

Dr hab. inż. Paweł Mieczkowski, prof. ZUT
Katedra Dróg i Mostów
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Tel. (91) 449 40 36
e-mail: pawel.mieczkowski@zut.edu.pl

Szczecin, 29 listopad 2022 r.

OPINIA

na temat rozprawy doktorskiej mgr inż. Marii Ratajczak
pt. „Oznaczenie zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych przy wykorzystaniu
chemicznych metod instrumentalnych”

wykonanej pod kierunkiem:

dra hab. inż. Krzysztofa Zielińskiego, prof. Politechniki Poznańskiej – promotora
oraz **dra inż. Michała Babiaka** – promotora pomocniczego

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą formalną do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa i Transport Politechniki Poznańskiej prof. dr hab. inż. Jacka Pielecha z dnia 30.09.2021 r. (RD/d/09/2/2021), realizującego uchwałę Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa i Transport Politechniki Poznańskiej z dnia 21.09.2021 r.

2. Ocena rozprawy

2.1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter pracy badawczo-analitycznej. Została przedstawiona na 143 stronach formatu A4 (w wersji papierowej i elektronicznej). Składa się ze spisu treści, streszczenia w j. polskim i angielskim, wykazu skrótów, wstępu, celu i zakresu pracy, pięciu rozdziałów głównych, podsumowania, bibliografii, wykazu norm oraz spisu rysunków, tabel i wykresów. Spis literatury obejmuje 153 pozycje zwarte (monografie, artykuły, dokumenty techniczne), 12 pozycje odnosi się do norm przedmiotowych (europejskich, amerykańskich, australijskich i francuskiej) i 3 pozycje to odwołania do witryn internetowych. W tekście głównym rozprawy znalazło się 31 rysunków, 52 tabele i 29 wykresów. Do pracy dołączono część załącznikową liczącą 181 stron.

Opiniowana rozprawa dotyczy weryfikacji metod badawczych służących do analizy ilościowej asfaltów modyfikowanych kopolimerem SBS przy wykorzystaniu spektroskopii w zakresie średniej

podczerwieni IR oraz chromatografii cienkowarstwowej i opracowanie metody autorskiej, która uwzględni nowej generacji kopolimery SBS i skuteczniej pozwoli szacować ich udział w lepiszczach, ale również mogłaby być wykorzystana do oceny wybranych właściwości użytkowych polimeroasfaltów. Zdaniem autorki jest to konieczne działanie i podyktowane zróżnicowaną budową (a tym samym i obrazem widmowym) współcześnie stosowanych polimerów typu SBS, rozbudowanych o grupy winylowe.

Doktorantka w oparciu o przegląd literatury przygotowała program badań laboratoryjnych asfaltów przed i po ich modyfikacji polimerem SBS, polimeroasfaltów wytwarzanych w skali przemysłowej oraz lepiszczy odzyskanych z wyrobów hydroizolacyjnych. Sposób jego realizacji, wyniki z uzyskanych oznaczeń, ich analiza oraz wnioski zostały przedstawione w poszczególnych rozdziałach pracy.

Mogę stwierdzić, że tytuł rozprawy, podjęta tematyka badawcza jest aktualna i może znaleźć zastosowanie praktyczne, zatem jej wybór i przedstawienie w rozprawie doktorskiej uznaję za merytorycznie uzasadnione.

Rozdział 1 – Wstęp

W sposób skrótowy przedstawiono informacje na temat korzyści płynących z modyfikacji asfaltów, których właściwości są pochodną składu chemicznego i budowy strukturalnej, te zaś ze względu na swoją złożoność są nadal nie do końca poznane. W oznaczeniu składu grupowego lepiszcza przydatna jest chromatografia cienkowarstwowa, natomiast najbardziej efektywną metodą badawczą w analizie ilościowej asfaltów modyfikowanych SBS-em jest spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni, przy czym coraz szersza gama stosowanych modyfikatorów wymusza weryfikację istniejących metod badawczych.

Rozdział 2 – Cel i zakres pracy

Celem rozprawy było opracowanie nowej, uniwersalnej metody badawczej pozwalającej na przeprowadzenie analizy ilościowej asfaltów modyfikowanych różnymi rodzajami kopolimeru SBS przy wykorzystaniu chemicznych metod instrumentalnych – spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni oraz chromatografii cienkowarstwowej. Autorka, w oparciu o studium literaturowe oraz badania laboratoryjne, sformułowała pięć hipotez odnoszących się do metod identyfikacji ilościowej polimeru w asfaltach, ich stabilności podczas magazynowania oraz właściwości lepiszcza w trakcie całego cyklu życia materiału.

W dalszej części rozdziału przedstawiono w sposób skrótowy treść rozprawy, którą podzielono na trzy części: pierwsza dotyczy analizy aktualnego stanu wiedzy (rozd. 3 i 4), druga to część eksperymentalna (rozd. 5 i 6), natomiast trzecią stanowi podsumowanie (rozd. 7).

Rozdział 3 – Asfalty modyfikowane

Rozdział zawarto na 13 stronach maszynopisu i składa się on 3 podrozdziałów. W pierwszym przedstawiono rodzaje modyfikatorów asfaltów, ich wady i zalety oraz możliwości zastosowania. Drugi podrozdział poświęcono asfaltom modyfikowanym SBS-em. Zwrócono uwagę, że skuteczna modyfikacja wymaga kompatybilności modyfikatora i asfaltu, co jest szczególnie ważne przy tak dużej ofercie dostępnych na rynku polimerów typu SBS. Opisano w tej części procesy zachodzące podczas modyfikacji lepiszczy polimerami i wpływ tych procesów na strukturę nowego materiału – asfaltu modyfikowanego. W trzecim przeanalizowano rynek materiałów asfaltowych w zakresie produkcji asfaltów, mieszanek mineralno-asfaltowych oraz pap z udziałem lepiszczy modyfikowanych polimerami.

