

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Czajki-Warownej
pt. „ Biokompozyty modyfikowane chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin”

wykonana na podstawie pisma Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na
Politechnice Warszawskiej z dnia 20 grudnia 2024 roku

Aktualność tematyki rozprawy

Rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa, ale ponad wszystko - rosnąca ilość odpadów na bazie polimerów, skłania liczne gremia do działania. Jednym ze sposobów takich działań jest opracowywanie nowych materiałów, które będą wykazywały dobre właściwości użytkowe, łatwość przetwórstwa i przede wszystkim możliwość i łatwość recyklingu. Alternatywę dla takich rozwiązań stanowią biokompozyty. Szczególnym zainteresowaniem w przemyśle kompozytowym cieszą się włókna pochodzenia drzewnego lub roślinnego, ze względu na ich odnawialność, dostępność, niską cenę oraz zadowalające właściwości mechaniczne. Jednak wykorzystywanie włókien do modyfikacji polimerów wymaga specjalnego wyselekcjonowania z roślin frakcji (włókien/cząstek) o ściśle określonych parametrach co znacząco podwyższa koszt modyfikatora. Tańszym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie wypełniaczy pozyskanych z przemysłu rolno-spożywczego. Można je pozyskiwać z każdej części rośliny, co obniża koszty surowca oraz zwiększa korzyści dla środowiska, gdyż pozostałość poprodukcyjna może być zagospodarowana w całości, a nie wyrzucona na pola czy wysypiska. Tego typu biokompozyty na bazie lignocelulozowych wypełniaczy i termoplastów są mniej obciążające dla środowiska, można je produkować również metodami typowymi do przetwórstwa tworzyw sztucznych. Mają one bardzo duży potencjał aplikacyjny, jednak ich użycie jest ograniczone ze względu na gorsze właściwości mechaniczne i zwiększoną chłonność wody w porównaniu do nienapełnionej osnowy. Rozwiązaniem tych problemów może być modyfikacja wypełniacza lignocelulozowego mająca na celu zwiększenie adhezji na granicy komponentów poprzez zwiększenie hydrofobowości wypełniacza i/lub jego chemiczne związanie z osnową

Doktorantka zwróciła uwagę na fakt, że w literaturze dostępne są prace opisujące modyfikację chemiczną włókien celulozowych czy modelowych materiałów

lignocelulozowych, na przykład na drodze estryfikacji w warunkach kondensacji kwasu mlekowego. Jednakże wykazała, że istnieje luka w informacjach dotyczących estryfikacji włókien odpadowych kwasem mlekowym i zastosowania takich materiałów do tworzenia biokompozytów z biopolimerami syntetycznymi. Świadczy to o słuszności podjętej tematyki badań.

Charakterystyka ogólna pracy

Recenzowana rozprawa doktorska wykonana została pod kierunkiem promotor Pani prof. dr hab. inż. Joanny Ryszkowskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej oraz współpromotora pana dr hab. inż. Andrzeja Plichy, prof. PW.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Czajki-Warownej pt. „Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin” wydana została w formie monografii i oparta jest na autorskich wynikach badań. Monografia liczy łącznie 229 stron uwzględniając w tym spis rysunków, tabel, spis literatury oraz dorobek naukowy Autorki.

Rozprawa ma typowy, klasyczny układ, z wyraźnym podziałem na część literaturową i część badawczą. Rozdział 1 to wprowadzenie do tematyki pracy, która została szczegółowo rozwinięta w rozdziale 2, a cel i zakres badań omówione zostały w rozdziale 3.

Część eksperymentalną (metody badawcze) opisano w rozdziale 4. Badania i ich wyniki omówione są w szeroko rozwiniętym rozdziale 5.

Podsumowanie dysertacji zamieszczono w rozdziale 6. Streszczenie pracy w języku polskim i angielskim Doktorantka zamieściła na początku monografii.

