

Dr hab. inż. Cezary Gozdecki, prof. uczelni
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
w Bydgoszczy
Wydział Inżynierii Materiałowej

Bydgoszcz, 27 sierpnia 2023r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej

Tytuł rozprawy: Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne
kompozytów polipropylenu z drewnem

Promotor pracy: dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP
Promotor pomocniczy: dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska

Zrealizowana w Zakładzie Polimerów, Instytutu, Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Wydziału Technologii Chemicznej, Politechniki Poznańskiej w Poznaniu

Podstawą wykonania recenzji jest pismo Pani prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek, Przewodniczącej
Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej z dnia
4 lipca 2023r. (RD-15/1/2023).

Tytułem wstępu

Przetwórstwo tworzyw polimerowych to złożony system zależności pomiędzy wieloma czynnikami obejmującymi obszary zarówno z zakresu termodynamiki, mechaniki płynów, wytrzymałości materiałów, chemii, technologii procesów czy też ekonomiczności i ekologii. Analizując te zależności i przy okazji uwzględniając często specyficzne wymagania produktu końcowego można dojść do wniosku, że mamy do czynienia ze zbiorem szeregu zmiennych, zależnych od siebie elementów, w którym zaspokojenie jednego z nich na wymaganym poziomie stoi w sprzeczności z innym, bądź całkowicie go wyklucza (np. wysokowytrzymały kompozyt konstrukcyjny w pełni biodegradowalny, w niskiej cenie). Pamiętać też należy, że wiele wyrobów z tworzyw polimerowych jest stosowanych w specyficznych warunkach, takich jak kontakt z żywnością, medycyna, przemysł chemiczny, lotnictwo i kosmonautyka itp. Wymagania dotyczące właściwości materiałowych mogą być więc bardzo różne i determinują konieczność stosowania specyficznych rozwiązań zarówno surowcowych jak i przetwórczych. Tradycyjne metody często są w tym przypadku niewystarczające, co z kolei wymusza stosowanie bardzo często drogich, nowatorskich technologii. Oczywiście jest, że rozwój nowych technologii, materiałów i metod przetwarzania jest ważny dla poprawy efektywności, wydajności i zachowania równowagi przemysłu, jednak ich wprowadzanie wymaga zazwyczaj znacznych nakładów finansowych i czasu. Tu należy zwrócić uwagę na fakt, że rozwiązanie

wielu problemów związanych z przetwórstwem wymaga (o czym się często zapomina) pełnej współpracy między przemysłem, ośrodkami naukowymi oraz instytucjami rządowymi. Inwestycje w badania i rozwój nowych materiałów oraz technologii, promowanie recyklingu i ograniczanie zużycia konsumenckiego to niezbędne ścieżki postępowania wynikające nie tylko z logiki ... ale też ze zwykłego pragmatyzmu. Stąd tak cenne i wciąż aktualne jest prowadzenie poszukiwań optymalnych rozwiązań podstawowych problemów przetwórstwa tworzyw polimerowych, które poparte są kompetentnymi badaniami naukowymi. Bez wątplenia za jeden z cenniejszych nurtów badawczych, obejmujących modyfikację polimerów uznać należy stosowanie napełniaczy pochodzenia naturalnego, takich jak włókna roślin jednorocznych czy cząstki drzewne. Utworzone w ten sposób kompozyty (zazwyczaj pod nazwą WPC), mają szerokie zastosowanie i przynajmniej w części spełniają warunek biodegradowalności. W obrębie problemów związanych z przetwórstwem WPC szczególnie istotna jest, konieczność poprawy adhezji komponentów, co jest związane ze słabymi oddziaływaniami występującymi pomiędzy hydrofobową matrycą polimerową a polarną powierzchnią napełniacza oraz niewystarczającą odpornością tych materiałów na działanie czynników atmosferycznych i drobnoustrojów. Pomimo iż wiele ośrodków badawczych od lat zajmuje się tą tematyką, nadal wiele ważnych aspektów związanych np. z wpływem modyfikacji napełniacza lignocelulozowego na strukturę nadcząsteczkową i właściwości użytkowe otrzymanych kompozytów polimerowych, a także zależności jakie występują pomiędzy aktywnością nukleacyjną napełniacza sterowaną poprzez modyfikację napełniacza drzewnego a właściwościami fizykochemicznymi kompozytów WPC, nie są dostatecznie zbadane lub, w niektórych przypadkach, brak jest na ten temat doniesień literaturowych.

Biorąc powyższe pod uwagę, przedstawiona mi do oceny dysertacja Autorstwa Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej w sposób bezpośredni wpisuje się w aktualne potrzeby przemysłu przetwórstwa tworzyw polimerowych, będąc jednocześnie zdecydowanie aktualnym kierunkiem badań naukowych w dyscyplinie nauki chemicznej.

