

Prof. dr hab. inż. Jerzy Hoła  
Politechnika Wroclawska  
Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
e-mail: [jerzy.hola@pwr.edu.pl](mailto:jerzy.hola@pwr.edu.pl)

Wrocław, 27 marca 2023 r.

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**mgr inż. Marii Ratajczak**

**pt.: Oznaczanie zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych przy wykorzystaniu chemicznych metod instrumentalnych.**

### 1. PODSTAWY OPRACOWANIA RECENZJI

Formalną podstawę opracowania recenzji stanowi pismo z dnia 2.03.2023 roku o znaku RD/d/09/03/2023 Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Poznańskiej, podpisane przez Przewodniczącą Rady Pana prof. dr hab. inż. Jacka Pielecha i zawierające prośbę o sporządzenie recenzji.

Merytoryczną podstawę opracowania recenzji stanowi załączona do tego pisma rozprawa doktorska mgr inż. Marii Ratajczak.

Prawną podstawę opracowania recenzji stanowią obowiązujące przepisy Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (DZ. U. z 2017 r. poz. 1789) i Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. *Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (DZ. U. poz. 1669) z dnia 30 sierpnia 2018 r., a także Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. *w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* (Dz. U. z 2018 r. poz. 261).

## 2. PRZEDMIOT I ZAWARTOŚĆ ROZPRAWY

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Marii Ratajczak pt: „Oznaczanie zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych przy wykorzystaniu chemicznych metod instrumentalnych”. Promotorem rozprawy jest Pan dr hab. inż. Krzysztof Zieliński, prof. PP, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Michał Babiak. Recenzowana rozprawa ma charakter badawczy i ujęta została w 7 rozdziałach. Liczy 143 strony wydruku komputerowego, w tym 52 tabele i 60 ilustracji, na które składa się 31 rysunków i 29 wykresów. Bibliografia liczy 151 pozycji literatury, w tym 6 własnych (5 współautorskich) i 5 przywołań stron internetowych. Wykaz norm liczy 12 pozycji. Do rozprawy dołączono 19 załączników liczących łącznie 180 stron.

Rozprawę rozpoczyna streszczenie w językach polskim i angielskim, po którym umieszczono wykaz skrótów i symboli.

Rozdział 1, to krótki wstęp.

Rozdział 2 to cel i zakres pracy. W rozdziale tym sformułowany został cel rozprawy i postawionych zostało pięć hipotez badawczych. W rozdziale tym zamieszczono ponadto informacje o umownym podzieleniu rozprawy na trzy części i ich zawartości (pierwsza stanowi rozpoznanie literaturowe i obejmuje rozdziały 3 i 4, druga prezentuje autorskie badania eksperymentalne przedstawione w rozdziałach 5 i 6, natomiast trzecia ujęta w rozdziale zawiera podsumowanie wyników badań oraz wnioski).

Rozdział 3, nazwany asfalty modyfikowane (13 stron) składa się z 3 podrozdziałów. Pierwszy podrozdział poświęcony został modyfikatorom asfaltów i zakończono go tabelarycznym zestawieniem zalet, wad i możliwych zastosowań. Drugi podrozdział poświęcono asfaltom modyfikowanym SBS-em, w tym omówieniu procesu modyfikacji. Natomiast podrozdział trzeci zawiera dokonaną przez Autorkę analizę rynku materiałów asfaltowych.

Rozdział 4, nazwany metody instrumentalne w ocenie właściwości oraz w diagnostyce lepizszy asfaltowych (24 strony), składa się z 2 podrozdziałów. Pierwszy dotyczy analizy jakościowej oraz ilościowej asfaltów modyfikowanych przy

wykorzystaniu spektroskopii IR, a drugi dotyczy możliwości oznaczania składu grupowego asfaltów z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej.

Rozdział 5, metodyka badań (19 stron) składa się z 5 podrozdziałów. W pierwszym podrozdziale przedstawiony został plan badań, a w drugim Autorka scharakteryzowała przygotowane samodzielnie próbki laboratoryjne oraz próbki pozyskane, przemysłowe. Z planu badań wynika, że w pierwszej kolejności (pierwszy etap badań) badała próbki przygotowane samodzielnie na bazie dwóch asfaltów bazowych wyprodukowanych w kraju modyfikowanych czterema najczęściej stosowanymi rodzajami SBS-u, w tym dwublokowym o wysokiej zawartości grup winylowych. Do oznaczenia zawartości SBS-u wykorzystwała procedury stosowane w Australii i Stanach Zjednoczonych. Natomiast w drugim etapie badań zastosowała autorską metodę oznaczania zawartości kopolimeru SBS na próbkach przemysłowych pobranych z pięciu rodzajów asfaltów, a także zaproponowała tą metodę badawczą do oceny stabilności podczas magazynowania asfaltów modyfikowanych polimerami jako alternatywną do obowiązującej metody normowej. Dla analizowanych próbek wykonała także badania oznaczenia składu grupowego przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej i na tej podstawie podjęła próbę analizy ilościowej zawartości SBS-u w asfaltach. W kolejnych dwóch podrozdziałach Autorka szczegółowo omówiła trzy stosowane metody badawcze oznaczania kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych (opracowane w Stanach Zjednoczonych i w Australii) oraz metodę chromatografii cienkowarstwowej. Ostatni z podrozdziałów odnosi się do analizy statystycznej wyników badań.