Rozdział 4 – Metody instrumentalne w ocenie właściwości oraz diagnostyce lepiszczu asfaltowych

Rozdział zawarto na 24 stronach maszynopisu, składa się z dwóch podrozdziałów głównych i jest kontynuacją przeglądu literatury w zakresie tematyki pracy. Pierwszy dotyczy możliwości analizy jakościowej i ilościowej asfaltów modyfikowanych przy wykorzystaniu spektrometrii IR w zakresie średniej podczerwieni przy wykorzystaniu spektrometru FTIR za pomocą techniki transmisyjnej i ATR. W drugim przedstawiono informacje na temat możliwości oznaczenia składu grupowego przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej.

Rozdział 5 – Metodyka badań

Rozdział zawarto na 21 stronach maszynopisu i składa się z pięciu podrozdziałów głównych.

W pierwszym przedstawiono plan badawczy, natomiast w drugim omówiono sposób przygotowania próbek laboratoryjnych i pozyskania próbek przemysłowych.

Badania podzielono na dwa etapy. W pierwszym badaniom poddano samodzielnie przygotowane próbki laboratoryjne na bazie dwóch asfaltów drogowych, modyfikowanych czterema rodzajami polimeru SBS. Oznaczenie zawartości SBS-u przeprowadzono w oparciu o procedury stosowane w Australii i USA z wykorzystaniem spektrometru FTIR. W drugim etapie oznaczono stabilność magazynowania próbek laboratoryjnych na podstawie testu tubowego i analizy widmowej (autorskie podejście), a także w oparciu o autorską metodę wykorzystującą FTIR (zweryfikowaną badaniami z części pierwszej) oznaczono zawartość polimeru w próbkach przemysłowych. Ponadto oznaczono skład grupowy za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC/FID (test SARA) i na podstawie uzyskanych wyników podjęto próbę oszacowania zawartości SBS-u w asfaltach.

Bazę próbek laboratoryjnych stanowiły asfalty drogowe z rafinerii PKN Orlen (oznaczone jako 160/220 i 50/70), które modyfikowano kopolimerami SBS (Karton D1101A, D1184A, D1192E, D0243E) w ilości od 2% do 10% (ze skokiem co 2%). W sumie było to 40 próbek. W tej części zamieszczono również wyniki z podstawowych badań asfaltów bazowych (temperatura mięknięcia wg PiK, penetracja, temperatura łamliwości wg Fraassa), ich składy grupowe i wartości wskaźnika koloidalnego oraz parametry użytych polimerów.

Próbki przemysłowe stanowiły asfalty modyfikowane polimerem używane do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych (trzy asfalty typu PmB, dwa asfalty typu HiMA) oraz trzy lepiscza odzyskane z wyrobów wodochronnych (jeden z papy podkładowej, dwa z papy wierzchniego krycia). W przypadku lepisczy przeznaczonych do MMA badania wykonywano na próbkach bazowych, poddanych starzeniu krótkotrwałemu RTFOT oraz odzyskanych z mieszanki mineralno-asfaltowej.

Kolejne trzy rozdziały poświęcono omówieniu metod badawczych oraz analizie statystycznej.

W zakresie badań bezpośrednio powiązanych z celem pracy było oznaczenie zawartości kopolimeru SBS w asfaltach przy wykorzystaniu spektroskopii w zakresie średniej poczerwieni IR. Korzystano z dwóch metod: metody osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) oraz pomiarów transmisyjnych. Badania wykonywano w oparciu o trzy instrukcje (normy badacze), jedną opracowaną w USA (wg AASHTO T 302-15), dwie pozostałe w Australii (w New South Wales wg T521 i Queensland wg Q350). Dodatkowo omówiono metodę oznaczania składu grupowego badanych lepisczy (przed i po ich modyfikacji SBS-em) przy wykorzystaniu metody chromatografii cienkowarstwowej TLC z detektorem płomieniowo-jonizującym FID.

W zakresie treści poświęconych analizie statystycznej omówiono testy Grubbsa i Dixona (wyniki wątpliwe), analizę korelacji i regresji (dla wyników IR), analizę wariancji ANOVA (oznaczenia zawartości SBS-u w asfaltach metodą FTIR) oraz regresji wielorakiej (oznaczenie zawartości SBS-u na podstawie składu grupowego). Ponadto przeprowadzono analizę składowych głównych (PCA), która miała na celu

wykrycie istniejących struktur oraz ogólnych prawidłowości w związkach między zmiennymi pochodzącymi z analiz spektroskopowych oraz badań chromatograficznych.

Rozdział 6 – Wyniki badań wraz z analizą

Rozdział stanowi najistotniejszą część rozprawy, zawarto go na 51 stronach maszynopisu i składa się z pięciu podrozdziałów głównych, odpowiadających prowadzonym przez doktorantkę badaniom.