W części literaturowej rozprawy Pani mgr inż. Anna Czajka-Warowna omówiła naturalne napełniacze włókniste i proszkowe wykorzystywane do wytwarzania struktur kompozytowych ze szczególnym uwzględnieniem pozostałości przemysłu rolno-spożywczego tj. wyłoków z aronii, wyśłoków buraczanych i słomy pszennej. W oparciu o dostępne publikacje naukowe Autorka przedstawiła w kolejnym punkcie rozdziału charakterystykę biotworzyw i biokompozytów. Doktorantka zwróciła uwagę na potencjalne problemy wynikające z ich wytwarzania i stosowania. W rozdziale tym omówiła również metody modyfikacji materiałów lignocelulozowych i ich biokompozytów.

Doktorantka poprzez bardzo dogłębne studia literaturowe (272 pozycje literaturowe), wykazała, że zagadnienie związane z tematyką jej badań jest dość powszechnie opisywane, ale nie do końca uwzględnia problem badawczy, który postawiła w swojej pracy.

Część literaturowa dysertacji potwierdza, że Autorka dokonała odpowiedniej oceny źródeł obszaru związanego z tematyką pracy (w tym również najnowszej literatury światowej, patentów). W dogłębny i przekonujący sposób sformułowane zostały wnioski dotyczące wykonanych prac potwierdzone doniesieniami literaturowymi. Pani Czajka-Warowna wykazała się dużym doświadczeniem i poprawnością w ocenie swoich badań między innymi dzięki prawidłowemu doborowi technik badawczych.

Rozprawa jest poprawnie i bardzo starannie napisana. Autorka używa naukowego języka.

Ocena merytoryczna pracy

Przegląd literatury dokonany przez Autorkę pracy oraz doświadczenie naukowe pozwoliły na wskazanie hipotezy pracy, która zakładała polepszenie wybranych właściwości biokompozytów na bazie biotworzyw syntetycznych i odpadów lignocelulozowych z przemysłu spożywczego poprzez modyfikacje chemiczną tych ostatnich, na drodze estryfikacji kwasem mlekowym.

To pomogło w dokładnym sprecyzowaniu celu badań. Mgr inż. Anna Czajka-Warowna w swojej pracy za cel przyjęła poprawę wybranych właściwości biokompozytów poprzez chemiczną modyfikację materiałów lignocelulozowych wykorzystywanych jako wypełniacze biotworzyw.

Tak sprecyzowane hipoteza i cel pozwoliły wyodrębnić zakres badań, który korelował z przedstawioną w dalszej części pracy metodyką i wynikami.

Doktorantka do realizacji prac jako wypełniacze wybrała trzy pozostałości poprodukcyjne: wytloki z aronii (WA), wysłodki buraczane (WB) i słomę pszenną (SP), które po określeniu składu chemicznego i charakterystyce spektroskopowej zostały zmodyfikowane.

Pani Anna Czajka-Warowna swoje prace nad wypełniaczami rozpoczęła od wytypowania najkorzystniejszych parametrów modyfikacji na podstawie serii reakcji wykonanych w małej skali, określając optymalne parametry reakcji modyfikacji wypełniaczy, tj.: rodzaj kwasu (kwas mlekowy, LAc), jego stosunek masowy do suchego wypełniacza (1:1) i temperaturę (160 °C). Dla reakcji w powiększonej skali optymalny czas kondensacji wyniósł 11 h (w bezkatalitycznym środowisku reakcji). Opracowane parametry posłużyły Jej następnie do modyfikacji lignocelulozy prowadzonych w większej skali. Zmodyfikowane wypełniacze zostały przebadane analogicznie jak niemodyfikowane z wykorzystaniem metod spektroskopowych i termicznych. Autorka określiła rozkład wielkości i morfologię cząstek. Na podstawie badań FTIR potwierdziła modyfikację wypełniaczy na drodze reakcji

estryfikacji, w wyniku której otrzymała estryfikowany napełniacz lignocelulozowy LAc i/lub OLAs oraz niezwiązane OLAs, resztki nieprzereagowanego substratu i produkt uboczny: LA. Autorka stwierdziła, że skład mieszaniny i efektywność estryfikacji różnią się w zależności od zastosowanych warunków procesu i użytego napełniacza, oraz, że modyfikacja z użyciem LAc zmniejsza odporność termiczną napełniaczy.