Rozdział 6 zawiera wyniki badań własnych Autorki wraz z ich analizą (48 stron) i składa się z 5 podrozdziałów. I tak, w pierwszym Autorka przedstawiła rezultaty badań zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych uzyskane trzema metodami badawczymi (na podstawie procedur amerykańskiej i australijskiej), podsumowała je, a następnie zamieściła rezultaty badań uzyskane z wykorzystaniem autorskiej metody oznaczania zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych. Natomiast w drugim podrozdziale przedstawiła wyniki badań oznaczania stabilności podczas magazynowania asfaltów modyfikowanych polimerami. Kolejne dwa podrozdziały zawierają odpowiednio rezultaty badań kopolimeru SBS w próbkach pozyskanych (przemysłowych) oraz badań składu

grupowego za pomocą chromatografii cienkowsarstwowej. Rozdział ten kończy się podsumowaniem rezultatów badań własnych.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie i wnioski.

Po rozdziale 7 umieszczona została bibliografia i wykaz norm, a następnie spis rysunków, spis tabel i spis wykresów.

Rozprawę kończą załączniki, zawierające m. in. szczegółowe rezultaty badań poszczególnych próbek. Liczba załączników wynosi 19 i zostały one poprzedzone spisem.

Po zapoznaniu się z recenzowaną rozprawą stwierdzam, że jej treść jest w zgodzie z tytułem, a przyjęty układ treści jest typowy dla prac o charakterze badawczym. Rozprawę napisano poprawną polszczyzną, zilustrowano dużą liczbą rysunków, wykresów i tablic oraz wzbogacono 13-ma załącznikami uwiarygadniającymi przeprowadzone badania własne. Strona graficzna rozprawy nie budzi zastrzeżeń. Dobór pozycji bibliograficznych jest trafny i można go uznać za wystarczający, około 73% pozycji stanowią pracę anglojęzyczne, a około 45% stanowią prace nie starsze niż 10-letnie.

### **3. OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY**

#### **3.1. Ocena doboru tematu i postawionego celu**

Przystępując do oceny doboru tematu i postawionego celu warto zauważyć, że światowa produkcja asfaltu liczona jest obecnie w dziesiątkach milionów ton. Materiał ten ma wiele zastosowań, m. in. w inżynierii komunikacyjnej do wykonywania nawierzchni drogowych i lotniskowych oraz w budownictwie kubaturowym do wykonywania izolacji wodochronnych dachów, tarasów, fundamentów. Aby poprawić parametry asfaltów, skutkujące lepszymi właściwościami użytkowymi i wyższą trwałością, modyfikuje się je. Obecnie używane są do tego celu przede wszystkim polimery, spośród których najczęściej stosowane są różnego rodzaju termoplastyczne kopolimery styren -butadien -styren (SBS), liniowe, radialne czy też dwublokowe o niskiej albo o wysokiej zawartości grup winylowych. Dla pełnej oceny jakościowej asfaltów modyfikowanych konieczna jest oczywiście znajomość

charakteryzujących je parametrów funkcjonalnych. Ale konieczna jest również znajomość ich składu chemicznego, rodzaju użytego modyfikatora i jego ilościowego udziału w mieszaninie, stabilności magazynowania.

Metody jakościowej i ilościowej identyfikacji składników asfaltu i zawartego w nich polimeru opracowane zostały m. in. w Stanach Zjednoczonych i w Australii. Są one względem siebie jednak zróżnicowane w tym rozumieniu, że opracowane zostały dla stosowanych przede wszystkim tam lepiszczy i polimerów. Tym bardziej, w sytuacji występowania różnic w składach chemicznych asfaltów stosowanych w różnych krajach i bogactwa polimerów stosowanych do ich modyfikacji jak kopolimerów najnowszej generacji z dużą zawartością grup winylowych, stosowanie metod badawczych opracowanych np. na wymienionych wyżej kontynentach może nie być w pełni satysfakcjonujące z uwagi na dokładność uzyskiwanych rezultatów. W tej sytuacji podjęcie się przez Autorkę recenzowanej rozprawy weryfikacji znanych metod badawczych służących do jakościowej i ilościowej analizy asfaltów modyfikowanych kilkoma kopolimerem SBS, a następnie podjęcie trudu opracowania nowej uniwersalnej metody autorskiej - bazującej na chemicznych metodach instrumentalnych - umożliwiającej ilościową analizę asfaltów modyfikowanych różnymi rodzajami kopolimeru SBS, w tym polimeru z dużą zawartością grup winylowych oraz pozwalającej ocenić stabilność w trakcie magazynowania asfaltów modyfikowanych polimerami, uznaję za jak najbardziej zasadne.

