

Lublin, 01.09.2025 r.

**Recenzja****rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Katarzyny Zielińskiej  
pt. „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów  
polipropylenowych z napełniaczami nanocelulozowymi”**

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej

(pismo RD-10/3/2025 z dnia 1 lipca 2025 r.)

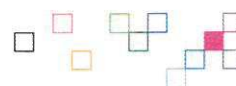
Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana na Wydziale Technologii Chemicznej, w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Promotora dr hab. inż. Sławomira Borysiaka, prof. PP oraz Promotora pomocniczego dr inż. Przemysława Bartczaka.

**Wstęp**

Przedmiotem rozprawy doktorskiej było opracowanie innowacyjnych materiałów kompozytowych na bazie polipropylenu, zawierających nanometryczną celulozę jako napełniacz, dedykowanych do zastosowań w sektorze opakowaniowym. Zdefiniowano zależności pomiędzy parametrami dyspersyjno-morfologicznymi otrzymanych nanoceluloz, a strukturą nadmolekularną, właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi otrzymanych kompozytów polimerowych. Zakładano, że otrzymane układy charakteryzować się będą zwiększoną odpornością biologiczną i fotochemiczną, poprawioną barierowością wobec czynników gazowych i pary wodnej, a także podwyższoną elastycznością, umożliwiającą ich potencjalne zastosowanie w technologii wytwarzania opakowań żywnościowych.

Materiały stosowane do wytwarzania opakowań do przechowywania żywności muszą spełniać szereg kryteriów funkcjonalnych, technologicznych i środowiskowych, które warunkują ich przydatność aplikacyjną. Dobór materiałów odpowiednich do tego celu decyduje nie tylko o skuteczności ochrony produktów spożywczych, lecz także o ich bezpieczeństwie, jakości sensorycznej oraz czasie przydatności do spożycia. Jednym z najistotniejszych wymagań wobec materiałów kompozytowych stosowanych do tego celu jest ich zdolność do ograniczania przenikania gazów i pary wodnej. Szczególnie istotna jest niska przepuszczalność dla tlenu, którego obecność sprzyja procesom oksydacyjnym prowadzącym do degradacji składników

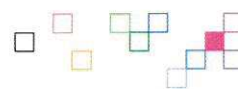
żywności, takich jak tłuszcze czy witaminy. Równie ważna pozostaje ochrona przed nadmierną utratą lub pochłanianiem wilgoci, co mogłoby prowadzić do zmiany konsystencji produktu. Dodatkowo, kompozytowe materiały opakowaniowe powinny w możliwie najwyższym stopniu blokować przenikanie światła, zwłaszcza promieniowania UV, które inicjuje reakcje fotochemiczne przyspieszające procesy psucia. Nowoczesne opakowania coraz częściej pełnią funkcję aktywną, polegającą na ograniczaniu rozwoju drobnoustrojów. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe stanowią kluczowy element zapewniający bezpieczeństwo mikrobiologiczne żywności. Materiały wykazujące zdolność do hamowania wzrostu bakterii i grzybów umożliwiają zachowanie świeżości produktów, zmniejszają ryzyko zakażeń, a także znacząco wydłużają okres ich przechowywania. Opakowania muszą charakteryzować się także wysoką odpornością mechaniczną, obejmującą wytrzymałość na rozciąganie, zgniatanie, ścieranie oraz przebicie. Właściwości te są szczególnie istotne na etapie transportu i dystrybucji, gdy produkt narażony jest na działanie czynników mechanicznych. Oprócz odporności mechanicznej opakowania powinny cechować się odpowiednią elastycznością. Ponadto, kompozytowe materiały opakowaniowe muszą również pozostawać chemicznie obojętne, aby nie wpływać na smak, zapach i barwę żywności. Warto nadmienić, że nowoczesne materiały opakowaniowe powinny być wytwarzane w sposób zgodny z zasadami zrównoważonego rozwoju, a po zakończeniu cyklu życia – podlegać recyklingowi lub biodegradacji, minimalizując tym samym obciążenie środowiska. W ostatnich kilkunastu latach istotny postęp badawczy dotyczy opracowania układów proekologicznych, w których napełniacze kompozytów pochodzą ze źródeł odnawialnych. Szczególne zainteresowanie budzą więc materiały celulozowe, których wykorzystanie pozwala na połączenie funkcjonalności z aspektami zrównoważonego rozwoju. Powyższe informacje jednoznacznie potwierdzają zasadność podjętej tematyki, a zaproponowany temat rozprawy „Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenowych z napełniaczami nanocelulozowymi” jest interesujący i ważny zarówno z poznawczego, aplikacyjnego jak i proekologicznego punktu widzenia. Zakres rozprawy obok walorów ściśle poznawczych dostarcza wiele nowych i istotnych informacji naukowych wypełniających luki w aktualnym stanie wiedzy. Stanowi ponadto wartość użytkową w zakresie wstępnego opracowania rozwiązań umożliwiających projektowanie nowoczesnych opakowań do przechowywania żywności.