W pierwszym znalazły się wyniki z badań widm metodą FTIR oraz wyznaczone zawartości kopolimeru SBS trzema metodami na podstawie normy amerykańskiej i wytycznych australijskich oraz ich podsumowanie. Kończą ten etap wyniki z autorskiej metody oznaczenia kopolimeru SBS. Jednym z ważniejszych elementów metody autorskiej (analiza widm) bazującej na pomiarach transmisyjnych jest sposób wyznaczania powierzchni pod wytypowanymi pasmami wraz z korektą linii bazowej. Oprócz wzmianki, że korekta jest wykonywana na podstawie wytycznych opracowanych w ramach projektu badawczego TC-272-PIM-TG1 (RILEM) brak szczegółowych informacji o sposobie jej przeprowadzenia. Jest to szczególnie istotne w odniesieniu do zapisów ostatniego z rozdziałów (Podsumowanie i wnioski), w którym doktorantka stwierdziła, że konieczna jest optymalizacja opracowanej metody przy zastosowaniu innych metod korekty linii bazowej.

W drugim podrozdziale zamieszczono wyniki z oznaczenia stabilności podczas magazynowania asfaltów modyfikowanych (wartości temperatury mięknięcia oraz zawartości polimeru wg metody autorskiej), w trzecim podrozdziale wyniki z oznaczenia zawartości kopolimeru w próbkach przemysłowych, natomiast w czwartym wyniki z oznaczenia składu grupowego lepiszczy za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Rozdział kończy podsumowanie z badań spektroskopowych w zakresie średniej podczerwieni oraz chromatografii cienkowarstwowej.

Rozdział 7 – Wnioski

Rozdział zajmuje 1.5 strony maszynopisu. Doktorantka stwierdziła, że opracowana metoda autorska wyeliminowała wady analizowanych procedur, dzięki czemu może ona być z powodzeniem stosowana do oznaczania zawartości SBS-u w asfaltach modyfikowanych różnymi rodzajami polimeru. Przedstawiono w tej części również sześć wniosków szczegółowych z przeprowadzonych badań i analiz. W końcowej części zamieszczono plan dalszych działań, do których zaliczono m.in. optymalizację metody autorskiej poprzez zastosowanie innych metod korekty linii bazowej oraz przeprowadzenie większej ilości badań, w tym również z innymi rodzajami modyfikatorów (np. SB, APP, EVA).

Bibliografia

Bibliografia wykorzystana w pracy jest dość obszerna i obejmuje 168 pozycji, z czego 151 to monografie, artykuły, materiały konferencyjne i dokumenty techniczne, 12 pozycji odnosi się do norm przedmiotowych (głównie europejskich, 3 amerykańskich i dwóch instrukcji australijskich), natomiast 5 pozycji to odwołania do witryn internetowych.

Warto w tym przypadku dodać, że autorka powołuje się w większości przypadków na najnowsze anglojęzyczne pozycje literaturowe z zakresu tematycznego podjętego w rozprawie – około 57% powołań (artykuły, monografie) stanowią pozycje wydane po 2010 roku.

2.2. Aktualność tematu

Rozprawa doktorska mgr inż. Marii Ratajczyk dotyczy weryfikacji metod badawczych służących do analizy ilościowej i jakościowej asfaltów modyfikowanych kopolimerem SBS przy wykorzystaniu spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz opracowania metody autorskiej, bazującej na chemicznych metodach instrumentalnych (spektroskopii w zakresie

średniej podczerwieni oraz chromatografii cienkowarstwowej), która umożliwi oznaczenie zawartości różnych kopolimerów SBS w asfaltach (w tym nowej generacji z dużą zawartością grup winylowych) oraz pozwoli ocenić stabilność w trakcie magazynowania asfaltów modyfikowanych polimerami.

Badania tego rodzaju nie służą do wyznaczania parametrów funkcjonalnych asfaltów, ale pozwalają w sposób dość szybki i skuteczny ocenić lepiszczę pod względem jego składu (zawartości poszczególnych grup funkcyjnych), a przede wszystkim rodzaju modyfikatora i jego udziału ilościowego w mieszaninie. Jest to szczególnie istotne w przypadku wszelkiego rodzaju rozstrzygnięć między producentem wyrobu budowlanego a odbiorcą (bądź Inwestorem) odnośnie składu materiału. Tego rodzaju przypadki miały miejsce na inwestycjach drogowych w Polsce, na których Inwestor podważał rodzaj papy termozgrzewalnej zastosowanej do hydroizolacji płyt pomostów obiektach mostowych ze względu na rodzaj zastosowanego polimeru (SBS vs APP).

Skład chemiczny asfaltu oraz rodzaj polimeru mają wpływ na uzyskiwane obrazy widmowe metodą FTIR. Opracowane w USA, Australii, Belgii czy Francji metody identyfikacji składników asfaltu oraz polimeru są zróżnicowane w stosunku do siebie i zostały opracowane dla stosowanych tam lepiszczy oraz polimerów. Różnice między metodami dotyczą przygotowania próbek, zastosowanych odczynników, techniki pomiaru oraz wybranych do analizy pasm (w tym charakterystycznych dla SBS-u). Wykorzystywane w Polsce asfalty różnią się od stosowanych w innych krajach składem chemicznym, co w powiązaniu z coraz większym asortymentem dostępnych kopolimerów SBS, może się przekładać na skuteczność dotychczasowych metod pomiarowych, a tym samym i dokładność uzyskiwanych wyników. Bardzo ważną rolę odgrywają w tym nowej generacji kopolimery SBS z dużą zawartością grup winylowych. Należy mieć na uwadze również stabilność koloidalną asfaltów, która bezpośrednio wpływa na jakość mieszaniny „asfalt – polimer”, co może znajdować swoje odzwierciedlenie w uzyskiwanych wynikach widm w zakresie średniej podczerwieni.