Podsumowując ten fragment recenzji uważam, że temat recenzowanej rozprawy bardzo dobrze wpisuje się w zasygnalizowany problem i zasługuje na pozytywną ocenę, bo jest aktualny, oryginalny i interesujący poznawczo i aplikacyjnie. Podobnie rzecz ma się ze sformułowanym w rozprawie na stronie 14 celem, który jest zasadny i oryginalny.

### **3.2. Hipotezy badawcze**

W rozprawie sformułowano pięć hipotez badawczych. Są one umieszczone w rozdziale 2 na stronie 14. W mojej opinii hipotezy te, podobnie jak w cel rozprawy, są zasadne i oryginalne. Zostały one sformułowane jasno i zrozumiale. Prawdziwość hipotez pierwszej, drugiej, trzeciej i piątej wykazana została w pełni, na podstawie przeprowadzonych badań i wynikających z tych badań wniosków. Z recenzenckiego obowiązku zgłaszam natomiast uwagę dyskusyjną do czwartej hipotezy, cyt: „analiza

widmowa może posłużyć jako metoda diagnozowania do oceny właściwości polimeroasfaltów w trakcie całego cyklu życia materiału”, koniec cyt. Moim zdaniem, badania przeprowadzone przez Autorkę w ramach zrealizowanej rozprawy nie obejmowały całego cyklu życia badanych polimeroasfaltów.

### **3.3. Ocena wartości naukowej rozprawy**

Ocenę wartości naukowej rozprawy rozpoczynam od stwierdzenia, że zrealizowane przez Autorkę własne badania doświadczalne zostały zaplanowane właściwie, z punktu założonego celu i sformułowanych hipotez badawczych. Dwuetapowy program badań i ich zakres nie budzi większych zastrzeżeń. Również metodyka badań nie budzi większych zastrzeżeń. Badania zostały moim zdaniem dobrze opisane i bardzo dobrze udokumentowane. Uzyskane zostały wartościowe rezultaty, które Autorka przedstawiła w sposób jasny i czytelny w formach graficznej i tabelarycznej. W mojej opinii przeprowadzone zostały poprawna interpretacja i krytyczna analiza uzyskanych rezultatów stanowiące podstawę do sformułowania podsumowania i wniosków.

Po analizie rozprawy uważam, że do głównych osiągnięć naukowych Autorki można zaliczyć między innymi do następujące dokonania.

- Opracowanie oryginalnego planu (programu) badawczego i konsekwentne jego zrealizowanie, w efekcie czego uzyskiwanych zostało szereg wartościowych wyników poszerzających wiedzę w temacie objętym rozprawą.
- Przeprowadzenie badań własnych oznaczania zawartości kopolimeru SBS w dwóch asfaltach wyprodukowanych w kraju i modyfikowanych czterema najczęściej stosowanymi rodzajami SBS-u w tym dwublokowego o wysokiej zawartości grup winylowych na podstawie kilku znanych procedur badawczych (amerykańskiej, australijskich), uzyskanie oryginalnych i wartościowych rezultatów, ich porównanie i przedyskutowanie, wskazanie na niedoskonałości tych metod, wykorzystanie zdobytej w ten sposób wiedzy na użytek opracowania autorskiej metody eliminującej te niedoskonałości.
- Opracowanie autorskiej metody badawczej pozwalającej na przeprowadzenie analizy ilościowej asfaltów modyfikowanych kopolimerem SBS-u bez względu

na jego rodzaj, na podstawie obrazu widmowego przy wykorzystaniu spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni (metoda autorska zawiera procedurę korekty linii bazowej, dzięki czemu pozwala uzyskać rezultaty cechujące się mniejszym rozrzutem), wykazanie na podstawie badań własnych przydatności opracowanej metody.