Ocena formalna pracy

Przedstawiona do oceny Dysertacja jest pracą o charakterze analityczno-eksperymentalnym o typowym dla tego typu prac układzie, a jej podstawę stanowi zbiór artykułów naukowych. Można w niej wyodrębnić cztery główne elementy składowe. Pierwszy to swego rodzaju część informacyjna, w której znajduje się wykaz publikacji wybranych jako podstawa rozprawy doktorskiej. Kolejna, to streszczenie, opis przedmiotu badań zawierający genezę zagadnienia i przegląd literatury z analizowanego obszaru, następnie prezentacja hipotezy celu i zakresu pracy oraz omówienie dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji wraz z podsumowaniem, wnioskami i bibliografią. Ostatnią część stanowią prezentacja aktywności naukowej Doktorantki, Kopie artykułów naukowych stanowiących podstawę dysertacji doktorskiej i oświadczenia współautorów. Całość zawarta jest na 204 stronach. Praca podzielona jest na 11 numerowanych rozdziałów i 29 podrozdziałów, w których część informacji przedstawiana jest w tabelach i na rysunkach. Wykaz literaturowy obejmuje 168 aktualnych i odpowiednio dobranych pozycji.

Ocena merytoryczna pracy

Tytuł przedstawionej pracy: „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem” odpowiada celowi i zawartym

treściom i chociaż jest bardzo pojemny to w opinii recenzenta poprawny. Ewentualna uwaga dotyczy tu braku zaakcentowania właściwości mechanicznych kompozytów, które w pracy są istotnym elementem oceny prowadzonych modyfikacji. Biorąc pod uwagę tę sugestię tytuł mógłby brzmieć: „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne oraz mechaniczne kompozytów polipropylenu z drewnem”.

Geneza zagadnienia i przegląd literatury w zwartej części pracy (pomijając szczegółowe opisy w ramach poszczególnych artykułów), obejmuje 22 strony, na których zawarte jest uzasadnienie podjęcia badań w opisywanym zakresie, na tle światowej i krajowej literatury. Uważam, że jest to wystarczająco dokładna i obszerna prezentacja, zawierająca najistotniejsze informacje, które skłoniły Autorkę Dysertacji do jej napisania. Dokonując stosownych analiz Doktorantka akcentuje kilka istotnych problemów badawczych, które stanowią istotę podjętych przez Nią badań a na tym tle uwypukla te z nich, które wymagają szczególnej uwagi. Na początku zwraca uwagę na obecny stan naszego środowiska podkreślając nadmierną eksploatację zasobów surowcowych oraz stale rosnący poziom jego zanieczyszczenia, co konsekwencji doprowadzić może do globalnej katastrofy ekologicznej. Wykazuje przy tej okazji ważność podejmowanych inicjatyw, w tym ustawowych o zasięgu globalnym, jak np. koncepcja gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ). Należy zgodzić się z Doktorantką, że globalny zasięg GOZ, poza innymi korzystnymi wpływami, przyczynił się do rozpoczęcia poszukiwań nowych rozwiązań oraz technologii, które pozwoliłyby na zmniejszenie zużycia surowców ropopochodnych, ograniczenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery oraz zmniejszenie ilości powstających odpadów. W tę ideę bardzo dobrze wpisują się te działania, które dają możliwość całkowitego lub częściowego zastąpienia surowców ropopochodnych przez surowce naturalne i biodegradowalne. Prezentując to zagadnienie Aktorka dysertacji skupia się na materiałach kompozytowych, do produkcji których wykorzystuje się biodegradowalne napełniacze pochodzenia naturalnego a w szczególności jeden z ich rodzajów, mianowicie, kompozyty o osnowie z polimerów termoplastycznych i napełniacza lignocelulozowego, nazywanych w skrócie WPC. Zauważa, że właściwości tych kompozytów są efektem synergistycznego połączenia ich komponentów i zależą w dużej mierze od zawartości oraz od rodzaju napełniacza w matrycy polimerowej. Poświęca też sporo uwagi charakterystyce napełniaczy lignocelulozowych, w szczególności skupiając się na właściwościach i budowie celulozy oraz jej polimorficznych odmianach, jednocześnie akcentując podstawowe trudności jakie wiążą się z ich zastosowaniem jako napełniaczy polimerów. W konsekwencji poszukując drogi do rozwiązania wymienianych problemów, analizuje dostępną wiedzę literaturową w obszarze najczęściej stosowanych sposobów modyfikacji takich napełniaczy. Skupia się na dwóch rodzajach takich działań, modyfikacji fizycznej i chemicznej. Dotyka przy okazji kluczowego aspektu w dążeniu do uzyskania prawidłowego „połączenia” faz kompozytu, czyli adhezji między składnikami. Mając świadomość, że projektowanie kompozytów o założonych parametrach w tym funkcjonalnych, wymaga rozważania wielu istotnych elementów, nakreśla węzłowe zagadnienia, które zdaniem recenzenta dobrze odzwierciedlają ideę prowadzonych przez Doktorantkę analiz zmierzających do rozwiązania postawionych w pracy problemów. W syntetyczny lecz dla celów pracy wystarczający sposób opisuje wpływ modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na właściwości fizykochemiczne WPC w tym aktywność nukleacyjną w układach kompozytowych oraz na aktywność biologiczną i ochronę przed promieniowaniem UV kompozytów. Przeprowadzona, w poruszonym w ramach dysertacji obszarze, badania literaturowe, pozwoliły Doktorantce na uwypuklenie pewnych braków w obecnym stanie wiedzy. Zauważa między innymi, że opisy wpływów poszczególnych