Aktualnie stosowane metody są dedykowane głównie lepiszczom z udziałem SBS-ów liniowych i radialnych z niewielką zawartością grup winylowych stosowanych do mieszanek mineralno-asfaltowych. Potwierdzają to zresztą wyniki badań uzyskane przez doktorantkę (dobre odwzorowanie uzyskane przy metodzie AASHTO T 302-15 oraz T521, nieco gorsze przy metodzie Q350, szczególnie dla asfaltu 50/70 o podwyższonych wskaźniku niestabilności koloidalnej CI). Udział modyfikatora w tego typu lepiszczach nie przekracza najczęściej 5%. Od kilku lat na rynku funkcjonuje nowa generacja kopolimerów SBS z dużą zawartością grup winylowych, która jest wykorzystywana do lepiszczy bardzo wysoko modyfikowanych typu HiMA. Zawartość polimeru w tego typu lepiszczach wynosi ok. 7%. Obraz widmowy SBS-ów o dużej zawartości grup winylowych charakteryzuje się dwoma dodatkowymi pikami (w stosunku do wcześniej stosowanych), przynależnymi do pasma 910cm^{-1} i 990cm^{-1} . Z tego m.in. względu przy standardowych metodach oceny ilościowej polimeru w asfaltach pojawiają się błędy. Inną grupą lepiszczy są te wykorzystywane w papach asfaltowych, gdzie zawartość modyfikatora może dochodzić do 10%. To powinno im gwarantować odpowiednie właściwości w przewidywanym okresie użytkowania. Często jednak parametry lepiszcza poprawia się przez różnego rodzaju dodatki, które pozwalają uzyskać odpowiednie (przewidziane normami) właściwości, ale ich żywotność w czasie przez to może być znacznie ograniczona. Koniecznością wydaje się zatem dopracowanie procedur czy też metody, która w stosunku do metod obecnie stosowanych uwzględni dobór pasm charakterystycznych do typu modyfikatora (i ewentualnie do określenia poziomu odniesienia – pasma bazowego asfaltu) oraz sposób oszacowania intensywności tego pasma (wysokości pasam lub pola powierzchni pod pasmem) poprzez korektę linii bazowej.

Asfalty i polimeroasfalty ocenia się w oparciu o ich właściwości normowe (m.in. penetrację, temperaturę mięknięcia, lepkość, a w przypadku asfaltów modyfikowanych również kohezję bądź

nawrót sprężysty), a ich spełnienie powinno zapewnić również odpowiednie cechy mieszanek mineralno-asfaltowych. Problemy pojawiają się przy nietypowym zachowaniu mieszanek mineralno-asfaltowych podczas ich wbudowania czy też użytkowania. W wielu przypadkach może być to efektem zastosowania niewłaściwego modyfikatora czy też braku kompatybilności „asfalt – modyfikator”. Można oczywiście oceniać te parametry (przed użyciem lepiszcza) w oparciu o badania cech funkcjonalnych (sztywność i zmęczenie w średnich i wysokich temperaturach w DSR, odporność na spękania w BBR czy też DTT), nie zawsze jednak producent mieszanek mineralno-asfaltowych ma takie możliwości zarówno aparaturowe jak i czasowe. Rozwiązaniem (przynajmniej przy ocenie jakości modyfikacji) mogą być metody oparte na spektrometrii w zakresie średniej podczerwieni czy też chromatografii cienkowarstwowej. Wymaga to jednak dużej ilości oznaczeń i badań porównawczych. Spektrometria w średniej podczerwieni może być również skuteczna w oznaczaniu zawartości kopolimeru SBS w asfaltach odzyskanych z gotowego wyrobu, tj. mieszanki mineralno-asfaltowej czy też bitumicznych materiałów hydroizolacyjnych. Możliwości wykorzystania tej metody wymagają szeregu badań, które pozwolą określić rodzaj zastosowanego polimeru i jego zawartość, ocenić proces modyfikacji (kompatybilność mieszaniny), czy też wpływ procesu starzenia lepiszcza na zmiany zachodzące w jego obrazie widmowym.

Jedną z metod oceny jakości wyrobu jakim jest asfalt modyfikowany jest ocena jego stabilności magazynowania (test tubowy). Jest to badanie szczególnie ważne i przydatne przy stosowaniu asfaltów o niskiej kompatybilności z polimerem (wysokim wskaźniku niestabilności koloidalnej CI). W chwili obecnej oznacza się różnicę temperatury mięknięcia i penetracji próbek lepiszcza pobranego z dwóch krańcowych części próbki. Alternatywą mogłoby być badanie widm w podczerwieni, które skutecznie mogłoby wskazać na ulokowanie się grup butadienowych i styrenowych. Wykonane przez doktorantkę badania wskazują, że jest to dobry kierunek, przy czym wymaga znacznie większej ilości badań porównawczych. Zwieńczeniem tego mogłoby być opracowanie metody normowej, przy czym wymagałoby to współpracy wielu ośrodków badawczych w Europie.