## Ocena formalna

Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska mgr Darii Zielińskiej opiera się na spójnych tematycznie sześciu publikacjach naukowych wydanych w języku angielskim w czasopismach z listy filadelfijskiej, do których dołączony jest komentarz w języku polskim. W początkowej części komentarza do cyklu publikacji Doktorantka przedstawiła wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, a także streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim. Następnie zamieszczono czterdziestostronicowe wprowadzenie teoretyczne do aktualnego stanu wiedzy wskazując elementy nowości naukowej oraz zasadność i spójność podjętej tematyki. Hipoteza badawcza i cele pracy oraz zakres prac obejmują pięć stron maszynopisu. Obszerne omówienie dorobku naukowego będącego podstawą rozprawy doktorskiej, stanowi kolejny rozdział komentarza i kończy się podsumowaniem i wnioskami, bibliografią, spisem rysunków i tabel oraz opisem aktywności naukowej. Na końcu rozprawy zamieszczono kopie artykułów naukowych oraz oświadczenia współautorów.

Trzon rozprawy stanowi spójny tematycznie zbiór sześciu publikacji naukowych wydanych w latach 2021-2025 w wysoko punktowanych czasopismach naukowych z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania takich jak: P1 – Materials (IF 3,748; 140 pkt MEiN), P2 – Industrial Crops and Products (IF 6,449; 200 pkt MEiN), P3 – Industrial Crops and Products (IF 5,900; 200 pkt MEiN), P4 – Journal of Molecular Science (IF 5,600; 140 pkt MEiN), P5 – Applied Materials Today (IF 8,300; 140 pkt MEiN), P6 – Polymer Composites (IF 4,800; 70 pkt MEiN). Sumaryczny IF tych prac wynosi 34,797 oraz 890 pkt MEiN co jest zdaniem Recenzenta bardzo dużym osiągnięciem naukowym. We wszystkich publikacjach P1-P6 liczba współautorów waha się od 4 do 6, co jest typowe dla prac o charakterze eksperymentalnym. Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich artykułach, co sugerowałoby na znaczący jej udział w powstaniu poszczególnych prac. Przedłożone oświadczenia Doktorantki oraz współautorów prac potwierdzają ten fakt i wyraźnie wskazują rzeczywisty wkład Pani Zielińskiej w powstanie każdej z nich. Jak wynika ze wspomnianych oświadczeń Pani mgr inż. Daria Zielińska uczestniczyła zarówno w opracowaniu koncepcji wszystkich sześciu prac, planowaniu metodologii badawczej, wykonywała większość eksperymentów, opracowała większość wyników oraz uczestniczyła w przygotowaniu publikacji i redagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Wszystkie te informacje świadczą o rozwoju naukowym Doktorantki, dużej samodzielności zarówno w planowaniu jak i prowadzeniu badań naukowych oraz umiejętności współpracy z innymi naukowcami.

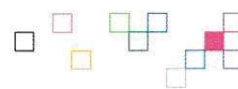


Warto podkreślić, iż mgr inż. Daria Zielińska może poszczycić się pokaźnym jak na ten etap kariery dorobkiem naukowym, gdyż poza publikacjami stanowiącymi podstawę rozprawy doktorskiej jest Ona współautorem jednej publikacji z listy JCR, sześciu rozdziałów w monografiach oraz licznych wystąpień konferencyjnych w formie plakatowej oraz komunikatów ustnych. Ponadto Doktorantka odbyła trzymiesięczny staż naukowy w firmie KGL S.A. w Mościskach oraz uczestniczyła w realizacji pięciu projektów badawczych Politechniki Poznańskiej jako ich wykonawca (2021, 2024, 2025) oraz kierownik (2022, 2023). Poza rozwojem naukowym Doktorantka wykazała się także umiejętnościami na polu organizacyjnym i popularyzacji nauki. Kandydatka może poszczycić się udziałem w organizacji konferencji, czy sprawowaniem różnych funkcji (przewodnicząca, sekretarz, członek) w wydarzeniach popularyzujących naukę czy gremiach naukowych i dydaktycznych co niewątpliwie należy docenić i podkreślić.