czynników modyfikacji na wybrane właściwości materiału dokonywane są przeważnie jednokierunkowo a wiele doniesień literaturowych zawiera sprzeczne wyniki, co stanowi duży problem np. podczas doboru właściwych metod modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych. Istotnym spostrzeżeniem z dokonanych analiz literaturowych jest odnotowanie braku prac, które opisywałyby zastosowanie cieczy jonowych w modyfikacji drewna w celu zwiększenia adhezji międzyfazowej z hydrofobowymi matrycami polimerowymi. Brakuje też, jak zauważa Autorka dysertacji, informacji na temat modyfikacji propolisem napełniacza drzewnego i korzystnych skutkach takiego działania na kompozyt wytworzony z jego udziałem, zwłaszcza w kontekście jego odporności na grzyby, promieniowanie UV i zmienne warunki atmosferyczne a także doniesień, które rozważałyby zależności między warunkami termicznej modyfikacji drewna a kształtowaniem struktury nadcząsteczkowej kompozytów.

Mając na uwadze powyższe oraz informacje zawarte we wstępach artykułów stanowiących podstawę dysertacji, stwierdzam, że Doktorantka dokonała rzetelnej i wartościowej analizy doniesień literaturowych, wskazując na celowość podjęcia prezentowanych w dysertacji badań. Uważam też, że ta część pracy (uwzględniając artykuły z cyklu publikacji), wskazuje na umiejętność Doktorantki w zakresie selekcji najistotniejszych informacji pozyskiwanych z bogatej literatury przedmiotu.

Hipoteza, cel i pracy

Pani mgr inż. Majka Odalanowska stawia w dysertacji zasadną i poprawnie sformułowaną hipotezę badawczą odpowiadającą poczynionym w ramach przeglądu stanu wiedzy ustaleniom. Autorka formułuje też jeden cel badawczy, który generalnie nakreślony jest poprawnie i odpowiada zaprezentowanym zadaniom badawczym. W opinii recenzenta można mieć jednak drobną uwagę co do zastosowanej narracji. Doktorantka zapisała: „Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie modyfikacji fizycznej oraz modyfikacji chemicznych napełniacza lignocelulozowego...” i dalej „...otrzymanie materiałów kompozytowych technikami wytłaczania i wtryskiwania...”, przecież celem pracy nie jest przeprowadzenie modyfikacji czy też otrzymanie materiałów to tylko droga do uzyskania wiedzy na temat analizowanych wpływów (co w ramach celu jest poprawnie zawarte) i możliwości oraz skutków zastosowania poszczególnych modyfikacji a także opis zaobserwowanych procesów. Powyższe uwagi nie stanowią krytyki przedstawianych w pracy treści lecz mają charakter porządkowy.

Zakres pracy

Zakres realizowanych prac przedstawiono bardzo precyzyjnie i czytelnie dodatkowo zamieszczając schemat graficzny przeprowadzonych prac badawczych. Odnosząc się do sposobu i chronologii prezentowania treści, uważam że zastosowany w pracy narastający zakres wiedzy rozłożony na poszczególne prace badawcze (publikacje), jest właściwy i logiczny a sposób pogrupowania zagadnień, w ramach poszczególnych etapów, dobrze odzwierciedla ideę prowadzonych eksperymentów oraz dyskusji otrzymanych rezultatów

Omówienie dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji

Jest to najobszerniejsza część pracy stanowiąca opis stosowanych metod, analizę i dyskusję otrzymanych wyników. Doktorantka przedstawia w niej poszczególne treści