Reasumując, przedstawiona do oceny praca dotyczy aktualnego problemu związanego z możliwością szacowania zawartości kopolimeru w lepiszczach asfaltowych (co wpływa na jego właściwości użytkowe) z udziałem kopolimeru SBS. Zastosowanie czterech rodzajów kopolimeru SBS (dwóch typu radialnego i dwóch typu liniowego o dużej i małej zawartości grup winylowych) najczęściej stosowanych do modyfikacji lepiszczy asfaltowych daje możliwość przeglądu obecnie stosowanych metod, wskazania ich niedoskonałości i opracowania autorskiej metody, która pozwoli je wyeliminować. Należy jednak zaznaczyć, że jest to „proces otwarty” i wprowadzenie nowego typu modyfikatora (nawet z grupy SBS-ów) o zróżnicowanym widmie w stosunku do obecnie stosowanych może skutkować kolejnymi zmianami w metodzie.

2.3. Ocena programu i zakresu badań

Program (plan) badań laboratoryjnych został przedstawiony w rozdz. 5.1 i został podzielony na dwa główne etapy.

Pierwszy dotyczył oceny obecnie stosowanych metod oznaczania zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych z wykorzystaniem spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni FTIR (amerykańskiej i dwóch australijskich). Doktorantka wykonała w tym celu badania na samodzielnie przygotowanych próbkach asfaltów modyfikowanych. Próbki przygotowała na bazie dwóch asfaltów drogowych, tj. 50/70 i 160/220 oraz czterech najczęściej wykorzystywanych kopolimerów SBS z firmy KRATON, tj. D1101A, D1184A, D1192E i D0243E (dwa liniowe i dwa radialne przy czym z każdego typu jeden charakteryzował się dużą zawartością grup winylowych). Próbki były modyfikowane

kopolimerami SBS w ilości od 2% do 10% (ze skokiem co 2%). W sumie badania wykonywano na 40 próbkach asfaltów modyfikowanych i dwóch próbkach bazowych (asfalty drogowe). Podsumowaniem tego etapu były wnioski z badań oraz ocena analizowanych metod pod względem możliwości ich wykorzystania do oceny zawartości kopolimeru SBS w asfaltach.

Drugi etap dotyczy autorskiej metody oznaczania zawartości kopolimeru SBS w asfaltach (opartej na spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni) i obejmował badania na próbkach laboratoryjnych oraz próbkach przemysłowych. Dodatkowo, doktorantka wykorzystwała swoją metodę do oznaczania stabilności magazynowania mieszaniny „asfalt – kopolimer SBS” po teście tubowym jako metodę alternatywną do obecnie stosowanego pomiaru temperatury mięknięcia wg PiK. Próbki przemysłowe stanowiły trzy asfalty drogowe modyfikowane polimerami typu PMB (dwa typu 45/80-55 i jeden typu 45/80-65), dwa asfalty drogowe wysokomodyfikowane typu HiMA (45/80-80) oraz asfalty odzyskane z wyrobów hydroizolacyjnych opisane przez producentów jako wysokomodyfikowane SBS-em. W przypadku asfaltów drogowych badania wykonywano na próbkach „czystych” (pobranymi bezpośrednio ze zbiornika) oraz próbkami odzyskanymi z mieszanki. Ponadto doktorantka wykonała oznaczenia składu grupowego asfaltów (próbek laboratoryjnych) w oparciu o metodę chromatografii cienkowarstwowej TLC z detektorem płomieniowo-jonizującym FID.

Program badań został przedstawiony dość szczegółowo. Poszczególne etapy są racjonalne, zawarto informacje na temat rodzaju badań i metodyki ich wykonania. Przewidziany w pracy zakres wykonanych oznaczeń nie budzi większych zastrzeżeń. Ewentualne uwagi dotyczą braku:

- wyników badań podstawowych parametrów klasyfikacyjnych próbek (laboratoryjnych i przemysłowych),
- informacji związanych z wyznaczeniem ilości pomiarów dla poszczególnych oznaczeń (z czego wynikały),
- sposobu opracowania krzywej wzorcowej (na jakiej podstawie krzywą wzorcową opracowano dla asfaltu 160/220 z SBS-em D1101A).

W zakresie czynności przewidzianych w pracy doktorantka uwzględniła przeprowadzenie szczegółowych analiz, opartych o testy statystyczne, m.in. z zakresu niepewności pomiaru, istotności cech czy korelacji oraz regresji.

Podsumowując można uznać, że przyjęty program badań jest właściwy, a uzyskane wyniki z oznaczeń zapewniają realizację postawionego w pracy celu.

2.4. Teza i cel naukowy

W rozprawie sformułowano cel oraz pięć hipotez badawczych. Celem było opracowanie nowej, uniwersalnej metody badawczej pozwalającej na przeprowadzenie analizy ilościowej asfaltów modyfikowanych różnymi rodzajami kopolimeru SBS przy wykorzystaniu chemicznych metod instrumentalnych – spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni oraz chromatografii cienkowarstwowej. Postawione przez doktorantkę hipotezy badawcze dotyczyły:

- możliwości przeprowadzenia analizy ilościowej – oznaczenia zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych, za pomocą analizy widmowej w zakresie średniej podczerwieni;
- nieuwzględnienia przez opracowane do tej pory normy/instrukcje badawcze, służące do oznaczania zawartości SBS-u w polimeroasfaltach, współcześnie stosowanych rodzajów SBS-ów;
- posłużenia się analizą widmową polimeroasfaltów jako alternatywną metodą do oceny stabilności podczas magazynowania polimeroasfaltów;

- posłużenia się analizą widmową jako metodą diagnostyczną do oceny właściwości polimeroasfaltów w trakcie całego cyklu życia materiału;
- możliwości przeprowadzenie analizy ilościowej – oznaczenia zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych, za pomocą chromatografii cienkowarstwowej.

