



Politechnika Łódźka
Instytut Technologii Polimerów i Barwników



Dr hab. inż. Anna Masek, profesor uczelni

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Wydział Chemiczny

Politechnika Łódźka

ul. Stefanowskiego 12/16, Łódź 90-924

email: anna.masek@p.lodz.pl

Łódź, 4.09.2023 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Majki Odalanowskiej

zatytułowanej

***Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów
polipropylenu z drewnem***

Podstawa: *Pismo Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej –
Pani Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek*

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej została zrealizowana w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Pracę wykonano pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Sławomira Borysiaka, profesora Politechniki Poznańskiej, posiadającego bardzo duże doświadczenie naukowe w zakresie badań bio-napełniaczy pochodzenia roślinnego. Promotorem pomocniczym rozprawy jest Pani dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska.

W recenzji przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej wzięłam pod uwagę następujące kryteria: podjęty problem badawczy, innowacyjność badań, adekwatność technik badawczych oraz umiejętność merytorycznej, naukowej dyskusji uzyskanych wyników, w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy.

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie kompozytów typu WPC o zdefiniowanych właściwościach mechanicznych, a także o polepszonej odporności na działanie mikroorganizmów oraz promieniowania w zakresie UV. Na uwagę zasługuje fakt, że w ramach pracy zastosowano innowacyjne metody ekologicznej modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych. Doktorantka bardzo dokładnie opisała badania związane z obróbką termiczną biomasy. Na podkreślenie zasługuje wątek zaprojektowanej syntezy cieczy jonowych użytych do modyfikacji chemicznej napełniaczy.

Właściwości przeciwmikrobiologiczne oraz przeciwstarzeniowe osiągnięto dzięki zastosowaniu w kompozytach WPC niezwykle aktywnych preparatów propolisowo-silanowych.

Duża część badań przedłożonej dysertacji opierała się na dokładnej analizie wpływu aktywności nukleacyjnej bionapełniacza na właściwości fizykochemiczne kompozytów polimerowych. Opracowane badania stanowią duży wkład w zakresie badań podstawowych w dyscyplinie nauk chemicznych oraz inżynierii materiałowej.

W badaniach zastosowano szerokie spektrum metodyczne, w tym metodę spektroskopową w podczerwieni FTIR/ATR, chromatografię gazową, skaningową kalorymetrię różnicową DSC, dyfraktometrię rentgenowską XRD, atomową spektrometrię absorpcyjną AAS oraz metody badań właściwości mechanicznych. Interdyscyplinarność pracy potwierdzają testy mikrobiologiczne wykonane w ramach analizy odporności wytworzonych materiałów na działanie grzybów (EN 113).

W ostatnich latach coraz częściej pojawiają się liczne doniesienia naukowe dotyczące metod wytwarzania i modyfikacji biokompozytów polimerowych o zdefiniowanych właściwościach użytkowych. Tematyka jest niezwykle ważna w zakresie projektowania nowych biomateriałów zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju. Bionapełniacze lignocelulozowe charakteryzują się unikalnymi i uniwersalnymi właściwościami fizykochemicznymi idealnymi do zastosowań w

polimerach syntetycznych i naturalnych. Należy podkreślić, że podjęta tematyka badawcza jest wielowątkowa, obejmuje napełniacze roślinne modyfikowane różnymi sposobami.

