POLITECHNIKA POZNAŃSKA

prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
czł. koresp. PAN
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 21.01.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Radzik

zatytułowanej

„Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza"

opracowana na zlecenie

Dziekana Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej

dra hab. inż. Piotra Michorczyka, prof. PK

(pismo o numerze C07.510.1684.2021 z dnia 17.11.2021 r.)

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Radzik została zrealizowana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Krzysztofa Pielichowskiego – wybitnego specjalisty w obszarze nauki o polimerach oraz dr inż. Agnieszki Leszczyńskiej – pełniącej funkcję promotor pomocniczej. Nadmieniam, że dysertację doktorską wykonano w ramach projektu badawczego „Wpływ modyfikowanych nanokryształów celulozy na strukturę oraz właściwości termiczne i mechaniczne inżynierskich kompozytów poliamidowych z surowców odnawialnych", nr UMO-2015/19/B/ST8/0106, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, co *a priori* potwierdza oryginalność i ważność podjętego tematu badawczego.

Tematyka poruszana w ramach niniejszej pracy wpisuje się w zagadnienia związane z rozwojem „Zielonej Chemii". Dotyczy wytwarzania przyjaznych dla środowiska naturalnego kompozytów wykorzystując biopoliamid 10.10 oraz nanokrystaliczną celulozę. Liczne ośrodki naukowe i instytuty B+R pracują nad biopolimerami i ich kompozytami. Jest to związane z dwiema głównymi kwestiami: proekologicznym działaniem w trosce o środowisko oraz wyczerpywaniem się naturalnych surowców, w tym ropopochodnych. Dodatkowo celuloza, będąc najbardziej rozpowszechnionym biopolimerem na Ziemi, jak również mając wiele cennych właściwości, może stanowić ciekawy napełniacz/modyfikator polimerów.

Bardzo ważnym zagadnieniem w projektowaniu nowatorskich kompozytów polimerowych są ograniczenia związane z ich stabilnością termiczną – trudności przetwórcze w wyższych temperaturach, powinowactwem dodatków (napełniaczy) do aglomeracji – pogarszanie właściwości mechanicznych, jak również problem z zachowaniem identycznych właściwości wyjściowych (pochodzenie naturalne

SEKRETARIAT WiITCh
Wpłynęło dnia 123/2022
L.Dz. 31 STY. 2022

wymaga optymalizacji oczyszczania/przygotowania/frakcjonowania, celem właściwego przygotowania surowców kompozytowych).

Sformułowany cel pracy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Radzik dotyczący wytwarzania nanokrystalicznej celulozy z zastosowaniem kwasu fosforowego(V) i modyfikowanej bezwodnikiem bursztynowym, a także analiza jej wpływu na właściwości biopoliamidu 10.10 wpisuje się w aktualne wyzwania świata nauki i przemysłu w obszarze wytwarzania biomateriałów kompozytowych do zastosowań inżynierskich. Zakres pracy uznaję z bardzo ważny z punktu widzenia walorów poznawczych – tzw. nowości naukowej, jak i potrzeb rynku zogniskowanego na nowe, proekologiczne materiały kompozytowe – wartość utylitarna.

Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska została przygotowana w klasycznej formie, w języku polskim. Doktorantka zredagowała ją na 154 stronach maszynopisu. Praca obejmuje: wstęp, cel i zakres pracy, część literaturową oraz badania własne. Dodatkowo, zawarto takie rozdziały, jak: spis rysunków, spis tabel, bibliografię, streszczenie oraz podsumowanie w języku angielskim. Na końcu pracy zestawiono osiągnięcia Autorki rozprawy, ale nie wyspecyfikowano tego faktu w zawartym spisie treści. Piśmiennictwo cytowane stanowi 170 pozycji uwzględniających aktualne doniesienia naukowe – publikacje i monografie, jak i dane techniczne – karty charakterystyki surowców/odczynników itp. Pracę wzbogaca 39 rysunków, a także tabele – w liczbie 19.

Na początku pracy Autorka wprowadziła czytelnika w zakres tematyczny rozprawy formułując bardzo ciekawy wstęp, a w dalszym opisie skupiła się na najważniejszych pojęciach związanych ze stosowanymi w pracy polimerami oraz omówiła budowę, źródła oraz metody wytwarzania celulozy i biopoliamidu 10.10. Opisała także współczesne kierunki badań nad otrzymywaniem nanokryształów celulozowych oraz ich modyfikacją. Dokonała również przeglądu literaturowego pod kątem opisanych dotychczas kompozytów wytworzonych na bazie biopoliamidów oraz ich właściwości. W podsumowaniu wstępu teoretycznego dokonała wartościowego komentarza krytycznego – nie zawsze ma to miejsce w redagowanych pracach doktorskich. Na tej podstawie Pani mgr inż. Paulina Radzik zdefiniowała ambitny cel (umieszczając go na początku pracy, przez opisem teoretycznym), który dotyczył określenia najkorzystniejszych warunków wytwarzania modyfikowanych „nanokryształów" celulozowych (CNCs) z zastosowaniem kwasu fosforowego(V), jako czynnika hydrolizującego oraz bezwodnika bursztynowego, jako czynnika modyfikującego, a także oceny i porównania wpływu dodatku niemodyfikowanych i modyfikowanych CNCs na właściwości termiczne i termomechaniczne biopoliamidu 10.10. Aby go zrealizować zaproponowano wytwarzanie CNCs w wodnych roztworach kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V), w celu oceny wpływu typu kwasu zastosowanego do hydrolizy, a także analizę wpływu jego stężenia, na właściwości produktów. Przeprowadzone prace badawcze obejmowały dodatkowo badanie zależności wybranych właściwości CNCs od typu zastosowanego surowca celulozowego (ARBOCEL® UFC100, Avicel® PH-101). Kolejny etap badań obejmował dobór warunków heterogenicznej modyfikacji celulozy bezwodnikiem bursztynowym (temperatury, czasu reakcji oraz stosunku molowego bezwodnika bursztynowego do całkowitej ilości grup hydroksylowych celulozy), w celu wytworzenia modyfikowanego nanonapełniacza o najkorzystniejszych właściwościach, z uwzględnieniem: rozmiarów cząstek, procentowej zawartości fazy krystalicznej oraz stabilności termicznej. Finalny etap prac był związany z wytworzeniem nanokompozytów poliamid 10.10/CNCs

metodą wytłaczania. Sporządzono kompozyty zawierające nanokryształy celulozowe uzyskane z zastosowaniem kwasu fosforowego(V) w najkorzystniejszym stężeniu 76%, przy różnym udziale masowym nanonapełniacza (0,5, 1, 2, 3 i 5%) oraz kompozyty zawierające modyfikowane CNCs. W przypadku stosowania „nanokryształów" estryfikowanych bezwodnikiem bursztynowym przygotowane nanokompozyty obejmowały dwie serie próbek. W pierwszej serii zawierały one 2% mas. napełniacza modyfikowanego przy różnym stosunku molowym nSA:nOH (2:1, 3:1, 5:1, 10:1), natomiast w drugiej serii przygotowano materiały zawierające zmienny udział masowy nanododatku modyfikowanego w optymalnych warunkach (1, 3, 5%).

Do przeprowadzenia badań, jak i wszechstronnej oraz profesjonalnej charakterystyki wytworzonych układów Doktorantka zastosowała niezbędne metody i techniki. Należy wymienić m.in.: DLS, FT-IR, XRD, SEM, AFM, TG oraz DMA. Uznaję ich dobór za w pełni uzasadniony, a dodatkowo stwierdzam, że wykorzystanie ich doprowadziło do zrealizowania dysertacji na bardzo wysokim poziomie merytorycznym. Potwierdzają to uzyskane rezultaty z przeprowadzoną, niezwykle rzetelną, ich interpretacją.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uznaję:

- wykazanie, że zastosowanie kwasu fosforowego(V) do hydrolizy celulozy typu UFC100 pozwala na otrzymanie materiałów o wyższej stabilności termicznej, w porównaniu do otrzymanych z użyciem kwasu siarkowego(VI); udowodniono także, że dobór optymalnych ilości bezwodnika bursztynowego również wpływa na poprawę tego ważnego parametru; wpływ na stabilność finalnych produktów ma ponadto rodzaj wyjściowej celulozy;
- zastosowanie licznych metod i technik (m.in. SEM, DLS, XRD oraz TG) pozwala na najkorzystniejszy dobór warunków hydrolizy (weryfikacja rezultatów) mikrokrystalicznej celulozy, prowadzącej do otrzymania „nanokryształów" o optymalnych właściwościach, z uwzględnieniem: rozmiarów cząstek, stopnia krystaliczności oraz stabilności termicznej; wykazano, że najkorzystniejsze stężenie kwasu fosforowego(V) to 76%, a czas i temperatura hydrolizy wynosiły odpowiednio 90 min. oraz 100°C – otrzymany w tych warunkach nanonapełniacz charakteryzował się temperaturą początku degradacji termicznej wynoszącą 300°C w obecności tlenu, a zawartość frakcji krystalicznej wzrosła z 70% odnotowanych dla surowca do około 76%;
- wykazanie, że działając „optymalnie" bezwodnikiem bursztynowym na CNCs można wpływać na ograniczenia w agregacji i aglomeracji nanocząstek, co ma istotne znaczenie w późniejszym wytwarzaniu kompozytów; stwierdzono ponadto, że najistotniejszy wpływ na właściwości modyfikowanych CNCs wykazywał dobrany stosunek molowy bezwodnika bursztynowego do grup hydroksylowych celulozy – najbardziej korzystne warunki modyfikacji nanokrystalicznej celulozy bezwodnikiem bursztynowych obejmowały zastosowanie nadmiaru molowego bezwodnika wynoszącego 5:1, a temperatury i czasu reakcji odpowiednio 110°C i 120 minut (produkty reakcji prowadzonej w tych warunkach charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną oraz dużą zawartością fazy krystalicznej);
- wykazanie, że zastosowanie „nanokryształów" celulozowych, jako napełniacza w biopoliamidzie 10.10, prowadzi do wyraźnych zmian właściwości termomechanicznych; udowodniono na podstawie badań DMA, że układ o najkorzystniejszych właściwościach, pod względem poprawy sztywności

materiału kompozytowego, zawierał „nanokryształy" celulozowe otrzymane w kwasie fosforowym(V) o stężeniu 76% modyfikowane bezwodnikiem bursztynowym przy stosunku molowym nSA:nOH 5:1, w ciągu 120 minut, w 110°C, a ilość wprowadzonego dodatku wynosiła 2% mas.; odnotowano, że wartość modułu zachowawczego kompozytu wyniosła 2800 MPa, podczas gdy dla kompozytu zawierającego tę samą ilość niemodyfikowanych CNCs wartość ta wyniosła 1757 MPa; Doktorantka wykazała, że zaobserwowany efekt jest związany z mniejszym stopniem zaglomerowania modyfikowanego nanonapełniacza, a tym samym bardziej równomiernym jego zdyspergowaniem w osnowie, w porównaniu do niemodyfikowanych CNCs, co potwierdzono obserwacjami morfologii wytworzonych nanokompozytów;

- udowodnienie, że na skutek wprowadzenia „nanokryształów" celulozowych do PA 10.10 odnotowano wyraźne zmiany temperatur zeszklenia kompozytu, co jest związane z oddziaływaniami polimer - napełniacz, maksymalny udział napełniacza mający korzystny wpływ na ten parametr to 1%;
- wykazanie, że modyfikowana nanokrystaliczna celuloza może być efektywnie użyta do modyfikacji biopoliamidu 10.10 w warunkach przetwórstwa w stopie, powodując poprawę właściwości termomechanicznych kompozytów polimerowych.

W podsumowaniu osiągnięć Doktorantki stwierdzam, że otrzymane rezultaty mają istotną wartość poznawczą, a ponadto stanowią ważny punkt wyjścia do zaproponowania rozwiązań użytkowych z opracowaną nową grupą biokompozytów poliamid 10.10/nanoceluloza. Szkoda, że przed opublikowaniem rezultatów nie dokonano zgłoszeń patentowych dla nowych rozwiązań technologicznych czy materiałów.

Rolą i obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych nieprawidłowości, niedoskonałości czy kwestii dyskusyjnych. Doktorantka nie ułatwiła mi tego zadania, gdyż oceniana praca jest wyjątkowo starannie zredagowana. Nieliczne kwestie edytorsko-stylistyczne pomijam, ze względu na ich marginalne znaczenie. Dodatkowo, stwierdzam, że poziom merytoryczny pracy należy ocenić bardzo wysoko. Nie wskazuję żadnych uwag formalnych do dysertacji doktorskiej, a wyspecyfikowane poniższe pytania/komentarze muszą niejako stanowić dowód mojego pełnego zaabsorbowania jej treści:

- w pracy nie doszukałem się sformułowanej hipotezy, a fakt ten ma dość duże znaczenie w zdefiniowaniu poprawnego celu i zakresu;
- podając jeden z najpowszechniej stosowanych procesów przerobu drewna, w procesie kraft, używano nazwy z wielkiej litery – jest to często występująca nieprawidłowość;
- dobrze w podsumowaniu pracy jest dokonać tabelarycznego zestawienia otrzymanych, najkorzystniejszych rezultatów, skonfrontowanych z aktualną literaturą przedmiotu;
- Doktorantka często używa sformułowania optymalizacja, a takowej nie przeprowadzano w niniejszej pracy; dokonano natomiast doboru najlepszych warunków, wyboru najlepszych właściwości etc.; dla optymalizacji winno się inaczej zaplanować eksperyment i wykorzystać zaawansowane programy optymalizacyjno-statystyczne; w tego typu pracy uważam to za trudne zadanie i śmiało stwierdzam niekoniecznie użyteczne;
- po przeczytaniu ocenianej pracy nasuwa się pytanie: czy uzyskane rezultaty można uogólnić dla wszelkich form nanokrystalicznej celulozy, dedykowanej do modyfikacji poliamidu 10.10?

- w procesie hydrolizy celulozy stosowano silne kwasy mineralne; czy użycie wybranych „zielonych rozpuszczalników" w postaci wyselekcjonowanych ILs (np. imidazoliowych czy ich pochodnych - imidazoliowych cieczy jonowych o charakterze kwasowym – wodorosiarczanowych) mogłoby stanowić proekologiczne zamienniki, i czy, co ważniejsze, można spodziewać się podobnych efektów?
- czy Autorka pracy uważa, że inne napełniacze, np. niebędące pochodnymi cukrów mogłyby spełniać podobną funkcję – myślę tu o ligninie czy jej pochodnych – lignosulfonianach?
- bazując na własnym doświadczeniu, stawiam pytanie czy dodatek nanonapełniaczy mineralnych (np. nanokrzemionka, związki POSS) w kompozycji z nonokrystaliczną celulozą nie prowadziłyby do uzyskania jeszcze korzystniejszych rezultatów, w szczególności trwałości termicznej czy w odniesieniu do właściwości mechanicznych?

Przygotowując opinię o dysertacji doktorskiej nie można również nie spojrzeć na całokształt dokonań naukowych Pani mgr inż. Pauliny Radzik. Jest ona współautorką 6 publikacji wydanych w renomowanych czasopismach (*Applied Science*, *Journal Molecular Liquids*, *Polymer Bulletin, Polymers* czy *Termochimica Acta* – 2 artykuły). Ponadto rezultaty badań opublikowała we współautorskim rozdziale monografii polskojęzycznej. Doktorantka brała także czynny udział w konferencjach krajowych i zagranicznych.

Podsumowując jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska zatytułowana „Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza" spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe, a dorobek publikacyjny mgr inż. Pauliny Radzik można uznać za wartościowy.

Chciałbym podkreślić istotny wkład Doktorantki w rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna – dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych. Mnogość wykonanych badań, poprawność zaplanowanych eksperymentów, umiejętność wykorzystania nowoczesnych technik i metod badawczych, dojrzała interpretacja uzyskanych wyników i analiz oraz jakość ocenianych prac świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki.

Wnioskuję zatem do Wysokiej Rady Naukowej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzeniem dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, dysertację doktorską Kandydatki do stopnia naukowego doktora uznaję za wyróżniającą (ponadprzeciętna wartość naukowa i godny pochwały dorobek) – składając wniosek formalny, pod warunkiem spełnienia wszelkich kryteriów.