Po tych analizach wytypowała najefektywniejszy stopień napełnienia i rozmiar cząstek do wytworzenia biokompozytów z osnową biodegradowalnego polilaktydu (PLA) i poli(3-hydroksymaślanu-co-3-hydroksywalerianu) (PHBV). Jako uzupełnienie badań wykonała również biokompozyty z dodatkiem oligomerycznego przedłużacza łańcucha. Określiła wpływ dokonanej chemicznej modyfikacji na właściwości mechaniczne, mechaniczno-dynamiczne, reologiczne, termiczne i chłonność wody biokompozytów. Doktorantka wyniki porównała do wyników uzyskanych dla kompozytów z niemodyfikowanymi napełniaczami i do nienapełnionych tworzyw – PLA i poli(3-hydroksymaślanu-co-3-hydroksywalerianu) (PHBV). Określiła wpływ modyfikacji na proces krystalizacji izotermicznej biokompozytów oraz wykazała stopień rozdrobnienia biokompozytów w próbie symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej.

Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w monografii to:

- potwierdzono sukces estryfikacji grup hydroksylowych WA, WB i SP z użyciem LAc poprzez wbudowanie OLAs w strukturę napełniaczy,
- potwierdzono poprawę adhezji na granicy napełniacz-osnowa zarówno dla kompozytów na bazie PLA jak i PHBV, spowodowane hydrofobizacją napełniacza i zwiększeniem jego kompatybilności z osnową,
- plastyfikujące działanie niezwiązanych, jak i związanych OLAs wytworzonych *in situ* w procesie modyfikacji napełniacza (wzrost zdolności do plastyfikacji wraz ze zwiększeniem zawartości wolnych OLAs),
- oligomeryczny przedłużacz łańcucha ADR wpływa znacząco na zdolność do krystalizacji kompozytów i wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne, w szczególności dla biokompozytów napełnionych cząstkami o wydłużonym kształcie,
- modyfikacja napełniacza WA z użyciem LAc pozwoliła uzyskać najbardziej korzystne zmiany właściwości jego biokompozytów w porównaniu do biokompozytów z modyfikowanymi WB i SP,
- modyfikacja z użyciem LAc ma pozytywny wpływ na dezintegrację biokompozytów w warunkach symulowanego kompostowania.

Na podstawie wysuniętych wniosków Pani mgr inż. Anna Czajka-Warowna potwierdziła hipotezę badawczą. Ważnym jest również, jak stwierdziła Doktorantka, że estryfikowane z użyciem LAc napełniacze lignocelulozowe (w szczególności WA) mają duży potencjał aplikacyjny - jako napełnienie PLA pełniącego funkcję opakowania spożywczego, niezbędne jest jednak przeprowadzenie dodatkowych badań co zapewne będzie stanowiło dalszy etap pracy naukowej Doktorantki.

Oceniając całość przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników stwierdzam, że cel i założenia pracy zostały osiągnięte. Doktorantka dokonała podsumowania właściwości wytworzonych biokompozytów. Ponadto w sposób przejrzysty i jednoznaczny określiła **przebieg procesu modyfikacji napełniaczy i jej wpływ na strukturę, właściwości fizykomechaniczne oraz na biodegradowalność wytworzonych na ich podstawie wybranych materiałów.**

Uwagi dodatkowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa w sposób uporządkowany i dogłębny prezentuje badani od postawionego celu do jego zrealizowania. Tematyka, jak i badania są posadowione w tematyce modyfikacji materiałów polimerowych w dyscyplina inżynieria materiałowa. Praca napisana jest poprawnym językiem. Trudno spotkać niedociągnięcia nawet edycyjne. Doktorantka udowodniła umiejętność dogłębnej analizy stanu wiedzy jak również zdolność interpretacji wyników badań.