To właśnie kluczowe zagadnienia w obrębie obszaru metod otrzymywania i modyfikacji kompozytów typu WPC, stanowią domenę recenzowanej dysertacji doktorskiej Pani mgr inż. M. Odalanowskiej. Świadczy, to zatem niepodważalnie o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru tematyki badawczej w aspekcie rozwoju badań podstawowych. O znaczeniu wyżej nakreślonych kierunków badań świadczą dodatkowo dane statystyczne zaczerpnięte z bazy SCOPUS, z dnia 4.09.2023 r.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 195 stronach maszynopisu w języku polskim. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Osiągnięcie naukowe stanowi cykl 6 powiązanych tematycznie publikacji (P1-P6), pt. „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem”. Artykuły wchodzące w skład cyklu zostały opublikowane na łamach ważnych czasopism naukowych o zasięgu międzynarodowym, np.: „Polymer Composites”, „Fibres and Textiles in Eastern Europe”, „Cellulose” oraz „Materials” (Tabela numer 1). Praca ma klasyczny układ dla prac eksperymentalnych, dlatego została podzielona na osiem części plus dołączone kopie artykułów oraz spis dorobku naukowego Doktorantki. Dysertacja napisana jest poprawnym językiem, czyta się ją płynnie i z dużym zainteresowaniem. Stronę edytorską przedłożonej pracy oceniam bardzo dobrze.

W pierwszym rozdziale części literaturowej ogólnie przedstawiono wprowadzenie do kompozytów polimerowych modyfikowanych napełniaczami lignocelulozowymi. W kolejnym podrozdziale skupiono się na pełnej charakterystyce napełniaczy lignocelulozowych, w tym opisano polimorfizm celulozy oraz jej znane modyfikacje chemiczne i fizyczne. W podrozdziale 4.3. Autorka skupiła się na szczegółowym omówieniu wpływu modyfikacji lignocelulozy na właściwości fizykochemiczne kompozytów polimerowych. W recenzji należy podkreślić, że dokładnie opisano działanie napełniaczy lignocelulozowych na właściwości nukleacyjne oraz na aktywność mikrobiologiczną i ochronę przed fotooksydacją kompozytów WPC.

Pani magister szczegółowo przedstawiła techniki modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych w podrozdziałach 4.3.3.1- 4.3.3.3. Dużą uwagę w części literaturowej recenzowanej dysertacji poświęcono opisaniu właściwości kompozytów polimerowych modyfikowanych dodatkiem napełniaczy lignocelulozowych.

Część literaturową pracy doktorskiej zamyka podrozdział 4.4. zawierający podsumowanie doniesień literaturowych na temat napełniaczy lignocelulozowych i ich zastosowania w kompozytach polimerowych.

Od strony numer 63 można znaleźć syntetyczne wprowadzenie do monotematycznego cyklu 6 publikacji będącego podstawą przedłożonej dysertacji doktorskiej (łącznie IF= 24,377 oraz 590 punktów z listy MNSzW).

Pani Magister dokonała logicznego podziału pracy doktorskiej na III nurty badawcze. Doktorantka opisała nadrzędny cel badań, zadania badawcze oraz prawidłowo postawiła hipotezę badawczą do której odniosła się także w końcowej części dysertacji. Do najważniejszych zadań badawczych należy zaliczyć:

- a) Zbadanie zależności pomiędzy wpływem stosowanej metody modyfikacji lignocelulozy, a kształtowaniem struktury nadcząsteczkowej kompozytów polimerowych.
- b) Opisanie wpływu modyfikacji chemicznej bio-napełniaczy na właściwości fizykochemiczne kompozytów WPC.
- c) Skorelowanie wpływu zmiany aktywności nukleacyjnej LC ze strukturą nadcząsteczkową kompozytów WPC.
- d) Określenie zależności pomiędzy strukturą nadmolekularną polimeru, a właściwościami mechanicznymi kompozytów na przykładzie próbek PP/drewno.
- e) Udowodnienie, że podczas modyfikacji fizycznej drewna następuje zmiana jego składu chemicznego (degradacja termiczna hemicelulozy i celulozy), a tym samym następuje zmiana aktywności nukleacyjnej napełniacza.
- f) Przedstawienie możliwości zastosowania odpowiednio dobranych pod kątem struktury chemicznej cieczy jonowych do funkcjonalizacji napełniaczy celulozowych, jednocześnie przy maksymalnym ograniczeniu zastosowania rozpuszczalników organicznych.
- g) Udowodnienie, że wprowadzenie do poliolefiny drewna sosnowego sprzyja wyższej zawartości odmiany β polipropylenu, co może wpływać na zwiększenie elastyczności oraz odporności na uderzenia kompozytu WPC.
- h) Opisanie, że obróbka drewna powoduje znaczące obniżenie aktywności nukleacyjnej napełniacza, zmniejszenie szybkości tworzenia warstw transkryształicznych oraz mniejszą gęstością zarodkowania.