- Zidentyfikowanie na podstawie modelowania molekularnego oraz obrazu widmowego liczb falowych charakterystycznych dla obecności SBS-u oraz wykazanie, że intensywność pasma zależna jest od rodzaju zastosowanego SBS-u.
- Wykazanie istnienia zależności pomiędzy zawartością modyfikatora w asfalcie a zawartością związków aromatycznych i żywic oraz wykazanie, że nie jest na tej podstawie możliwe przeprowadzenie analizy ilościowej.
- Wykazanie na drodze badawczej, że opracowana autorska metoda oznaczania zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych jest przydatna w ocenie stabilności podczas magazynowania polimeroasfaltów i, że po przeprowadzeniu większej liczby badań porównawczych może być alternatywną w stosunku do testu tubowego.

#### **4. UWAGI KRYTYCZNE I DYSKUSYJNE**

Podczas czytania rozprawy nasunęły mi się, w kolejności, następujące uwagi krytyczne, dyskusyjne i natury formalnej oraz pytania do Autorki.

- a) W nawiązaniu do sformułowania użytego na s. 14 w hipotezie czwartej i uwagi dyskusyjnej wniesionej do tej hipotezy w p. 3.2 niniejszej recenzji proszę wyjaśnić co Autorka rozumie przez „cały cykl życia materiału”.
- b) W podrozdziale 3.3. Autorka użyła sformułowań cyt. „pap asfaltowych modyfikowanych SBS-em”; albo, cyt. „pap modyfikowanych SBS i APP”. Lepiej było użyć sformułowania: pap zawierających asfalt modyfikowany polimerem SBS (APP).
- c) Do ilustracji wnoszę następujące uwagi:
  - rysunki i wykresy powinny zostać nazwane tak samo, tzn. rysunki,

- numerację rysunków (i wykresów) lepiej było przypisać do poszczególnych rozdziałów,
  - opisy osi na niektórych rysunkach nie są czytelne (np. rys. 24 – 26) i uwaga ta dotyczy również rysunków zamieszczonych w załącznikach 10 i 18,
  - na rysunkach „wieloschematowych” jak np. 14, 18, 19, 23 - 27 warto było wprowadzić oznaczenia a), b), c) itd. i w podpisie rysunku, w a), b), c) itd., podać informację np. o rodzaju SBS-u,
- d) W nawiązaniu do pierwszego akapitu podrozdziału 5.5 proszę wyjaśnić, dlaczego podczas analizy widmowej dla każdej badanej próbki wykonano po 3 oznaczenia widma natomiast podczas oznaczania składów grupowych liczba oznaczeń wynosiła 10?
- e) Po zapoznaniu się z treścią podrozdziału 6. 1. 4 „Podsumowanie wyników analiz spektroskopowych” jestem zdania, że podrozdział ten (może nieco inaczej nazwany), powinien być umieszczony po obecnym podrozdziale 6. 1. 5, bo zawiera stwierdzenie (wniosek) wynikający z badań zamieszczonych w podrozdziale 6. 1. 5. Ponadto w 2wd podrozdziału 6. 1. 4 powinno być: analizy ilościowej polimeroasfaltów.
- f) Wnioski warto było ponumerowane i powinny być one, moim zdaniem, sformułowane nieco szerzej (bardziej szczegółowo).
- g) Jeżeli z bibliografii wyłączono normy i umieszczono je w osobnym wykazie to podobnie należało postąpić ze stronami internetowymi, które pozostawiono w bibliografii.

## **5. PODSUMOWANIE I WNIOSEK KOŃCOWY**

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Marii Ratajczak pt: „Oznaczenie zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych przy wykorzystaniu chemicznych metod instrumentalnych” rozwiązuje postawione oryginalne zadanie naukowe mieszczące się w dyscyplinie inżynieria lądowa, geodezja i transport.

Temat recenzowanej rozprawy jest aktualny i ma znaczenie naukowe i aplikacyjne, a sformułowany cel i hipotezy badawcze w liczbie pięciu są zasadne i oryginalne. Cel został osiągnięty. Hipotezy badawcze zostały udowodnione (z drobną uwagą dyskusyjną zgłoszoną do hipotezy czwartej).



Autorka rozprawy wykazała się wystarczającą znajomością aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętym tematem, umiejętnością programowania i prowadzenia badań doświadczalnych. Zrealizowała, moim zdaniem, obszerny zakres badań, otrzymała oryginalne i wartościowe rezultaty, które wnikliwie przeanalizowała i krytycznie oceniła oraz sformułowała właściwe wnioski. Wskazała także w rozprawie kierunki dalszych badań naukowych. Świadczy to o jej bardzo 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 i porządkowy i powinny pomóc Autorce podczas przygotowywania artykułów do czasopism naukowych.

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

**Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Ratajczak spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim określone w aktach prawnych wymienionych w punkcie 1 niniejszej recenzji i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

Ponadto uważam za zasadne podjęcie dyskusji wniosku o wyróżnienie rozprawy, który niniejszym zgłaszam, mając na uwadze jej wartości naukowe i aplikacyjne.