Zarówno cel pracy jak i postawione hipotezy można uznać za zrozumiałe i zasadne. Pewne zastrzeżenia budzi czwarta z tez, mówiąca o analizie widmowej jako metodzie diagnostycznej do oceny właściwości polimeroasfaltów w trakcie całego cyklu życia materiału. Tego rodzaju badaniami (rozważaniami) doktorantka się nie zajmowała. Trudno mówić o całym cyklu życia materiału analizując wyłącznie zachodzące zmiany po pierwszym etapie tego cyklu, tj. po starzeniu technologicznym.

2.5. Struktura rozprawy, język i redakcja pracy

Strukturę pracy można uznać za właściwą, Część teoretyczna stanowi ok. 30% całości rozprawy, badawcza ok. 70%, co wydaje się racjonalne w tego rodzaju pracach. Najbardziej wartościowymi ze względów naukowych są rozdziały 5 i 6, odnoszące się do części badawczo-analitycznej.

W rozprawie zamieszczono wszystkie niezbędne elementy, począwszy od streszczenia (w j. polskim i j. angielskim), zestawienia ważniejszych symboli i oznaczeń, spisu treści, części właściwej pracy, kończąc na wykazie literatury, rysunków, wykresów, tabel oraz załączników.

Pod względem edytorskim rozprawa jest napisana poprawnie, język techniczny odpowiada tematyce i poruszonym zagadnieniom. W pracy pojawiają się pojedyncze błędy o charakterze redakcyjnym, np.:

- „asfalt” w j. angielskim powinien być tłumaczony jako „bitumen” („asphalt” oznacza mieszanekę mineralno-asfaltową);
- podpis pod częścią rysunków kończy się kropką (rys. 11, 12 i 13).

Część graficzna pracy jest estetyczna, rysunki wykonano ze starannością, w sposób czytelny i przejrzysty. Wyjątek może stanowić:

- rys. 26, którego jakość nie pozwala na odczytanie wartości na osi poziomej i pionowej,
- rys. 18, na którym przedstawiono wartości indeksów opisujących udział poszczególnych składników polimeru (polibutadienu, polistyrenu, grup winylowych) dla asfaltów typu PMB i HiMA. Próbkę oznaczono jako PMB i HMB bez i z dodatkowym symbolem F, bez jego zdefiniowania.

Przyjęta numeracja tabel i rysunków nie uwzględnia numer rozdziału głównego, co stanowi pewnego rodzaju utrudnienie dla szybkiego ich usytuowania w pracy.

3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne, pytania do pracy

Po zapoznaniu się z treścią rozprawy zwrócono uwagę na pewne niedociągnięcia, na które doktorantka powinna zwrócić uwagę, a w niektórych przypadkach również odnieść się do nich. Do uwag merytorycznych zaliczono:

1. W zakresie planu badawczego w części dotyczącej oznaczenia stabilności magazynowania asfaltów modyfikowanych polimerami wg PN-EN 14023 ograniczono się (po etapie wygrzewania w tubie w 163°C) do badania temperatury mięknięcia wg PiK. Dlaczego nie wykonywano oznaczenia penetracji?
2. W rozprawie doktorantka skupiła się przy ocenie ilościowej i jakościowej asfaltów modyfikowanych polimerami za pomocą spektrometrii w zakresie średniej podczerwieni na trzech metodach, tj. dwóch australijskich i jednej amerykańskiej. Dlaczego wybór padł na te metody, a pominięto np. metodę opracowaną przez Belgijskie Centrum Badań Drogowych?