tematycznie, zgodnie z przyjętą chronologią prowadzonych prac, odnosząc je do publikacji z cyklu, które są podstawą prezentowanych informacji. Głównym nurtem podejmowanych w ramach dysertacji badań jest wpływ zastosowanych metod modyfikacji napełniacza lignocelulozowego na wybrane właściwości utworzonego z jego udziałem oraz polipropylenu kompozytu. Doktorantka zdecydowała się na przeprowadzenie stosownych analiz w ramach trzech prawidłowo nakreślonych obszarów badawczych dotyczących odpowiednio: wpływu modyfikacji termicznej, modyfikacji chemicznej cieczami jonowymi oraz modyfikacji chemicznej z użyciem propolisu. Badania powadzone w ramach pierwszego z obszarów dotyczyły sprawdzenia możliwości fizycznej modyfikacji napełniacza drzewnego jako sposobu na uzyskanie korzystnych cech fizykochemicznych i mechanicznych kompozytu. Przeprowadzając w pierwszej kolejności termizację rozdrobnionego drewna w czterech temperaturach, uzyskuje zmodyfikowany materiał, który następnie poddaje analizie z wykorzystaniem technik XRD oraz za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR. Potwierdza ogólnie znaną wiedzę, że modyfikacja termiczna drewna wpływa na jego skład chemiczny oraz strukturę nadmolekularną oraz, że temperatura prowadzenia procesu modyfikacji termicznej ma wpływ na zawartość fazy krystalicznej drewna oraz degradację składników drewna. Informacje te są bardzo istotne z punktu widzenia dalszych badań, które w ramach obserwacji Doktorantka prowadziła. Kolejno poddaje analizie kompozyty napełnione tak zmodyfikowanym drewnem dochodząc do bardzo ważnych spostrzeżeń. Dokonując analiz przy pomocy różnicowej kalorymetrii skaningowej ustaliła wpływ termizacji cząstek lignocelulozowych na podstawowe parametry krystalizacji polipropylenu wykazując jednocześnie, że największą zawartość odmiany polimorficznej β -PP uzyskuje się dla kompozytów z drewnem charakteryzującym się najwyższą aktywnością nukleacyjną. Jak wskazuje Autorka dysertacji, potwierdzeniem tego zjawiska są uzyskiwane najwyższe wartości temperatury krystalizacji, największy stopień konwersji fazowej oraz najkrótsze czasy półokwowe krystalizacji. Uważam, za bardzo ciekawe i ważne badania mikroskopowe, które Doktorantka przeprowadziła w celu znalezienia zależności pomiędzy aktywnością nukleacyjną napełniaczy lignocelulozowych a strukturą nadmolekularną materiałów kompozytowych. Obserwacje te potwierdziły wcześniejsze ustalenia i pozwoliły na dokładniejsze zrozumienie badanych procesów zarodkowania w obecności modyfikowanego termicznie napełniacza lignocelulozowego. Jedną z podstawowych cech charakteryzujących materiały stosowane np. na aplikacje w postaci desek trasowych bądź pomostowych lub elementów konstrukcyjnych np. architektury ogrodowej jest zdolność przenoszenia przez materiał, w tym przypadku WPC, zewnętrznych obciążeń mechanicznych. Słusznie więc Doktorantka w swoich badaniach podjęła się również próby ustalenia, czy zmiany struktury drewna wywołane modyfikacją termiczną mają wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów. Wykazała, co jest zgodne z ustaleniami również innych badaczy, że samo wprowadzenie napełniacza lignocelulozowego do osnowy polimerowej znacząco zmienia jego właściwości mechaniczne a modyfikacja termiczna napełniacza wpływa na dalszą zmienność tych właściwości. Zaobserwowała np. że zastosowanie drewna modyfikowanego w temperaturze 160°C skutkuje otrzymaniem kompozytów o wyższej wytrzymałości na rozciąganie i module Younga ale niższej elastyczności i udarności niż w przypadku kompozytu zawierającego napełniacz modyfikowany w temperaturze 180°C, charakteryzującego się odpowiednio niższą wytrzymałością i mniejszym modulem sprężystości, ale dużą elastycznością i udarnością. Autorka dysertacji podczas opisów analizowanych wpływów powołuje się na dane przedstawione w tabeli 3. Niestety nie zamieściła w niej komentowanych w dysertacji wyników, dotyczących wytrzymałości przy rozciąganiu badanych kompozytów. Powoduje to pewien dyskomfort