### **Ocena merytoryczna**

Celem pracy doktorskiej było: (1) otrzymanie nanocelulozy o zdefiniowanych parametrach dyspersyjno-morfologicznych poprzez przeprowadzenie kontrolowanej reakcji hydrolizy enzymatycznej celulozy. Pozyskaną w ten sposób nanocelulozę poddano funkcjonalizacji cieczami jonowymi. Ponadto otrzymano układy hybrydowe nanoceluloza-tlenek/tlenki metalu/metali metodą mechanochemiczną. Kolejnym istotnym celem pracy było (2) otrzymanie kompozytów polipropylenowych z napełniaczem w postaci nanocelulozy zsyntezowanej w wyniku reakcji hydrolizy enzymatycznej, a także poddanej funkcjonalizacji cieczami jonowymi, oraz z dodatkiem układu hybrydowego nanoceluloza-tlenek/tlenki metalu/metali. Dodatkowo otrzymano materiały kompozytowe z dodatkiem napełniaczy nanoceluloza-sól cynkowo-amonowa. Scharakteryzowano parametry strukturalne, fizykochemiczne i mechaniczne oraz oceniono właściwości funkcjonalne ww. kompozytów, co było kolejnym (3) celem recenzowanej dysertacji.

Z przyjemnością czyta się rozdział 3. *Wprowadzenie teoretyczne*, w którym Doktorantka przedstawiła ogólną charakterystykę celulozy i nanocelulozy, mechaniczne, chemiczne oraz enzymatyczne metody otrzymywania nanocelulozy, jej funkcjonalizację oraz przybliżyła aktualny stan wiedzy na temat kompozytów polipropylenu z celulozą. Ta część pracy oparta jest na ponad 380 pozycjach literaturowych, które ukazały się na przestrzeni kilkunastu ostatnich lat, co wskazuje na dużą aktualność podjętego problemu badawczego. W wyniku przeglądu



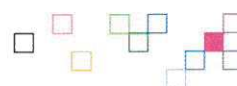
obszernego materiału bibliograficznego Autorka w przejrzysty i zrozumiały sposób przedstawiła najważniejsze zagadnienia, które stanowią bardzo dobre wprowadzenie do dyskusji na temat uzyskanych wyników. Świadczy to o Jej rozległej wiedzy w temacie projektowania, wytwarzania, charakterystyki i zastosowania nie tylko nanonapełniaczy celulozowych, ale i materiałów kompozytowych, a także umiejętności wyboru i zestawienia najbardziej istotnych informacji, również w postaci samodzielnie wykonanych rysunków i tabel. Szczególnie godna podkreślenia jest ich wartość merytoryczna i estetyka wykonania.

Kolejne fragmenty dysertacji zawierają rozdziały zatytułowane: *4. Hipoteza badawcza i cele pracy* oraz *5. Zakres prac*. Autorka przedstawiła w nich hipotezę badawczą, cele pracy oraz zakres prowadzonych badań w trzech nurtach badawczych obejmujących łącznie 19 aspektów. Analizując zaprezentowane cele oraz założenia rozprawy doktorskiej, widoczny jest przemyślany i ambitny plan badawczy, którego realizacja zaowocowała bogatym materiałem eksperymentalnym. Pewien niedosyt budzi jednak fakt, że Doktorantka pomimo tak ambitnego i rozbudowanego planu badawczego w celach i zakresie prac nie postawił przynajmniej kilku hipotez badawczych. W ocenie Recenzenta bardziej spójnym i logicznym rozwiązaniem byłoby połączenie treści zawartych w rozdziale *4. Hipoteza badawcza i cele pracy* oraz rozdziale *5. Zakres prac* z rozdziałem *1. Streszczenie* i umieszczenie ich we wstępnej części dysertacji. Taki układ pozwoliłby czytelnikowi już na początku zapoznać się nie tylko z ogólnym zarysem tematyki, ale również ze szczegółowymi założeniami badawczymi, zakresem planowanych działań oraz ich celami. Dzięki temu odbiorca mógłby łatwiej prześledzić tok rozumowania Autorki i zrozumieć logikę prowadzonych badań. Ponadto, zestawienie tych elementów we wprowadzeniu umożliwiłoby wyraźniejsze podkreślenie skali wysiłku i staranności włożonej w opracowanie dysertacji, a jednocześnie uwypukliłoby spójność między przyjętymi hipotezami, zakresem badań, a osiągniętymi rezultatami. Należy podkreślić, że schematyczne przedstawienie wytypowanych nurtów badawczych na rysunkach 16-18 pozwala na wnikliwą analizę wieloetapowego zakresu realizowanych prac i jest niezwykle pomocne. Doktorantka zastosowała całą gamę nowoczesnych technik pomiarowych (XRD, DLS, SEM, DSC, TGA, PLM, HPLC-RI, XPS), dzięki którym możliwe było uzyskanie tak interesujących wyników eksperymentalnych.