3. Na str. 52-53 (rozdz. 5.1) przedstawiono plan badawczy rozprawy. Z planu wynika, że próbki preparowane w laboratorium (bazowe z różną zawartością polimeru) do badań SARA i FTIR nie były poddawane starzeniu. Ten proces dotyczył wyłącznie próbek przemysłowych (odzyskanych z MMA). Czym było to podyktowane?
4. Na str. 54 przedstawiono w tab. 9 wyniki podstawowych parametrów asfaltów bazowych (50/70, 160/220), tj. temperatury mięknięcia, penetracji i temperatury łamliwości. Tego rodzaju badań (w połączeniu z oznaczeniem kohezji czy nawrotu sprężystego) nie przeprowadzono dla próbek lepiszczy preparowanych w laboratorium oraz przemysłowych (modyfikowanych SBS-em). Wyniki z tych oznaczeń dają możliwość oszacowania skuteczności procesu modyfikacji. Dlaczego doktorantka nie przeprowadziła tego rodzaju badań?
5. Różnice między metodami australijskimi i amerykańską dotyczą m.in. sposobu przygotowania próbek i zastosowanych odczynników. Czy zdaniem doktorantki czynniki te w sposób znaczący wpływają na uzyskane wyniki z badań?
6. Zgodnie z zapisami rozdz. 5.3.1 w metodzie T 302-15 krzywą wzorcową wyznacza się w oparciu o badania wykonane na próbkach asfaltu modyfikowanego SBS-em w ilości od 0 do 5% (co 1%). W jaki sposób wyznaczono parametry krzywej wzorcowej w tej metodzie (rozdz. 6.1.1)? Dodatkowo, autorka zdecydowała, że krzywa wzorcowa będzie opracowana dla asfaltu 160/220 i polimeru D1101 (zarówno w technice transmisyjnej jak i ATR). Dlaczego wybór padł na ten rodzaj materiału? Czy w przypadku SBS-ów z dużą zawartością grup winylowych nie powinno się opracować odrębnej krzywej wzorcowej?
7. Wartości uzyskane z badań wg T 3012-15 techniką ATR wskazują na dość duże rozrzuty (znacznie większe niż w przypadku metody transmisyjnej). Co jest zdaniem doktorantki przyczyną tego? Podobną uwagę można mieć wyników uzyskanych z pozostałych metod, tj. T 521 i Q 350.
8. Na str. 68 jest napisane, że dla analizy widmowej wykonywano po 3 oznaczenia, natomiast przy chromatografii ilość oznaczeń wyniosła 10. Na jakiej podstawie przyjęto takie ilości oznaczeń? Czy było to wynikiem wstępnych badań i przeprowadzonych analiz statystycznych odnośnie wartości średniej i uzyskiwanych rozrzutów?
9. Na str. 90 doktorantka napisała, że „...dodatek siarki może powodować rozbitcie wiązań grup winylowych, co dodatkowo wpłynie na dokładność uzyskanych wyników”. Tego typu stwierdzenie (...stosowany jest rozpuszczalnik na bazie siarki (CS₂), co dodatkowo powoduje rozbijanie bloków winylowych w butadienie...) pojawia się również w podsumowaniu rozdziału (rozdz. 6.1.4). Czy stwierdzono na podstawie obrazu widmowego wystąpienie pików dla innych liczb falowych (spowodowanych rozpadem grup winylowych)?
10. Na str. 97 (rozdz. 6.1.5) doktorantka przedstawiła procedurę badań do autorskiej metody oznaczania zawartości kopolimeru SBS. W stosunku do metody AASHTO T 302-15 różnica polegała głównie na zwiększeniu ilości analizowanych widm (dodatkowe widma: 690 cm⁻¹ i 1375 cm⁻¹) oraz sposobie korekty linii bazowej. Pola powierzchni pod widmem 690 /695 cm⁻¹ w obu metodach (autorskiej i AASHTO T 302-15) dość znacząco się różnią (zał. 2 i zał. 11). Czy doktorantka przeanalizowała wpływ korekty linii bazowej przy wyznaczaniu pola powierzchni pod pasem 965 cm⁻¹ i wpływie tego na wyznaczoną wartość SBS-u w metodzie AASHTO T 302-15?
11. Na str. 101 jest napisane, że przy niskich stężeniach zawartości polimeru, w przypadku pomiarów techniką ATR pasma charakterystyczne dla obecności grup winylowych (910 cm⁻¹ oraz 990 cm⁻¹) nie były rejestrowane (załącznik 12). W zał. 12 brak tego typu informacji – znajdują się one w zał. 11. Ponadto, przedstawione wyniki wskazują, że wartości dla pasma 910 cm⁻¹ były rejestrowane, ale budzą wątpliwości ze względu na bardzo duże różnice. Nawet przy uwzględnieniu pasma podstawowego (asfaltowego) różnice w uzyskiwanych wartościach są znaczące. Można zatem ponowić pytanie odnośnie wymaganej ilości pomiarów oraz poprawności ich wykonywania.

12. Na wykresie 21 przedstawiono wyniki z oznaczenia zawartości polimeru SBS po teście tubowym. Jak doktorantka wyjaśni zachowanie się asfaltów modyfikowanych polimerem (np. asfaltu 50/70 z SBS-em D1101 czy też D1184) – dlaczego przy pośrednich zawartościach modyfikatora rozrzuty wyników (górze / dół) są bardzo duże, natomiast dla zawartości niższych i wyższych te różnice są znacznie mniejsze?
13. Na str. 108 jest napisane, że asfalt 160/220 jest kompatybilny ze wszystkimi rodzajami analizowanych polimerów i zachowuje stabilność podczas magazynowania. Jak zatem odnieść się do wyników badań temperatury mięknięcia asfaltu 160/220 z 6% i 8% zawartością SBS-u D1184?
14. Doktorantka, mimo wskazania, że są konieczne dalsze badania stwierdziła, że metoda autorska jest skuteczna i może służyć do oceny stabilności magazynowania. Czy na tym etapie badań można tak jednoznacznie stwierdzić, że metoda autorska jest w pełni skuteczna. Jak odnieść się np. do wyników dla asfaltu 50/70 z 8% i 10% zawartością SBS-u D1101?
15. Doktorantka przeprowadzała badania na trzech asfaltach typu PmB i dwóch typu HiMA. Czy zostały wykonane podstawowe oznaczenia klasyfikacyjne, potwierdzające ich rodzaj?
16. Na str. 110 jest napisane, że metodyka odzyskiwania lepiscza z wyrobów hydroizolacyjnych negatywnie wpływa na znajdujący się w lepisczu polimer i zagadnienie to wymaga dalszych badań. Tą samą metodykę (PN-EN 12697-3) zastosowano w przypadku odzysku asfaltów z mieszanek mineralno-asfaltowych. Tam nie stwierdzono wpływu metodyki poboru na uzyskiwane wartości, skąd zatem takie twierdzenie w przypadku wyrobów hydroizolacyjnych?
17. Na str. 118 doktorantka napisała (i powtórzyła to na str. 120 oraz 122), że wraz ze wzrostem zawartości polimeru w asfalcie wzrasta zawartość żywic, a maleje zawartość związków aromatycznych, jednak na podstawie uzyskanych wyników badań nie jest możliwe oznaczenie zawartości modyfikatora w polimeroasfaltach. Czy stwierdzony wzrost zawartości żywic i spadek aromatów jest wynikiem wprowadzenia do lepiscza polimeru, czy może procesów związanych z starzeniem lepiscza (wysoka temperatura, dostęp tlenu)?

Do uwag szczegółowych zaliczono:

1. Doktorantka posługuje się wyrażeniem „papy modyfikowane”. Jest to skrót myślowy stosowany wśród kadry technicznej i odnoszący się do wyrobu budowlanego, który składa się z kilku elementów, a modyfikacja dotyczy tylko jednego z nich – lepiscza.
2. Na rys. 17 przedstawiono wartości indeksów dla trzech liczb falowych (700, 725, 965 cm^{-1}). W tekście (str. 46) odniesiono się tylko do dwóch (700 i 965 cm^{-1}). Czy liczba falowa 725 cm^{-1} odnosi się do długich łańcuchów alifatycznych?
3. Na str. 47 jest napisane: „Co prawda o jakości wyrobu świadczą jego parametry użytkowe, jednak w sytuacjach spornych konieczne jest wskazanie przyczyny awarii, której źródło zazwyczaj leży po stronie nieodpowiedniej zawartości poszczególnych komponentów badanego materiału”. Czy tylko jest to kwestia nieodpowiedniej zawartości komponentów?
4. W instrukcjach, wytycznych dotyczących badań asfaltów modyfikowanych za pomocą spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni w różny sposób jest definiowane pasmo asfaltowe. (np. 1380 cm^{-1} , 808 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1}). Skąd, zdaniem doktorantki, takie różnice w podejściu do omawianej problematyki.
5. W tabeli 4 przedstawiono porównanie intensywności pasm dla poszczególnych rodzajów SBS. Wyjaśnienia wymagają zapisy:
 - dla D1184 dla pasm 997 cm^{-1} intensywność oznaczono jako słabą (w) – z rys. 28 wynika, że nie ma piku dla tego pasma. Występuje on w pasmie 1010 cm^{-1} .
 - dla D0243 dla pasm 1010 cm^{-1} intensywność oznaczono jako silną (s) – z rys. 28 wynika, że nie ma piku dla tego pasma.

6. Na str. 73 jest napisane: „Na podstawie wartości entalpii tworzenia substancji (HF = heat of formation) stwierdzono, że izomer (E) 6-fenylheks-2-en charakteryzuje się największą trwałością, a izomer 6-fenylheks-2-en zawiera ugrupowanie winylowe $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ”. Druga część zdania powinna być skorygowana (zgodnie z informacją zawartą na str. 73 – góra strony), tj. „...”, a izomer 6-fenylheks-1-en zawiera ugrupowanie winylowe $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ”.
7. W badaniach konwencjonalnych oceniających stabilność magazynowania asfaltów modyfikowanych ograniczono się do pomiaru temperatury mięknięcia. Może warto byłoby wykonać pomiary penetracji w 25°C, mimo braku zapisu odnośnie wymagań w normie PN-EN 14023.
8. W rozdz. 6.1.4 w części końcowej znalazły się wnioski dotyczące kolejnego rozdziału (rozdz. 6.1.5): „Metoda zawiera procedurę korekty linii bazowej, dzięki czemu otrzymane wyniki charakteryzują się mniejszymi rozrzutami”. Takiej informacji nie powinno się zamieszczać przed przedstawieniem wyników badań.
9. Na str. 98 doktorantka napisała, że dla ustandaryzowanych widm oznaczyła pola powierzchni dla charakterystycznych pasm, przypisując dla styrenu pasmo o długości 690 cm^{-1} . Analizując wykres na rys. 31 można zauważyć, że pasmo styrenowe występuje przy długości fali 699 cm^{-1} .
10. W tab. 46 błędnie podano wartość średnia oznaczonej zawartości SBS-u. Jest 3.15%, a powinno być (zgodnie z zał. 16) 3.45%.

4. Ocena końcowa

Opiniowana praca porusza zagadnienia z zakresu inżynierii lądowej i dotyczy lepiszczy asfaltowych, czyli dość powszechnie stosowanego materiału w drogownictwie oraz jako zabezpieczenie hydroizolacyjne. Uwzględniając uwagi krytyczne należy stwierdzić, że Autorka recenzowanej rozprawy doktorskiej zaplanowała i przeprowadziła badania oraz analizy, bazując na wiedzy ściśle powiązanej z tematyką pracy oraz zagadnieniami analizy statystycznej, realizując tym samym postawione w celu pracy zadania. Poruszane zagadnienia i problemy wymagały dużego zaangażowania oraz przygotowania merytorycznego.

Oceniana rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego dyscypliny Inżynieria lądowa, geodezja i transport (wcześniej budownictwo), a precyzując – możliwości szacowania zawartości kopolimeru SBS w lepiszczach asfaltowych na podstawie analizy widmowej z wykorzystaniem spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni. Szczególnie ważne jest opracowanie autorskiej metody oznaczania zawartości kopolimeru SBS, która może być przydatna w przypadku nowych wyrobów charakteryzujących się dużą zawartością grup winylowych. Na uwagę zasługuje również zastosowanie autorskiej metody do oznaczania stabilności magazynowania asfaltów modyfikowanych, przy czym jest to pierwszy krok i wymaga on jeszcze wielu badań potwierdzających przydatność tej metody.

W związku z powyższym uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Marii Ratajczak spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789) i wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie jej do publicznej obrony.