podczas analizy otrzymanych przez Doktorantkę bardzo ciekawych rezultatów. Zaznaczyć jednak należy, że wartości te znajdują się w materiale źródłowym (artykuł P1). Osiągnięte przez Doktorantkę efekty badań wskazują generalnie na korzystne podniesienie parametrów mechanicznych (oprócz udarności) kompozytów zawierających zarówno drewno niemodyfikowane jak i modyfikowane termicznie. Badania prowadzone przez inne ośrodki badawcze oraz własne recenzenta (również obejmujące kompozyty zawierające drewno termizowane) wskazują, że na ogół dodatek rozdrobnionego drewna do matrycy polimerowej, zwłaszcza w napełnieniach powyżej 40%, skutkuje pogorszeniem wytrzymałości oraz podwyższeniem modułów sprężystości tak napełnionych polimerów. Istnieją też potwierdzone rezultaty badań wskazujące na podobne, jak w przypadku prezentowanych przez Doktorantkę badań, zachowanie się kompozytów w kontekście ich właściwości mechanicznych. Zgodzić się więc należy ze stwierdzeniem Doktorantki, że wyniki te są (z różnych powodów) często trudno porównywalne. Pragnę jednak zwrócić uwagę na fakt, że przyjęte jest, iż drewno poddane procesowi termizacji, nie może być traktowane jak drewno konstrukcyjne, co wynika między innymi ze zwiększonej jego „kruchości” i obniżonej wytrzymałości. Tym bardziej otrzymane przez Doktorantkę rezultaty należy uznać za ciekawe i wskazujące na konieczność przeprowadzenia dalszej pogłębionej analizy w tym zakresie. W opinii recenzenta warto zwrócić uwagę na jeszcze jeden element opisu uzyskanych przez Autorkę dysertacji wyników badań. Doktorantka informuje, iż: „Zaobserwowano, że otrzymane kompozyty charakteryzowały się zdecydowanie wyższą zawartością odmiany polimorficznej β polipropylenu w porównaniu do nienapełnionej matrycy. Zagadnienie to jest niezwykle ważne, ponieważ duża zawartość odmiany β wiąże się z uzyskaniem większej elastyczności oraz odporności na uderzenia materiału w porównaniu do tych, w których jej udział jest niewielki.” Pojawia się tu pewna niekonsekwencja. Jak odczytać można z Tabeli 3 i odpowiednich tabel z artykułu P1, w przypadku polimeru nienapełnionego, zawartość odmiany polimorficznej β polimeru kształtuje się na poziomie 9 a udarność osiąga wartość 55,5 kJ/m². Porównując te dane z danymi otrzymanymi dla kompozytu zawierającego termizowane cząstki drzewne w temperaturze 180°C ($k\beta = 41$ i 35,3 kJ/m²) odczytać można inną zależność. Prezentowane przez Doktorantkę wnioskowanie jest słuszne, jednak tylko w obrębie porównania wyników uzyskanych dla kompozytów. Skoro w zestawianiu pojawia się, co nie budzi wątpliwości, polimer nienapełniony, powinno być wyraźniej zaakcentowane jakie przypadki zostały poddane porównaniu. Obecny sposób opisu rezultatów może prowadzić czytelnika do błędnych wniosków i utrudniać zrozumienie otrzymanych wyników. Istotnym elementem wpływającym na proces nukleacyjny jest bez wątpienia rodzaj i skład chemiczny napełniacza. Przeprowadzone przez Autorkę dysertacji badania pozwoliły jej na ustalenie, że nie bez znaczenia pozostają też przeprowadzone modyfikacje napełniacza. Zauważa, że działanie wysoką temperaturą na surowiec lignocelulozowy powoduje zmiany jego składu chemicznego co w bezpośredni sposób przekłada się na aktywność nukleacyjną drewna. Przede wszystkim zmiana zawartości i struktury nadcząsteczkowej (zdegradowanie amorficznych części łańcucha) szczególnie celulozy ma istotny wpływ na tę aktywność. Dochodzi ostatecznie do bardzo ciekawych wniosków, dowodząc, że uzyskanie wysokiej zdolności zarodkowania w procesie krystalizacji polipropylenu zależy od dużej zawartości celulozy o odmianie polimorficznej I oraz od dużej wartości stopnia krystaliczności. Za bardzo cenne i wartościowe należy uznać analizy prowadzone przez Doktorantkę w drugim z obszarów badawczych a dotyczące wykorzystania cieczy jonowych do modyfikacji napełniacza drzewnego. Podkreślić warto, że zastosowanie tego typu cieczy jest jednym z ciekawszych i obiecujących kierunków działań wpisujących się w ideę tzw. zielonej chemii

choćby poprzez fakt, że mogą (co często jest podkreślane) zastępować, przynajmniej częściowo, tradycyjne, toksyczne i szkodliwe dla środowiska rozpuszczalniki organiczne. W mojej opinii, niewątpliwym atutem pracy jest to, że po raz pierwszy do modyfikacji drewna zastosowane zostały cieczy jonowe, które zawierały grupy funkcyjne zdolne do reakcji chemicznej z napełniaczem. Przeprowadzone przez Doktorantkę syntez w pierwszej kolejności amoniowej cieczy jonowej zawierającej dwa długie decylowe podstawniki alkilowe a następnie czterech kolejnych różniących się między sobą budową organicznego kationu, pozwoliły na przeprowadzenie dosyć szerokiego spektrum analiz. Dla potwierdzenia budowy chemicznej oraz czystości zsyntezowanych cieczy zastosowała odpowiednie metody badawcze (spektroskopia ^1H NMR oraz ^{13}C NMR) poprawnie interpretując otrzymane wyniki. W ramach przeprowadzonych badań nad wpływem modyfikacji napełniacza lignocelulozowego udało się Autorce dysertacji uzyskać rezultaty stanowiące bez wątpienia nową wiedzę w zakresie możliwości sterowania właściwościami WPC poprzez przeprowadzenie odpowiedniej obróbki chemicznej napełniacza. Za szczególnie interesujące uważam ustalenia, które dotyczą zmian zawartości fazy krystalicznej w drewnie, powstałych w wyniku modyfikacji cieczami jonowymi. Za zasadną uważam też przedstawioną w pracy konkluzję, że zjawisko to było związane z częściowym rozerwaniem międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w obszarach krystalicznych celulozy, które wynikały z interakcji cieczy jonowej z drewnem. W konsekwencji tych ustaleń Doktorantka podjęła się próby przanalizowania wpływu modyfikacji cieczami jonowymi napełniacz drzewnego na właściwości WPC zawierającego taki surowiec. Przeprowadzając stosowne eksperymenty wykazuje, że dobór odpowiedniej struktury modyfikatora może przyczynić się do zwiększenia aktywności zarodkowania, co jest niezwykle istotne w kontekście uzyskania dobrej adhezji międzyfazowej. Słusznie zauważa między innymi, że efekt poprawy zdolności nukleacyjnej może być wynikiem lepszego dopasowania struktury krystalicznej celulozy sfunkcjonalizowanej cieczą jonową do łańcuchów polimeru. Rozważając to zjawisko w kontekście właściwości mechanicznych kompozytu, zauważyć należy, że jest to jeden z wartościowszych efektów przeprowadzonych badań, który wskazuje na możliwość świadomego kształtowania właściwości WPC. Uważam, że Autorka dysertacji w sposób nie budzący zastrzeżeń udowodniła, że „...możliwe jest zaprojektowanie cieczy jonowej zawierającej długie podstawniki alkilowe lub reaktywną grupę funkcyjną zdolną do oddziaływania z grupami hydroksylowymi cząsteczek celulozy, czego efektem będzie uzyskanie materiałów kompozytowych o określonej strukturze nadcząsteczkowej, dużej aktywności zarodkowania oraz dobrych właściwościach wytrzymałościowych.” Podkreślenia wymaga też, że Doktorantka po raz pierwszy wykazała możliwość funkcjonalizacji za pomocą innowacyjnych cieczy jonowych materiału lignocelulozowego stanowiącego napełniacz polimeru co stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy z zakresu możliwości poprawy właściwości kompozytów zawierających cząstki lignocelulozowe. Wysoko należy też ocenić wnikliwą analizę rezultatów badań dotyczących otrzymywania kompozytów WPC zawierających napełniacz modyfikowany innowacyjnymi preparatami propolisowo-silanowymi. Doktorantka podjęła się próby sprawdzenia czy takie modyfikacje napełniacza wpływają na poprawienie odporności kompozytu na działanie drobnoustrojów bez utraty jego właściwości mechanicznych. Zauważyć należy, że kwestia rozwoju mikroorganizmów na elementach wykonanych z WPC, eksponowanych na działania zmiennych warunków wilgotnościowo-temperaturowych, stanowi istotny problem, zwłaszcza gdy dotyczy kompozytów wysokonapełnionych surowcem naturalnym. Każde więc działania zmierzające do minimalizacji tego destrukcyjnego zjawiska uznać należy za cenne i warte uwagi. W ramach prezentowanego osiągnięcia Autorka dysertacji udowodniła, że stosowanie

jako modyfikatorów preparatów zarówno propolisu jak i propolisowo-silanowego (ekstrakt propolisu, propolisu+ortokrzemianu tetraetylu/winylotrimetoksylanu i propolisu+ ortokrzemianu tetraetylu/winylotrimetoksylanu) pozwala na zwiększenie odporności WPC na atak grzybów i jednocześnie zapewnia dobrą adhezję międzyfazową pomiędzy matrycą a napełniaczem. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej dowiodły między innymi, że modyfikacja tymi preparatami wpływa na strukturę nadcząsteczkową surowca lignocelulozowego i odpowiada za zwiększenie jego krystaliczności w porównaniu do surowego drewna. Spostrzeżenie to stanowi istotne osiągnięcie w kontekście poruszanych w dysertacji zagadnień. Badając natomiast kompleksowy wpływ czynników wywołujących starzenie kompozytów z niemodyfikowanym i modyfikowanym napełniaczem, zauważa, że najefektywniejszym z pośród analizowanych w tej części pracy, środkiem modyfikującym drewno, w kontekście zahamowania foto i biodegradacji materiałów WPC, przy jednoczesnej poprawie adhezji komponentów, był hybrydowy system propolisowo – silanowy. Można więc uznać, zgodnie z sugestią Doktorantki, że może on pełnić rolę skutecznego i ekologicznego stabilizatora UV oraz środka przeciwgrzybiczego. Dodatkowo atutem zaproponowanego w pracy innowacyjnego modyfikatora jest fakt, że odgrywa on ważną rolę w kształtowaniu właściwości nukleacyjnych surowca lignocelulozowego względem matrycy polipropylenowej, co bez wątplenia przekłada się bezpośrednio na poprawę właściwości mechanicznych WPC.

