

**Prof. dr hab. Beata Podkościelna**  
Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych  
Katedra Chemii Polimerów  
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin  
tel: +48 81 524 22 51 w. 137

**RECENZJA**  
**rozprawy doktorskiej mgr Marty Dobrosielskiej**

pt.

*„Nowe aspekty wykorzystania biogenicznej krzemionki jako napelniacza w kompozytach polimerowych”*

**Podstawa:** uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej nr. 566/11/2024 z dnia 20 grudnia 2024 oraz pismo Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr hab. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 3 lutego 2025.

**Podstawa prawna:** Ustawa z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) a także wymaganiami określonymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742).

**Cel i zakres pracy**

Rozprawa doktorska mgr Marty Dobrosielskiej wykonana została na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod opieką naukową prof. ucz. dr hab. Renaty Dobruckiej oraz prof. ucz. dr hab. Roberta Przekopa. Badania finansowane były przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej w ramach projektu „Zaawansowane biokompozyty dla Gospodarki jutra BIO-GNET” NP POIR.04.04.00-00-1792/18-00. Część badań realizowano także w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu.

Recenzowana praca dotyczy zastosowania amorficznej ziemi okrzemkowej jako napelniacza w kompozytach polimerowych. Badania obejmowały rozdział bionapelniacza na frakcje o różnych wielkościach cząstek oraz jego wykorzystanie w kompozytach polilaktydowych i poliamidowych a także żywicach epoksydowych. Analizowano strukturę



napełniacza, właściwości mechaniczne kompozytów oraz ich starzenie w warunkach eksploatacyjnych.

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Marty Dobrosielskiej wpisuje się w aktualne trendy poszukiwania ekologicznych rozwiązań w dziedzinie materiałów kompozytowych. Jednym z obiecujących kierunków jest wykorzystanie naturalnych napełniaczy jako alternatywy dla tradycyjnych, syntetycznych dodatków.

Ziemia okrzemkowa, będąca amorficzną formą krzemionki pochodzenia biologicznego, wyróżnia się wysoką dostępnością, niską toksycznością i korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi. Zastosowanie jej jako napełniacza w kompozytach polimerowych ma istotne znaczenie z kilku powodów. Po pierwsze, w przypadku biodegradowalnych polimerów, dodatek naturalnego napełniacza wspiera ideę zrównoważonego rozwoju i ogranicza negatywny wpływ tworzyw sztucznych na środowisko. Po drugie, w przypadku trwałych polimerów o szerokim zastosowaniu przemysłowym, odpowiedni dobór napełniacza może poprawić ich właściwości użytkowe, jednocześnie zmniejszając ilość polimerowych składników w kompozycie.

Badania nad modyfikacją tych materiałów za pomocą ziemi okrzemkowej mogą przyczynić się do poprawy ich właściwości mechanicznych, termicznych oraz odporności na starzenie, co zwiększa ich potencjał aplikacyjny. W związku z tym temat ten stanowi istotne zagadnienie naukowe, które łączy aspekty technologiczne, środowiskowe i ekonomiczne, a jego wyniki mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, od opakowań po motoryzację i inżynierię materiałową.

### **Ocena układu rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr Marty Dobrosielskiej została napisana w języku polskim i przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru dziesięciu artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z bazy JCR. Praca liczy 300 stron i składa się z 2 głównych części, przy czym druga część licząca 218 stron to kopie prac, na których oparta jest dysertacja. Jako pierwsze w pracy umieszczone jest streszczenie w j. polskim i angielskim. Następnie Autorka prezentuje wykaz publikacji monotematycznych na których oparta jest rozprawa. Wykaz stosowanych skrótów kończy tę wstępną część pracy. Część pierwszą pracy rozpoczyna *Wprowadzenie*, w którym Autorka omawia zagrożenia wynikające ze stosowania tworzyw sztucznych oraz zasady zielonej chemii. Rozdział 2



opisuje dotychczasowy stan wiedzy z zakresu przedmiotu, czyli charakterystykę i właściwości fizykochemiczne ziemi krzemkowej. Następnie przedstawione jest zastosowanie ziemi krzemkowej w kompozytach termoplastycznych na podstawie danych literaturowych. Autorka skupia się na kompozytach z dodatkiem ziemi krzemkowej na osnowie polimerów termoplastycznych (głównie PLA). Kolejny podrozdział opisuje *Kompozyty na matrycy poliamidowej i inne kompozyty termoplastyczne*. Ostatni podrozdział opisuje kompozyty duroplastyczne, do których modyfikacji wykorzystano ziemię krzemkową. Rozdział 3 zawiera *Cele badawcze* wśród których wyróżnić można:

- Opracowanie efektywnego procesu frakcjonowania naturalnego napelnacza, umożliwiającego pełną kontrolę wielkości cząstek i właściwości kompozytu.
- Uzyskanie stabilnych i powtarzalnych parametrów geometrycznych napelnacza.
- Wytworzenie materiału naturalnego o porównywalnych właściwościach do powszechnie stosowanych kompozytów.
- Otrzymanie kompozytu z kontrolowanym czasem starzenia poprzez odpowiednie modyfikacje ziemi krzemkowej.

Rozdział 4 zawiera *Zakres prac eksperymentalnych i metodyka badawcza*. Z kolei Rozdział 5 opisuje uzyskane najważniejsze wyniki prac badawczych. Podsumowanie najważniejszych rezultatów badań znajduje się w Rozdziale 6. Tę część pracy kończy cytowana literatura dotycząca omawianej tematyki badawczej (78 pozycji).

Praca zawiera jeszcze wykaz dorobku naukowego Doktorantki (Rozdział 8). Układ pracy jest czytelny, brakuje mi tylko jasno postawionej *Hipotezy badawczej*.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr Marty Dobrosielskiej została przedłożona jako opracowanie zawierające 10 opublikowanych artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR. Artykuły wchodzące w skład rozprawy doktorskiej ukazały się w latach 2020–2024 w czasopismach naukowych o wysokich wartościach Impact Factor (IF) oraz punktacji MNiSW. Łącznie opublikowano 10 prac w następujących czasopismach:

Materials (4 publikacje, IF = 3.1–3.748, MNiSW = 140),

Polymers (4 publikacje, IF = 4.7–5.0, MNiSW = 100),

Scientific Reports (1 publikacja, IF = 3.8, MNiSW = 140),

Przemysł Chemiczny (1 publikacja, IF = 0.5, MNiSW = 100).



Sumaryczny Impact Factor wszystkich prac wynosi ok. 35, a łączna liczba punktów MNiSW to 1200, co stanowi bardzo dobry wynik i zdecydowanie przewyższa przyjęte standardy. Niestety podane dane IF zawierały nieścisłości, dla wszystkich lat autorka podawała tę samą wartość (Materials, Polymers) a dla Scientific Reports i Przemysłu Chemicznego wartości były błędne.

We wszystkich pracach pani Dobrosielska jest pierwszym autorem, a autorami korespondencyjnymi są Promotorzy pracy. Wszystkie artykuły są wieloautorskie mają od 4 do 10 autorów. Analizując udział Doktorantki w tworzeniu prac na podstawie *Author contributions* załączonych publikacji wynika, iż w 1 z 10 prac pani Dobrosielska jest współtwórcą koncepcji badań a we wszystkich pracach jest głównym wykonawcą części eksperymentalnej oraz brała aktywny udział w badaniach fizykochemicznych, oraz ich interpretacji. Niestety nie odnalazłam w pracy oświadczeń o wkładzie w pracę wszystkich autorów oraz samej Doktorantki. Prezentowane prace są tematycznie spójne ze sobą i zawierają problematykę opisaną w przedłożonej do recenzji dysertacji.

**W artykule H1** (*Biogenic Composite Filaments Based on Polylactide and Diatomaceous Earth for 3D Printing Dobrosielska M., Przekop R.E., Sztorch B., Brząkalski D., Zgłobicka I., Łepicka M., Dobosz R., Kurzydłowski K.J., Materials 13, 20, 4632, 2020*) opisano nowe kompozyty oparte na polilaktydzie (PLA) i ziemi okrzemkowej, i ich wykorzystanie do druku 3D metodą osadzania topionego materiału (FDM). Badano wpływ dwóch frakcji ziemi okrzemkowej (<40  $\mu\text{m}$  i 40–63  $\mu\text{m}$ ) na właściwości kompozytów, stosując różne stężenia wypełniacza (0–5% wag.). Próbkę analizowano pod kątem zwilżalności, stabilności, parametrów druku oraz właściwości mechanicznych. Wyniki wykazały, że wielkość cząstek oraz wtórna granulacja wpływają na drukowalność i właściwości mechaniczne kompozytów. **W artykule H2** (*A New Method of Diatomaceous Earth Fractionation—A Bio-Raw Material Source for Epoxy-Based Composites Dobrosielska M., Dobrucka R., Gloc M., Brząkalski D., Szymański M., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Materials, 14, 1663, 2021*) Autorzy opracowali nową metodę frakcjonowania ziemi okrzemkowej, pozwalającą na uzyskanie wypełniacza o kontrolowanym rozkładzie wielkości cząstek. Badania wykazały, że różne frakcje ziemi okrzemkowej mają odmienne właściwości i mogą być skutecznie stosowane jako wypełniacz w żywicach epoksydowych. Przeanalizowano wpływ składu i parametrów wypełniacza na właściwości mechaniczne kompozytów. Wyniki potwierdziły, że odpowiednio dobrana frakcja ziemi okrzemkowej może poprawić wytrzymałość materiału



nawet o 35% oraz zwiększyć jego odporność na uderzenia. **Artykuł H3** (*Methodological Aspects of Obtaining and Characterizing Composites Based on Biogenic Diatomaceous Silica and Epoxy Resin Dobrosielska M., Dobrucka R., Brząkański D., Gloc M., Rębiś J., Głowacka J., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Materials, 14, 4607, 2021*) opisuje badania wpływu metod przygotowania ziemi okrzemkowej na właściwości mechaniczne kompozytów epoksydowych. Analiza wykazała, że sposób odgazowania i rodzaj formy odlewniczej mają istotny wpływ na wytrzymałość i strukturę materiału. Próbkę w formach silikonowych wykazywały lepsze właściwości dzięki skuteczniejszemu odgazowaniu, a większa zawartość wypełniacza zwiększała wytrzymałość na rozciąganie i złamanie. Wyniki badań pozwalają określić optymalne warunki wykorzystania ziemi okrzemkowej w kompozytach epoksydowych. **W artykule H4** (*Influence of Diatomaceous Earth Particle Size on Mechanical Properties of PLA/Diatomaceous Earth Composites Dobrosielska M., Dobrucka R., Brząkański D., Frydrych M., Kozera P., Wieczorek M., Jalbrzykowski M., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Materials, 15, 3607, 2022*) analizowano wpływ wielkości cząstek ziemi okrzemkowej na właściwości mechaniczne kompozytów PLA. Podział cząstek metodą sedymentacji pozwolił uzyskać frakcje o różnej strukturze, co znacząco wpłynęło na wytrzymałość na rozciąganie, odporność na uderzenia i elastyczność materiału. Wyniki wskazują, że kontrolowanie wielkości cząstek ziemi okrzemkowej może być kluczowe dla optymalizacji właściwości biokompozytów. **W artykule H5** (*Biocomposites Based on Polyamide 11/Diatoms with Different Sized Frustules Dobrosielska M., Dobrucka R., Kozera P., Kozera R., Kołodziejczak M., Gabriel E., Głowacka J., Jalbrzykowski M., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E.; Polymers, 14, 3153, 2022*) badano amorficzną ziemię okrzemkową jako wypełniacz dla biodegradowalnego poliamidu 11, uzyskanego ze źródeł naturalnych. Przetestowano biokompozyty zawierające od 2,5 do 20% wypełniacza, analizując ich właściwości mechaniczne i termiczne. Wyniki pokazały, że większa ilość ziemi okrzemkowej (10–20%) poprawia wytrzymałość mechaniczną materiału, zwłaszcza jego moduł sprężystości i wytrzymałość na zginanie. Proces frakcjonowania wypełniacza pozwala lepiej kontrolować właściwości kompozytu, co czyni go atrakcyjnym rozwiązaniem dla zastosowań przemysłowych. **Artykuł H6** (*Polyamide 11 Composites Reinforced with Diatomite Biofiller—Mechanical, Rheological and Crystallization Properties Dobrosielska M., Dobrucka R., Pajewska-Szmyt M., Brząkański D., Kozera P., Martyla A., Gabriel E., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Polymers, 15, 1563, 2023*) prezentuje otrzymywanie kompozytów PA11 zawierających diatomit poddany silanizacji, w celu poprawy adhezji między fazą organiczną i



nieorganiczną. Badania mechaniczne, reologiczne oraz dynamiczna analiza mechaniczna wykazały, że zmodyfikowany diatomit korzystnie wpływa na właściwości materiału, zwiększając jego odporność mechaniczną i sztywność. Dodatkowo eksperymenty potwierdziły, że zastosowanie środka silanizującego sprzyja tworzeniu stabilnej struktury hydrofilowo-hydrofobowej w kompozycie. **W artykule H7** (*Beeswax as a natural alternative to synthetic waxes for fabrication of PLA/Diatomaceous earth composites Dobrosielska M., Dobrucka R., Kozera P., Brząkański D., Gabriel E., Głowacka J., Jałbrzykowski M., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Scientific Reports, 12, 1161, 2023*) autorzy opracowali biokompozyty na bazie polilaktydu (PLA) i ziemi okrzemkowej, stosując jako dodatki naturalny wosk pszczeli oraz syntetyczny wosk. Eksperymenty wykazały, że dodatek wosku wpływa na właściwości przetwórcze i mechaniczne kompozytów, a użycie wosku pszczelego dodatkowo podnosi ich ekologiczny charakter. Analizy reologiczne i mechaniczne ujawniły istotne zmiany w wytrzymałości na rozciąganie, udarność oraz właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych materiałów. **Artykuł H8** (*Effect of Wax Additives and Silanization of Diatom Surfaces on Thermomechanical Properties of Polylactide Composites Dobrosielska M., Dobrucka R., Pajewska-Szmyt M., Kozera P., Gabriel E., Głowacka J., Brząkański D., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Polymers, 14, 5511, 2022*) prezentuje, jak dodatki woskowe i silanizacja ziemi okrzemkowej wpływają na właściwości termomechaniczne kompozytów polilaktydowych. Badania wykazały, że odpowiednie modyfikacje poprawiają przetwarzalność materiału, zwiększając wskaźnik płynięcia, a także wpływają na wytrzymałość mechaniczną, w tym odporność na rozciąganie i uderzenia. Dodatkowo, zastosowanie silanizowanej ziemi okrzemkowej zwiększa płynność materiału nawet o 64%, a różne rodzaje wosków modyfikują interakcje między składnikami kompozytu. **Artykuł H9** (*Effect of wax type on selected properties of biocomposites Dobrosielska M., Dobrucka R., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Przemysł Chemiczny, 103, 7, 2024*) analizuje wpływ różnych rodzajów wosków na właściwości biokompozytów na bazie polilaktydu (PLA) z dodatkiem ziemi okrzemkowej. Badania wykazały, że odpowiednia modyfikacja wpływa na poprawę elastyczności materiału, zmienia charakter hydrofilowo-hydrofobowy powierzchni oraz zwiększa kąt zwilżania o 27% w porównaniu do czystego PLA. **Artykuł H10** (*The Influence of Environmental Factors on the Degradation of PLA/Diatomaceous Earth Composites Dobrosielska M., Dobrucka R., Brząkański D., Pajewska-Szmyt M., Kurzydłowski K.J., Przekop R.E., Polymers, 16, 1450, 2024*) opisuje badania wpływu ziemi okrzemkowej oraz różnych silanów na degradację kompozytów PLA, dodatkowo modyfikowanych woskami syntetycznym i





naturalnym. Próbkę poddano działaniu promieniowania UV oraz światła słonecznego, badania wykazały, że modyfikacja silanami przyspiesza rozkład materiału nawet dwukrotnie w porównaniu do czystego PLA. Naturalny воск poprawiał dyspersję wypełniacza i ograniczał degradację powierzchni.

Podsumowując bardzo ogólnie przedstawione przez Doktorantkę badania można wyróżnić następujące wnioski:

1. **Frakcjonowanie ziemi okrzemkowej** poprawia właściwości kompozytów – większe cząstki ( $>40\text{ }\mu\text{m}$ ) powodują aglomerację, co negatywnie wpływa na właściwości materiału.
2. **Silanizacja** znacząco poprawia reologię i właściwości mechaniczne kompozytów, zwiększając płynność i elastyczność, zwłaszcza przy zastosowaniu silanu APTES.
3. **Rodzaj i wielkość cząstek napelniacza** wpływa na hydrofobowość powierzchni – duże cząstki obniżają odporność na wodę, tworząc centra hydrofilowe.
4. **Dodatki wosków** umożliwiają kontrolę właściwości kompozytów – воск pszczeli poprawia przetwarzalność, a syntetyczny zwiększa wytrzymałość na rozciąganie.
5. **Degradacja i odporność UV** – zastosowanie odpowiednich kombinacji silanów i wosków pozwala kontrolować proces starzenia kompozytów i ograniczać degradację powierzchniową.

Jestem pod ogromnym wrażeniem ilości badań ujętych w publikacjach, widać, że Doktorantka jest częścią bardzo aktywnej i niezwykle prężnej grupy badawczej. Jestem przekonana, że miała okazję poznać nie tylko warsztat syntezowy ale również szeroki wachlarz badań wynikający z udziału w projekcie różnych specjalistów w swojej tematyce.

Na wyróżnienie zasługuje także całociowy dorobek Doktorantki to: 20 publikacji według *Web of Science*, 1 przyznany patent także 8 zgłoszeń patentowych oraz udział w 3 grantach badawczych jako wykonawca. Gratuluje Promotorom i Doktorantce takich osiągnięć. Proszę o odpowiedź na następujące pytania do zaprezentowanych badań:

1. Jakie konkretne mechanizmy wpływają na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów PLA z ziemią okrzemkową w zależności od zastosowanej frakcji ziemi okrzemkowej?
2. W jaki sposób proces silanizacji, szczególnie zastosowanie silanu APTES, wpływa na oddziaływanie pomiędzy między fazą organiczną (PLA) a nieorganiczną (ziemia okrzemkowa) w kompozytach?



3. W jaki sposób obecność wosków (pszczelich i syntetycznych) wpływa na odporność kompozytów PLA/ziemia krzemkowa na degradację pod wpływem promieniowania UV?

Podane powyżej pytania czy komentarze wynikają z ciekawości recenzenta i nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy.

**Wniosek końcowy:**

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez

**mgr Martę Dobrosielską rozprawa doktorska**

pt.

*„Nowe aspekty wykorzystania biogenicznej krzemionki jako napelnacza w kompozytach polimerowych”*

spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w Ustawie z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) a także wymaganiami określonymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742). Dlatego też kieruję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej wniosek o dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Ponadto, mając na uwadze bardzo duży zakres wykonanej pracy eksperymentalnej, znaczny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników, wysoki poziom merytoryczny prezentowanych badań opublikowanych w czasopismach z listy JCR o łącznym IF ~ 35 (punkty MNiSW=1200) wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie ocenianej dysertacji.

Lublin, 14.03.2025

*Beata Podkościelna*