Charakterystyka metod badawczych oraz materiałów i odczynników chemicznych stosowanych w pracy jest wyjątkowo precyzyjnie opisana, zawiera wszystkie niezbędne szczegóły potrzebne do właściwego zrecenzowania poprawności i adekwatności doboru materiałów oraz technik badawczych w świetle podjętego przez Doktorantkę problemu badawczego. Z przedstawionych publikacji wynika,

że w badaniach zastosowano PP Moplen HP456J produkcji Orlen Polyolefins oraz krajowe drewno sosnowe.

W opinii recenzenta przy pracach naukowych na zaawansowanym poziomie, szczególnie w dyscyplinie nauk chemicznych, poza samymi pracami eksperymentalnymi, badawczymi niezwykle ważne jest poznanie samych mechanizmów reakcji. Również w tej kwestii recenzent znajduje doskonale przedstawione schematy uproszczonych mechanizmów, np. na stronie numer 72 przedstawiono schemat reakcji otrzymywania bis(trifluorometylosulfonylo)imidu didecyldimetyloamoniowego, a na stronie numer 73 Doktorantka przedstawia opisany w publikacji P1 mechanizm reakcji pomiędzy zastosowaną cieczą jonową, a grupami hydroksylowymi napełniacza LC. Podobnie w publikacji P4 przedstawiono mechanizmy reakcji drewna z cieczami jonowymi IL-IL4.

Uważam, że na podstawie uzyskanych rezultatów badań Doktorantka wyciągnęła właściwe, bardzo konstruktywne wnioski. Według recenzenta, przeprowadzone do tej pory badania i wyciągnięte na ich podstawie wnioski otwierają nowe ścieżki rozwoju bio-kompozytów polimerowych o polepszonych właściwościach użytkowych.

Kolejnym ważnym punktem tej części pracy jest *Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania doktorskiego*. W skład tej bardzo istotnej części pracy wchodzi wykaz artykułów naukowych stanowiących osiągnięcia naukowe z określonym IF oraz ilością punktów wg listy MNiSW. Pani Magister M. Odalanowska wykazała współautorstwo w 11 publikacjach w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i znaczącej wartości IF, np. *Industrial Crops and Products* (IF= 6,449); *Cellulose* (IF= 6,123) lub *Polymer Composites* (IF=, 3,531);

Dysertacja doktorska zawiera jednak pewne błędy edytorskie czy stylistyczne (brak znaków interpunkcyjnych, błędy literowe i stylistyczne, podwójne spacje etc.). Wyżej wymienione uwagi lub komentarze są jedynie drobnymi sugestiami i proszę, aby Doktorantka ustosunkowała się podczas publicznej obrony jedynie do najistotniejszych kwestii. Ponadto, pozwolę sobie w tym miejscu wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych, a wynikają one z obowiązków recenzenta i dają pośrednio dowód na zapoznanie się z pracą:

1. Lignoceluloza, jak każdy bio-napełniacz jest materiałem hydrofilowych, czy badano, jak zawartość wilgoci w drewnie (pomimo suszenia LC w temp. 70°C) wpływa na proces

modyfikacji LC oraz na proces tworzenia form krystalicznych i PP? W publikacjach podano tylko ogólną zawartość wilgoci poniżej 1%.