W mojej opinii uzyskane przez doktorantkę rezultaty badań mają istotne znaczenie naukowe, stanowiąc ważne uzupełnienie wiedzy w obszarze możliwości poprawy właściwości kompozytów napełnionych surowcem lignocelulozowym oraz poznania procesów zachodzących podczas modyfikacji fizycznej i chemicznej takiego napełniacza. Osiągnięte wyniki posiadają też bez wątpienia znaczenie użytkowe. Mogą one np. stanowić istotną pomoc w optymalizacji surowcowej podczas wytwarzania WPC. Dodatkowo docenić należy nakład pracy jaki wykonała Autorka dysertacji oraz fakt, że pomimo iż badania obejmowały dość szeroki zakres czynników i parametrów badawczych, zachowała wysoką staranność i spójność prezentowanych treści. Nadmienić przy okazji trzeba, że Doktorantka w opisie poszczególnych wpływów nie skupia się tylko na prostej prezentacji wyników i ich porównaniu ale stara się, w miarę możliwości, tłumaczyć przyczyny pojawienia się poszczególnych zjawisk, co stanowi bardzo istotny element pracy naukowej. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że zaprezentowane rezultaty badań oraz ich wnikliwa analiza potwierdziły słuszność stawianych w pracy hipotez oraz, że osiągnięto zakładane cele pracy a zastosowane metody badawcze są poprawne i gwarantowały otrzymanie prawidłowych wyników.

Podsumowanie i wnioski

Rozdział ten zawiera podsumowanie efektów prac badawczych oraz analiz przeprowadzonych w ramach dysertacji. Doktorantka zastosował tu dosyć oryginalne podejście do ich prezentacji. Stosując formę skróconych opisów podsumowuje każdy z nurtów badawczych prowadzonych w ramach dysertacji oddzielnie, zaopatrując je w wyróżnione w tekście wnioski, które prawidłowo podsumowują prowadzoną analizę wyników oraz korespondują z postawionymi celami pracy. Uważam też, że stanowią one cenne wskazówki zarówno dla dalszych badań nad problemami poruszonymi w pracy jak również dla praktyki przemysłowej.

Inne Uwagi

Drobnym komentarzem chciałbym jednak objąć kilka kwestii poruszanych w dysertacji. Analizując dane zawarte w zwartej części pracy oraz poszczególnych artykułach z cyklu zauważyć można, że w przypadku tworzenia kompozycji materiałowej nie zastosowano tych samych proporcji udziału napełniacza w kompozycie. W przypadku badań opisywanych w artykule np.: P1 i P4 jest to 50% w P3 40% a w P5 i P6 30%. O ile dla celów prowadzenia analiz w ramach poszczególnych badań nie wzbudza to wątpliwości, to w ujęciu całościowym, zaprezentowanym jako zestawienie poszczególnych osiągnięć, wprowadza swego rodzaju niepewność w ocenie uzyskanych rezultatów. Szczególne znaczenie ma to w przypadku oceny otrzymanych właściwości mechanicznych kompozytu, np. podczas porównania wpływów dwóch opisywanych metod modyfikacji napełniacza (termizowania i przy udziale cieczy jonowych) na te właściwości. Biorąc pod uwagę, że zawartość napełniacza stanowi jeden z podstawowych czynników wpływających na właściwości kompozytów, wspomniane porównanie jest właściwie niemożliwe.

Zastanawiające jest też co było powodem, że podczas oznaczeń właściwości mechanicznych kompozytów w badaniach prezentowanych w ramach cyklu publikacji, nie stosowano tych samych norm. Raz jest to norma ASTM D 638 ISO w innym 527 PN EN lub ISO 527-3: 2019-01. Recenzent nie neguje słuszności ich stosowania lecz zastanawiające jest czym spowodowana jest ta zmienność zwłaszcza, że mówimy tu o monotematycznym cyklu badań. Analizując bardzo ciekawe wyniki poszczególnych wpływów, zwłaszcza na właściwości mechaniczne kompozytów, zdaniem recenzenta, trochę brakuje pełniejszej ich „obróbki” statystycznej. Pomimo iż podawane są wartości odchylenia standardowego, to analizując zaprezentowane dane można zauważyć, że w niektórych przypadkach mogą nie występować istotne różnice pomiędzy uzyskiwanymi rezultatami a co za tym idzie utrudniona jest możliwość interpretacji poszczególnych wpływów. Zdecydowanie wzbogaciłoby pracę przeprowadzenie analizy wariancji i w tych przypadkach gdzie byłoby to uzasadnione przeprowadzenie badania istotności różnic. Na 27 stronie dysertacji zwartej jest zdanie: „... do których zalicza się drewno, trociny, włókna, czy pulpę celulozową...”, pojawiło się tu trochę „bałaganu” bo np. trociny to nic innego jak rozdrobnione drewno. Zdaniem recenzenta, zamiast stwierdzenia poczynionego w ramach opisu zakresu badań znajdującego się na stronie 60 dysertacji: „Otrzymanie nowych materiałów kompozytowych...”, zapisać „wytworzenie nowych materiałów kompozytowych”.

Ocena zbioru publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej

Podstawę Pracy Doktorskiej stanowi zbiór 6 publikacji w języku angielskim, wszystkie znajdują się na ministerialnej liście A. Łączny współczynnik wpływu (IF) na rok 2023 IF=24,3777 (rzeczywisty na rok wydania artykułów IF=21,396), łączna liczba punktów zgodnie z obowiązującym ministerialnym wykazem czasopism naukowych wynosi 590. W 5 publikacjach ze zbioru Doktorantka jest pierwszym autorem, w 1 przypadku trzecim współautorem. Udział Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej w powstanie poszczególnych artykułów polegał generalnie na opracowaniu koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzeniu eksperymentów, jak również analizie i interpretacji uzyskanych rezultatów a także napisaniu oryginalnych wersji manuskryptów. Uznać więc należy, że wkład Doktorantki w powstanie artykułów jest zasadniczy oraz wskazujący na jej pierwszoplanową rolę. Uważam, że zaprezentowane publikacje stanowią zwarty, monotematyczny zbiór informacji, opisujący

spójny tematycznie zakres badań i rezultatów stanowiących odpowiedź na postawione w pracy cele.

Aktywność naukowa Doktorantki

Pani mgr inż. Majka Odalanowska wykazuje się odpowiednią aktywnością naukową. W latach 2018-2023 opublikowała 10 artykułów naukowych plus jeden w recenzji osiągając łączny IF=41,215 zgodnie z wykazem zamieszczonym w dokumentacji. Ponadto uczestniczyła w 11 konferencjach oraz 5 innych wydarzeniach popularyzujących naukę.

Podsumowanie osiągnięcia naukowego

Podsumowując, praca doktorska Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej odznacza się wysokim poziomem naukowym i analitycznym, wnosi cenny wkład do dyscypliny nauki chemicznej a pojawiające się w niej uchybienia nie stanowią podstawy do poddania w wątpliwość jej istotnej wartości merytorycznej, którą oceniam bardzo wysoko. Dlatego też przytaczane przez recenzenta uwagi mają najczęściej charakter porządkujący i mogą podlegać dyskusji. Przedstawiona mi do oceny praca stanowi wartościowe pod względem merytorycznym, poznawczym i aplikacyjnym osiągnięcie naukowe. Ponadto prezentowany przez Doktorantkę bogaty warsztat badawczy, umiejętność rozpoznawania problemów naukowych oraz biegłość w ich rozwiązywaniu świadczą o dojrzałości naukowej i stanowią dodatkowy atut w ubieganiu się o stopień naukowy doktora.

Wnioski końcowe

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca spełnia ustawowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim i stanowi podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie nauki chemicznej. Wnoszę więc o dopuszczenie Pani Majki Odalanowskiej do publicznej obrony wyżej wymienionej rozprawy.

Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej autorstwa Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej

Tytuł rozprawy: „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem”

Niniejszym wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyznanie wyróżnienia przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej, pod tytułem: „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem.” Podjęta w pracy doktorskiej tematyka stanowi aktualną i ważną część światowych badań nad przetwórstwem tworzyw polimerowych a w szczególności kompozytów zawierających napełniacz w postaci surowca lignocelulozowego. Prowadzenie tych badań ma bardzo istotne znaczenie nie tylko na polu naukowym ale też praktyki przemysłowej. Ze względu na swe szczególne własności napełniacz drzewny pomimo swoich niewątpliwych zalet, sprawia wiele trudności w procesie

przetwórczym. Rozwiązanie więc przynajmniej jednego z nich stanowi bardzo istotny postęp, który zasługuje na wyraźne podkreślenie. Ponadto na wyróżnienie zasługuje wysoki poziom prowadzonych badań naukowych oraz wysoko oceniany przeze mnie warsztat badawczy. Widać dużą biegłość Doktorantki w rozpoznawaniu oraz analizie podejmowanych problemów, jak również formułowaniu wniosków i kreowaniu nowych perspektyw badawczych. Dodatkowo niewątpliwym atutem przeprowadzonych prac jest ich interdyscyplinarny charakter, w ramach których Pani mgr inż. Majka Odalanowska umiejętnie łączy tematykę właściwą dla nauk chemicznych oraz z zakresu inżynierii materiałowej. Jako recenzent, po wnikliwym zapoznaniu się z treścią rozprawy, mogę stwierdzić, że zarówno tematyka, jak i całość dokonywanych prac badawczych, wykonanych i przejrzysto przedstawionych przez Doktorantkę, wyraźnie przewyższa przeciętne wymagania stawiane pracom doktorskim.

Dr hab. inż. Cezary Gozdecki, prof. UKW