywnych rozwiązań zapewniających żądane cechy zarówno mieszanki jak i stwardniałego kompozytu cementowego przy równocześnie przyjaznym (znikomo negatywnym) oddziaływaniu na środowisko naturalne i braku negatywnego oddziaływania na stal zbrojeniową uznaje się ze wszech miar za zasadne. Nadzieje w tym względzie wiąże się z wykorzystaniem do produkcji domieszek szeroko dostępnego surowca (biopolimeru) pochodzenia naturalnego, mianowicie skrobi natywnej. Skrobia ta jest podatna na modyfikacje w wyniku których można uzyskać wiele jej pochodnych, o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych, mogących równie skutecznie jak domieszki chemiczne wpływać na właściwości samych mieszanek cementowych i stwardniałych kompozytów cementowych. Ponadto z doniesień literatury światowej wynika, że połączenie pochodnych skrobi z niektórymi

nanocząsteczkami, np. srebra, może korzystnie wpływać nie tylko na cechy reologiczne mieszanek cementowych ale i na cechy mechaniczne stwardniałych kompozytów cementowych. W tym obszarze tematycznym, pomimo prowadzenia badań w wielu ośrodkach naukowych, istnieją na chwilę obecną luki w literaturze z uwagi na wybiórczość i brak szczegółowych badań.

Dlatego należy wyraźnie powiedzieć, że temat recenzowanej rozprawy doktorskiej jest aktualny i wpisujący się idealnie w sygnalizowany wyżej obszar tematyczny. Za jak najbardziej zasadne uznaje się podjęcie przez Autorkę rozprawy rozwiązania na drodze badawczej oryginalnego, ambitnego zadania naukowego sprecyzowanego w formie pięciu celów na stronie 19 rozprawy, obejmujących: zbadanie czy i jak skrobia modyfikowana (jej pochodne) wpływa na wybrane właściwości reologiczne wybranych mieszanek cementowych, fizykochemiczne i mechaniczne wybranych zaczynów, zapraw oraz betonu, jakie znaczenie ma tutaj dany typ i sposób modyfikacji, czy i jak nanocząstki srebra stabilizowane pochodnymi skrobiowymi wpływają na cechy reologiczne wybranych mieszanek zapraw cementowych i wybrane właściwości mechaniczne stwardniałych zapraw, a także czy i jak te nanocząstki wpływają na właściwości bakteriobójcze zaczynów cementowych oraz na pasywację stali zbrojeniowej w betonie.

Podsumowując ten fragment recenzji uważam, że podjęty przez Autorkę rozprawy temat zasługuje na zdecydowanie pozytywną ocenę bo jest aktualny i interesujący tak z poznawczego jak i z aplikacyjnego punktu. Podobnie rzecz ma się ze sformułowanymi w rozprawie celami, które są zasadne i oryginalne.

3.2. Tezy pracy

W rozprawie sformułowano dwie tezy. Są one umieszczone na stronie 19. Zdaniem recenzenta tezy w rozprawach doktorskich nie muszą być formułowane, za w zupełności wystarczające uznaje się sformułowanie celów. Ponieważ tezy zostały sformułowane to wypada je ocenić. I tak, nie wnoszę uwag do tezy pierwszej. Została ona sformułowana prawidłowo, a zrealizowany zakres badań doświadczalnych i przeprowadzone analizy i rozważania potwierdzają jej prawdziwość. Przeprowadzone badania doświadczalne i analiza uzyskanych

rezultatów potwierdzają również prawdziwość tezy drugiej, do której jednak z recenzenckiego obowiązku zgłaszam uwagę. Teza ta moim zdaniem została sformułowana zbyt wąsko w stosunku do znacznie szerszego zakresu zrealizowanych badań i uzyskanych rezultatów, tzn. pominięto w niej wykazany na podstawie badań korzystny wpływ nanostrukturalnego srebra na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej i brak negatywnego wpływu nanocząstek srebra na pasywację stali zbrojeniowej. Proszę aby doktorantka uwzględniając powyższą uwagę podjęła próbę skorygowania obecnej treści tezy drugiej i podczas obrony publicznej przedstawiła ją w odpowiedzi na uwagi recenzenta.

Podsumowując ten fragment recenzji stwierdzam, że odpowiedzi potwierdzające prawdziwość postawionych tez zawarte są we wnioskach zamieszczonych w rozdziale 9 rozprawy na stronach 169 – 171.

3.3. Ocena wartości naukowej rozprawy

Ocenę wartości naukowej rozprawy rozpoczynam od stwierdzenia, że zrealizowane własne badania eksperymentalne zostały zaplanowane właściwie z punktu założonych celów i sformułowanych tez. Metodyka zrealizowanych badań nie budzi większych zastrzeżeń. Badania zostały opisane i należycie udokumentowane. Uzyskane zostały wartościowe rezultaty, które Autorka przedstawiła w sposób jasny i czytelny w formie graficznej w postaci bardzo licznych wykresów. W mojej opinii przeprowadzona została poprawna interpretacja i krytyczna analiza uzyskanych rezultatów i na tej podstawie wyciągnięte zostały właściwe wnioski.

Po analizie rozprawy uważam, że głównymi osiągnięciami naukowymi Autorki są wymienione niżej następujące dokonania.

- Opracowanie oryginalnego programu badań doświadczalnych i konsekwentne jego zrealizowanie.
- Wykazanie na drodze badawczej które pochodne modyfikowanej skrobi powodują znaczne zmniejszenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej zaczynu cementowego oraz zwiększenie średnicy rozptywu zaprawy

cementowej i mieszanki betonowej, z ilościowym ustaleniem tych wpływów.

- Wykazanie na drodze badawczej, w ujęciu ilościowym jaki wpływ na parametry reologiczne zaczynu cementowego ma sposób suszenia skrobi.
- Ilościowe wykazanie na drodze badawczej, że cały szereg pochodnych skrobi modyfikowanej powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej, oraz które pochodne tej skrobi powodują wzrost wytrzymałości na ściskanie i mrozoodporności betonu.
- Wykazanie na drodze badawczej, że modyfikacja zaprawy cementowej nanostrukturalnym srebrem stabilizowanym pochodnymi skrobi powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie i zwiększenie odporności na niekorzystne działanie niektórych mikroorganizmów.
- Wykazanie na drodze badawczej, że pochodne modyfikowanej skrobi w połączeniu z nanostrukturalnym srebrem nie mają negatywnego wpływu na pasywację stali zbrojeniowej w betonie.

4. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Podczas czytania rozprawy nasunęły mi się, w kolejności, pewne uwagi krytyczne i dyskusyjne oraz pytania do doktorantki. I tak:

- a) Strony 19 i 20 są w rozprawie podwójne, przedzielone pustą stroną bez numeru.
- b) W całej rozprawie występuje niekonsekwencja w kwalifikacji skrobi i jej pochodnych oraz nanocząstek srebra, naprzemiennie raz do dodatków, a raz do domieszek. Poniżej podaję kilka przykładów:
 - s. 1, Wpływ dodatku skrobi modyfikowanych...,
 - s. 17, 9wd, ...Warto więc znaleźć alternatywne domieszki... Przykładem takiej substancji jest skrobia.
 - s. 19, 2wg, Zbadanie wpływu dodatku skrobi modyfikowanych...
 - s. 19, 9wg, ...czy domieszka nanocząstek srebra stabilizowana hydrolitami skrobiowymi...,
 - s. 19, 2wd, ...nanostrukturalnego srebra stabilizowanego hydralizatami skrobiowymi, jako dodatek do zapraw cementowych...,

s. 108, 6wg, ...z udziałem domieszek skrobiowych...,
 s. 169, 1wg, ...dodatku skrobi modyfikowanych...,
 s. 169, 15wg, ...próbek z domieszkami skrobiowymi...,
 s. 171, 11wg, dodatek modyfikatorów skrobiowych...,
 itd.

W świetle powyższego proszę o podanie, w nawiązaniu do literatury przedmiotu co rozumie się przez domieszkę, a co przez dodatek i w świetle tego czym jest skrobia i jej pochodne oraz czym są nanocząstki srebra stabilizowane pochodnymi skrobi.

- c) Ad. s. 20, Część teoretyczną lepiej było nazwać: Rozpoznanie literaturowe.
- d) Rozdział 1.2 powinien brzmieć: Mechanizmy działania plastyfikatorów.
- e) Ad. s. 50, w 3wd jest pomyłka w powołaniu się na nr rysunku.
- f) W rozdziale 3 ponad dwustronicowy tekst poprzedzający rozdział 3.1. warto było jakoś „nazwać”, np. wprowadzenie do nanotechnologii.
- g) W rozdziale 5 scharakteryzowano materiały użyte w badaniach, ale nie podano jaką wodę użyto jako wodę zarobową.
- h) W rozdziale 6, w tabeli 6.1 warto było podać składy zapraw cementowych w przeliczeniu na 1 m³, analogicznie jak zrobiono to w tabeli 6.6 dla betonu.
- i) S. 94, 1 wg, czy na pewno wykonano kostki sześciennie o boku 25 mm?
- j) Na rysunkach 8.1, 8.4 i kolejnych warto było zaznaczyć poziomą linią przerywaną poziom referencyjny.
- k) W rozdziale 8.2.1, podano wyniki badania wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych. Czy badano również dla tych zapraw wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu?
- l) S. 136, poprawne sformułowanie brzmi: opóźnienie początku wiązania.
- m) W nazwie podrozdziału 8.3.7 jest pewna niekonsekwencja w stosunku do tego co badano, lepiej było napisać, ... na korozję stali zbrojeniowej.
- n) W pierwszym akapicie podsumowania (s. 169) pominięto to, co zapisano w celach 2 i 3 na s. 19.
- o) W tabeli A.2 w załączniku, nie podano jednostek.

5. Wnioski końcowe

Opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Marty Sybis stanowi udane rozwiązanie postawionego zadania naukowego, mianowicie poznania na drodze badawczej wpływu skrobi naturalnej modyfikowanej oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego pochodnymi skrobi na wybrane właściwości fizykochemiczne i mechaniczne kompozytów cementowych.

Sformułowane w rozprawie cele są zasadne i oryginalne i zostały moim zdaniem osiągnięte. Udowodnione zostały także postawione w rozprawie oryginalne tezy.

Autorka rozprawy wykazała się wystarczającą znajomością aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętym tematem, umiejętnością planowania i prowadzenia badań doświadczalnych. Zrealizowała moim zdaniem obszerny zakres badań, otrzymała oryginalne i wartościowe rezultaty, przeanalizowała je i krytycznie oceniła oraz sformułowała poprawne wnioski. Wskazała także kierunki dalszych badań naukowych. Świadczy to o Jej dobrym przygotowaniu i predyspozycjach do samodzielnego prowadzenia prac naukowo – badawczych.

Uwagi krytyczne zawarte w punkcie 4 recenzji nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Mają one charakter dyskusyjny, ale też i porządkowy i powinny pomóc Autorce podczas przygotowywania artykułów do czasopism naukowych.

W mojej opinii rozprawa wnosi w przedmiotowym temacie istotny twórczy wkład w rozwój wiedzy w dyscyplinie uprawianej przez Autorkę, mając znaczenie naukowe i również aplikacyjne.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, iż recenzowana rozprawa spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie o tytule i stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim,..., (Dz. U. z 2016 roku poz. 1586) i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