2. Bardzo mało w pracy poświęcono zagadnieniom dotyczącym aktywności grup hydroksylowych od poszczególnych frakcji drewna: ligniny, celulozy lub hemicelulozy w procesie modyfikacji. W zamian w pracy opisano, jak zmieniają się właściwości fizykochemiczne drewna przed i po modyfikacji (np. Tabela numer 4).
3. Jak wiadomo, dużą wadą bio-napełniaczy pochodzenia roślinnego jest ich mała stabilność termiczna i wąskie okno przetwórcze, co jest niezwykle ważne przy wytwarzaniu kompozytów typu WPC. Czy wykonano analizę termogravimetryczną TG celem sprawdzenia wpływu modyfikacji w szczególności chemicznych na temperaturę rozkładu badanych napełniaczy?
4. Proszę odnieść się do kwestii powtarzalności/zmienności właściwości fizykochemicznych drewna, którego skład chemiczny ściśle zależy od czynników klimatycznych. To zagadnienie jest niezwykle ważne przy opcji wdrożenia opracowanego rozwiązania.
5. Warto byłoby stworzyć według mnie tabelę porównawczą, która będzie zawierała najważniejsze informacje uzyskane przez Doktorantkę w ramach rozprawy doktorskiej oraz analizę ekonomiczną pod kątem opłacalności zastosowania w przemyśle opracowanej technologii otrzymywania/modyfikacji kompozytów WPC.

Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że kompozyty typu WPC mają wielki potencjał wdrożeniowy, dlatego tego typu prace badawcze są wyjątkowo ważne do rozwoju ekologicznych rozwiązań dla przemysłu polimerowego. Przedłożona praca wnosi także wiele nowości naukowych, które pozwolą na pełniejszą kontrolę właściwości fizykochemicznych kompozytów polimerowych wzmocnianych napełniaczami pochodzenia roślinnego.

Wymienione powyżej komentarze są symboliczne i nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy. Doktorantka włożyła w nią duży wkład pracy. Z całą odpowiedzialnością mogę powiedzieć, że rozprawa ta jest w każdym analizowanym elemencie wyróżniająca.

Na koniec, chciałabym pokrótce podsumować dotychczasową całkowitą aktywność naukową Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej. Dorobek naukowy wyrażony jest w postaci współautorstwa w 11 opublikowanych publikacjach naukowych oraz 11 publikacji/streszczeń w materiałach konferencyjnych. Sumaryczny *Impact Factor* wszystkich publikacji (na czas składania pracy doktorskiej) wynosi 35,092, a suma punktów MNiSW stanowi równoważnik 1170 punktów algorytmowych. Prace według bazy danych scopus były cytowane 66 razy, natomiast IH jest równy 4 (wg bazy scopus oraz listy czasopism MNSzW z dnia 4.09.2023)

Nie tylko kwestie naukowe, ale także rozwój w ramach działalności popularyzującej naukę wyróżnia Panią magister Majkę Odalanowską. Brała Ona czynny udział w organizacji pokazów w ramach „Nocy Naukowców” w latach 2017-2021 oraz w ramach „Festynu Naukowego” w Środzie Wielkopolskiej w latach 2018-2019. Aktywność Doktorantki potwierdza także udział w organizacji II i III „Ogólnopolskiego Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej Biomateriałów-BioOrg” (2017, 2019 rok) oraz konferencji pt. „ X Poznańska Konferencja Naukowa- Chemia, Nauka i Przemysł”- 2018 rok.

Podsumowując, chciałabym wyraźnie zaznaczyć imponujący wkład Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej w rozwój dyscypliny – nauki chemiczne, inżynieria materiałowa oraz inżynieria chemiczna, w szczególności w zakresie badań napelniaczy lignocelulozowych i kompozytów polimerowych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich rzeczowa analiza, świadczą o dobrych kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki i są dowodem Jej bardzo dobrego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Majki Odalanowskiej zatytułowanej „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem” stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje ponadto do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę istotny wkład w rozwój uprawianej przez Doktorantkę dyscypliny, ponadprzeciętną jakość i poziom naukowy pracy doktorskiej oraz dorobek naukowy Kandydatki wnioskuje o wyróżnienie tej rozprawy. Ponadto, kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym. Dodatkowo, sama praca doktorska stanowi kompendium wiedzy w zakresie badań krystalicznych kompozytów polimerowych modyfikowanych napelniaczami pochodzenia roślinnego.

Dr hab. inż. Anna Masek, profesor uczelni