Podczas lektury powierzonej mi do recenzji pracy nasunęły mi się również pytania:

- jak dobierany był katalizator do reakcji modyfikacji napełniaczy?
- modyfikacja napełniaczy wpłynęła na ich hydrofobowość, czy w związku z tym tylko biokompozyty na osnowie PLA będą nadawały się do kompostowania, nie przedstawiła Pani próby z biokompozytem na osnowie PHBV;
- na str. 115 stwierdziła Pani, że zmodyfikowane napełniacze WA i WB wykazywały zdolność do zbrylania, czy zmodyfikowany napełniacz SP nie wykazywał takich tendencji?
- czy istnieje jakaś zależność właściwości napełniaczy (WA, WB, PS) od miejsca z jakiego je pozyskano – czy warunki glebowe, klimat itp. wpłyną na ich właściwości?

-
- czym może być spowodowana wykazana przez Panią bardzo wysoka zawartość hemiceluloz w napelniaczu SP?
 - czy szacowała Pani koszt produkcji kompozytu ze zmodyfikowanej napelniaczami w porównaniu z niemodyfikowanymi?

Wniosek końcowy

Praca Pani mgr inż. Anny Czajki-Warownej mieści się w dyscyplinie inżynieria materiałowa, w zakresie technologicznych aspektów kształtowania właściwości użytkowych materiałów polimerowych. Postawiony przez Doktorantkę cel pracy został osiągnięty.

Reasumując, rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Czajki-Warownej stanowi interesujące rozwinięcie badań dotyczących wytwarzania biokompozytów bazie dwóch biodegradowalnych polimerów: PLA i PHBV napęlnionych pozostałościami przemysłu rolno-spożywczego tj. :WA, WB i SP. Doktorantka wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Czajki-Warownej spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z późniejszymi zmianami i wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Niniejszym wnioskuję również do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o przyznanie wyróżnienia przedłożonej mi do recenzji rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Anny Czajki-Warownej, pt. „Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin”. Tematyka badawcza pracy doktorskiej stanowi ważną część badań nad wytworzeniem biokompozytów na bazie dwóch biodegradowalnych polimerów: PLA i PHBV napęlnionych pozostałościami przemysłu rolno-spożywczego tj. : wycłoki aronii (WA), wycłoki buraków (WB) i słomy pszennej (SP). Tworzenie biokompozytów z zawartością lignocelulozy będącej odpadem przemysłu rolno-spożywczego wydaje się szczególnie interesujące w kontekście racjonalnej gospodarki odpadami. Doktorantka szczególnie duży wkład wniosła w dyscyplinę, uzyskując nową wiedzę na temat możliwości modyfikacji pozostałości z przemysłu rolno-spożywczego w procesie estryfikacji kwasem mlekowym. Wykonała charakterystykę struktury otrzymanych materiałów jak i opisała wpływ badanych napęlniaczy naturalnych na wybrane właściwości użytkowe otrzymanych materiałów. Prowadzenie takich badań ma duże

znaczenie dla wielu gałęzi przemysłu ale szczególnie dla przemysłu opakowaniowego. Ponadto na wyróżnienie zasługuje poziom badań z zakresu biokompozytów oraz biegłość i wnikliwość Doktorantki w interpretacji wyników. Potwierdzeniem dobrego warsztatu badawczego z pewnością jest lista publikacji wydanych w czasopismach z listy JCR, lista 11 konferencji w których brała czynny udział oraz wykaz realizowanych projektów badawczych, szkoleń i staży naukowych.

Podsumowując, praca Pani mgr inż. Anny Czajki-Warownej przewyższa podstawowe wymagania stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk technicznych.

Prof. dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz

