Prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy
Katedra Kompozytów Polimerowych
Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza
35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 6
molek@prz.edu.pl

Rzeszów, dnia 03.01.2022r.

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Radzik

pt. ***„Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza''***

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Pielichowskiego
na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.
Recenzja wykonana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej dr. hab. inż. Piotra Michorczyka, prof. PK
o numerze C07.510.1685.2021 z dnia 17.11.2021r.

Ocenę opracowano na podstawie przekazanej mi pracy doktorskiej pt. „Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza" obejmującej opracowanie Doktorantki zawarte na 154 stronach.

Informacje ogólne dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Radzik zatytułowana *„Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza*" została zrealizowana, jak wspomniałem, na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Pielichowskiego, a promotorem pomocniczym była Pani dr inż. Agnieszka Leszczyńska. Praca była zrealizowana 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.

Doktorantka jest współautorką 7 publikacji w tym 6 o zasięgu międzynarodowym (m. in. *Termochim Acta, Appl SCi, Polym Bull, Polymers, J Mol Liq*). Brała także udział w 9 konfererencjach naukowych, w tym 4 o zasięgu międzynarodowym. Uczestniczyła w 3

SEKRETARIAT WIiTCh
Wpłynęło dnia 14.01.2022
L.Dz. 78

seminariach i szkoleniach dotyczących głównie analizy termicznej. Od 2017 r jest członkiem Polskiego Towarzystwa Kalorymetrii i Analizy Termicznej im. Wojciecha Świetosławskiego.

Indeks Hirscha wynosi 3 a prace Doktorantki były cytowane już 53 razy. To naprawdę bardzo dobre wskaźniki biorąc pod uwagę trudny okres pandemii.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się znaczące zintensyfikowanie prac badawczych dotyczących polimerów biodegradowalnych i ich kompozytów. Motorem tych prac jest poprawa lub nadanie właściwości biodegradowalnych materiałom polimerowym, które wcześniej nie ulegały tym procesom. Nierozerwalnie wiąże się także ze stopniowym wyczerpywaniem się złóż ropy naftowej oraz problemami związanymi z zagospodarowaniem zużytych materiałów polimerowych nieulegających biodegradacji. Coraz szerzej poszukuje się nie tylko nowych polimerów biodegradowalnych, ale również źródeł alternatywnych, odnawialnych napełniaczy, które pozwolą na otrzymywanie przyjaznych środowisku, a jednocześnie funkcjonalnych biokompozytów. W związku z powyższym szczególne znaczenie zyskują obecnie kompozyty typu „all-bio", w których zarówno w osnowie jak i napełniacz stanowią biomateriały, do których można zaliczyć otrzymane przez Doktorantkę kompozyty biopoliamid 10.10 zawierające modyfikowane nanokryształy celulozowe. Istotnym czynnikiem ograniczającym możliwości stosowania celulozy jako dodatku do kompozytów polimerowych jest jej niewystarczająca stabilność termiczna, która skutkuje degradacją w warunkach przetwórstwa w podwyższonych temperaturach. Kolejną istotną trudnością jest silna tendencja nanocząstek celulozowych do tworzenia aglomeratów, których obecność w nanokompozytach skutkuje pogorszeniem właściwości użytkowych kompozytów polimerowych z jej zawartością. Daje nam to pełen obraz, z jakimi trudnościami technicznymi Doktorantka musiała się zmierzyć. Nanokryształy celulozowe cechują się również obecnością na powierzchni grup hydroksylowych, które dają duże możliwości ich modyfikacji w szerokim zakresie. Zastosowanie bezwodnika bursztynowego do modyfikacji nanokryształów celulozowych w celu wytworzenia nanocząstek o ograniczonej tendencji do aglomeracji jest bardzo dobrym założeniem. Zastosowanie przez Doktorantkę tak zmodyfikowanych nanocząstek celulozowych o wysokiej stabilności termicznej i ograniczonej tendencji do tworzenia aglomeratów umożliwiło jej ich odpowiednie zdyspergowanie w stopie biopliamidu 10.10 w podwyższonych temperaturach przetwórstwa.

2. Struktura pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Radzik pt. „*Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza*" ma charakter doświadczalny i dotyczy oceny optymalizacji warunków wytwarzania nanokryształów celulozowych (CNCs) w wyniku hydrolizy mikrokrystalicznej celulozy w roztworze kwasu fosforowego (V) oraz optymalizację warunków ich modyfikacji przez reakcję z bezwodnikiem bursztynowym. W ramach pracy dokonano także możliwości zastosowania otrzymanych nanokryształów celulozowych do otrzymywania kompozytów na osnowie biopoliamidu 10.10 oraz określono wpływ zastosowanego nanonapełniacza na właściwości użytkowe otrzymanych kompozytów.

Dysertacja została opracowana na Politechnice Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej pod opieką promotora prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Pielichowskiego i promotora pomocniczego dr inż. Agnieszki Leszczyńskiej. Obejmuje 154 stron, w skład których wchodzi: 10 rozdziałów, podsumowanie i wnioski, literatura, streszczenie w języku polskim i angielskim. Bibliografia obejmuje 170 pozycji ze źródeł krajowych i zagranicznych, w tym opracowania książkowe, publikacje naukowe i karty charakterystyki. Można stwierdzić, że proporcje pomiędzy opracowaniami o charakterze naukowym, a pozostałymi pozycjami zawartymi w literaturze są prawidłowe. Można tu wyszczególnić wiele opracowań literaturowych o charakterze fundamentalnym dla modyfikacji celulozy i możliwości jej zastosowania w celu otrzymywania kompozytów polimerowych z jej dodatkiem.

Praca rozpoczyna się od syntetycznego wstępu, zawierającego ogólne informacje dotyczące potrzeby otrzymywania biokompozytów z dodatkiem nowych modyfikowanych nanonapełniaczy celulozowych. Kolejno Doktorantka sprecyzowała cel i zakres pracy.

Głównym celem pracy było opracowanie warunków otrzymywania zmodyfikowanych nanokrysztalów celulozowych, a także ocena i porównanie wpływu niemodyfikowanego i modyfikowanego nanonapełniacza celulozowego na właściwości termiczne i termomechaniczne kompozytów na osnowie bipoliamidu 10.10. Główny zakres pracy obejmował:

- optymalizację procesu modyfikacji i badanie zależności wybranych właściwości nanonapełniacza celulozowego od typu zastosowanego niemodyfikowanego surowca celulozowego,
- optymalizację warunków heterogenicznej modyfikacji celulozy bezwodnikiem bursztynowym, w celu otrzymania modyfikowanego nanonapełniacza o najkorzystniejszych właściwościach z uwzględnieniem rozmiarów cząstek, procentowej zawartości fazy krystalicznej oraz stabilności termicznej,

- otrzymywanie kompozytów na osnowie biopoliamidu 10.10 z wytypowanymi zawartościami nanonapełniacza za pomocą wytłaczania mieszającego.

Elementy charakterystyki stanu wiedzy zostały przytoczone w obszernej części literaturowej na stronach, 12-47 i obejmują kolejno charakterystykę:

- celulozy i nanocelulozy wraz z metodami ich otrzymywania,
- główne kierunki modyfikacji nanokrystalicznej celulozy,
- charakterystykę właściwości użytkowych biopoliamidów i ich kompozytów.

Całość części literaturowej Doktorantka w sposób bardzo syntetyczny podsumowała na stronach 46-47.

Na stronach 49-51 Autorka przedstawiła charakterystykę surowców i aparatury przetwórczej, natomiast na stronach 51-54 opisała metodykę badań. Od strony 55 do 125 Doktorantka przedstawiła obszerną analizę otrzymanych wyników badań, którą to podsumowała na stronach od 126 do 128 i przedstawiła najważniejsze konkluzje.

Wnioski, do których dochodzi Autorka są interesujące i poprawnie sformułowane z naukowego punktu widzenia. Wydaje się również, iż wyniki pracy mogą mieć implikacje praktyczne i zostać wykorzystane przez przemysł, pod warunkiem, że koszt produkcji bio-substratów będzie na poziomie obecnie stosowanych.

3. Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wyniki badań oraz ich analiza, odnoszą się do ważnych i aktualnych zagadnień, nie tylko z punktu widzenia naukowego, ale również aplikacyjnego. Prace badawcze zostały zrealizowane z wykorzystaniem specjalistycznych maszyn i urządzeń znajdujących się w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów. Pozwoliły one Doktorantce na wnikliwe zrealizowanie badań w zakresie tematu rozprawy.

Pierwsza część badawcza obejmowała porównanie właściwości nanokryształów celulozowych otrzymanych poprzez hydrolizę mikrokrystalicznej celulozy w roztworach kwasu siarkowego(VI) oraz fosforowego(V), a także porównanie właściwości nanokryształów celulozowych (CNCs) otrzymanych z zastosowaniem różnych typów surowca celulozowego (mikrokrystaliczna celuloza ARBOCEL UFC100, mikrokrystaliczna celuloza Avicel PH101). W ramach tych prac Doktorantka poddała analizie szczególnie wpływ stężenia kwasu na morfologię, strukturę chemiczna i krystaliczną oraz stabilność termiczną nanocząstek celulozowych, tak bardzo istotna dla otrzymywania kompozytów metodą mieszania w stopie.

Kolejna część badawcza rozprawy doktorskiej poświęcona była optymalizacji warunków modyfikacji nanokryształów celulozowych poprzez heterogeniczną estryfikację powierzchniowych grup hydroksylowych bezwodnikiem bursztynowym. Na tym etapie doświadczeń, Doktorantka poddała analizie wpływ zastosowanego nadmiaru molowego bezwodnika, czasu i temperatury reakcji na morfologie i strukturę chemiczną i krystaliczną oraz stabilność termiczną modyfikowanych CNCs. Właściwości otrzymanych materiałów celulozowych Autorka pracy analizowała przy zastosowaniu metod DLS, FTIR, XRD, SEM, AFM oraz TG. Uzyskane wyniki badań, umożliwiły Doktorantce dobór optymalnych parametrów hydrolizy i modyfikacji powierzchniowej nanonapełniacza celulozowego CNCs.

Bardzo istotna z punktu widzenia aplikacyjnego jest ostatnia część pracy, która obejmowała zastosowanie nanokryształów celulozowych jako napełniacza do biopoliamidu 10.10. Kompozyty, otrzymane zostały technologią mieszania w stopie polimeru za pomocą wytłaczarki HAAKE Mini CTW dwuślimakowej współbieżnej ze ślimakami stożkowymi. W tej części pracy Doktorantka porównała wpływ nanonapełniacza niemodyfikowanego i modyfikowanego na wybrane właściwości kompozytów na osnowie biopoliamidu 10.10. W tym etapie badań przeanalizowała także wpływ zawartości procentowej CNCs oraz ich stopnia zmodyfikowania na morfologię właściwości termiczne i dynamiczne właściwości mechaniczne biopolimeru. Otrzymane kompozyty z dodatkiem napełniaczy celulozowych, Doktorantka scharakteryzowała z zastosowaniem technik SEM, DSC, XRD, DMA oraz TG.

Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w obszernym podsumowaniu to:

- modyfikacja celulozy UFC100 z zastosowaniem kwasu fosforowego(V) i bezwodnika bursztynowego w stosunku molowym $n_{SA}:n_{OH}$ =3:1 pozwala na otrzymanie napełniacza celulozowego o wyższej stabilności termicznej,
- bardziej odporne termicznie okazały się być nanokryształy otrzymane z celulozy Avicel w porównaniu do tych otrzymanych z mikrokrystalicznej celulozy UFC100,
- na podstawie przeprowadzonych badań SEM, DLS, XRD oraz TG dobrano warunki hydrolizy mikrokrystalicznej celulozy Avicel prowadzące do otrzymania nanokryształów celulozowych o optymalnych właściwościach z uwzględnieniem rozmiarów cząstek, stopnia krystaliczności oraz stabilności termicznej,
- na podstawie analizy morfologii niemodyfikowanych i modyfikowanych nanokryształów celulozowych z zastosowaniem techniki SEM oraz rozkładów wielkości cząstek technika DLS wykazano, że modyfikacja CNCs wytypowanym

bezwodnikiem bursztynowym skutkuje wyraźnym ograniczeniem ich tendencji do tworzenia aglomeratów,

- istotny wpływ na właściwości modyfikowanych CNCs wykazywał zoptymalizowany stosunek molowy bezwodnika bursztynowego do grup hydroksylowych celulozy,
- wprowadzenie do PA 10.10 nanokryształów celulozowych wyraźnie wpływa na wzrost temperatury zeszklenia otrzymanych kompozytów a także poprawę właściwości termomechanicznych polimerowych kompozytów inżynierskich typu „all-bio".

Na szczególną uwagę zasługuje staranność wykonywanych przez Doktorantkę prac badawczych, która wymagała od niej opanowania nowoczesnych metod badawczych SEM, DSC, XRD, DMA oraz TG. Zostały one prawidłowo dostosowane do zagadnień i problemów jakie musiała rozwiązywać. Wiadomym jest, że zapewne wykorzystanie specjalistycznej aparatury i interpretacja wyników pomiarów nie mogą być przypisane w całości Doktorantce, ponieważ zawsze wymaga to współpracy ze specjalistami, a przede wszystkim z Promotorem, czego wyniki przedstawiono we współautorskich pracach będących uzupełnieniem osiągnięcia. Analizując wyniki przeprowadzonych przez Doktorantkę badań można jednak sformułować kilka uwag o charakterze merytorycznym:

- jak wiadomo, warunki chłodzenia w formie wtryskowej mają istotny wpływ na stopień krystaliczności przetwarzanego polimeru. Zatem nasuwa się pytanie, czy temperatura formy, podana na stronie 97, 120°C dobrana została przypadkowo czy na drodze optymalizacji procesu, oraz jak długo wypraska poddana została procesowi chłodzenia,
- czy czas i temperatura chłodzenia mogły mieć wpływ na temperaturę zeszklenia otrzymanych kompozytów zawierających nanokrystaliczną celulozę.

Należy tutaj podkreślić, że uwagi te mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na wartość merytoryczną rozprawy.

4. Podsumowanie

Podsumowując praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Radzik stanowi opis zwartego osiągnięcia naukowego, a zatem spełnia wymogi formalne zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych. W pracy opisane zostały nowatorskie i warte kontynuacji kierunki badań. Z kolei przedstawiona do oceny dysertacja jest opracowana bardzo starannie z nielicznymi tylko potknięciami edytorskimi.

Na zakończenie dodam jeszcze pewną uwagę, że opiniowana praca doktorska mgr inż. Pauliny Radzik pt: „*Wytwarzanie i ocena właściwości biokompozytów poliamid 10.10/nanokrystaliczna celuloza*" dowodzi wysokich kompetencji Autorki w zakresie syntezy i modyfikacji nanokrystalicznej celulozy i otrzymywania biokompozytów typu „all-bio". Bez wątpliwości stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa w pełni spełnia warunki określone w ustawie z dnie 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniu ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postepowaniu habilitacyjnym oraz w postepowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261) zatem wnioskuję do Dziekana Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej dr. hab. inż. Piotra Michorczyka prof. PK o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo mając na uwadze szeroki zakres wykonywanych badań, wnikliwość badawczą Doktorantki oraz przedstawiony dorobek naukowy wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej zgodnie z Kryterium wyróżnienia prac doktorskich na Politechnice Krakowskiej.