Omówienie dorobku naukowego obejmującego analizę uzyskanych wyników badań zamieszczonych w publikacjach P1-P6 stanowi treść kolejnego rozdziału komentarza. Przedstawiony przez Panią mgr inż. Darię Zielińską materiał doświadczalny, a także wnikliwa



analiza i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecnym stanie wiedzy dotyczący otrzymywania nanocelulozy o ściśle zdefiniowanych cechach dyspersyjno-morfologicznych w reakcjach hydrolizy enzymatycznej z użyciem enzymów celulolitycznych pochodzących od grzybów *Trichoderma reesei* i *Aspergillus sp* (publikacje P1-P3). W pracach P1-P3 Pani Daria Zielińska wykazała, że do otrzymania celulozy o wymiarach nanometrycznych kluczowe znaczenie ma właściwy dobór surowca wyjściowego, rodzaju enzymów celulolitycznych, a także parametrów prowadzenia reakcji, np. 24-godzinny czas reakcji enzymatycznej z zastosowaniem celulazy pochodzącej od mikroorganizmu *Trichoderma reesei*. Funkcjonalizacja otrzymanej nanocelulozy z użyciem nowo zsyntezowanych dimerycznych imidazoliowych cieczy jonowych typu gemini o różnej długości łańcucha alifatycznego i zawierające karboksylowe grupy funkcyjne była przedmiotem artykułu P4. Pozwoliła ona na powstanie stabilnej struktury przestrzennej pomiędzy nanocząstkami polisacharydów i przyczyniła się do ograniczenia zjawiska aglomeracji. Dodatkowo, ze względu na specyficzną budowę zsyntezowanych cieczy jonowych nie zachodziła konieczność stosowania rozpuszczalników organicznych, co jest zgodne z zasadami zielonej chemii oraz koncepcją zrównoważonego rozwoju technologicznego. Doktorantka wykazała, że cechy morfologiczne, dyspersyjne i strukturalne nanoceluloz mają kluczowe znaczenie na powstawanie odmian polimorficznych matrycy polipropylenowej kompozytu, a także na aktywność nukleacyjną i parametry wytrzymałościowe (mechaniczne) kompozytów polimerowych (artykuły P1, P2, P4). Zastosowanie napełniaczy hybrydowych nanoceluloza – ditlenek tytanu w preparatyce kompozytów pozwoliło na otrzymanie materiału o bardzo dobrej elastyczności, zwiększonej termostabilności oraz aktywności nukleacyjnej. Wpłynęło to na poprawę właściwości barierowych wobec tlenu i pary wodnej (praca P5). Pani Zielińska wprowadzając do matrycy polipropylenowej zarówno napełniacz nanocelulozowy jak i nowo zsyntezowaną sól cynkowo-amonową, potwierdziła odporność materiału kompozytowego na działanie bakterii i grzybów (P6). Wszystkie postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane, a tezy badawcze właściwie zweryfikowane. Wyniki badań zostały przedstawione w przejrzysty i zrozumiały sposób. Odznaczają się one oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał aplikacyjny, w aspekcie projektowania „inteligentnych” materiałów opakowaniowych o zwiększonych właściwościach barierowych, przeciwdrobnoustrojowych i mechanicznych.



Należy podkreślić, że jakość rysunków, schematów i tabel jest bardzo dobra, zawierają one często schematyczne przedstawienie omawianych zagadnień zaproponowanych przez Autorkę, co znacznie ułatwia lekturę rozprawy doktorskiej.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane na trzech stronach maszynopisu i zamieszczone w rozdziale 7. *Podsumowanie oraz wnioski*. Potwierdziły one zasadność postawionej hipotezy badawczej, a dojrzała i gruntowna interpretacja uzyskanych rezultatów umożliwiła ich całkowitą weryfikację.

Chociaż cykl publikacji został już wcześniej poddany rzetelnej i szczegółowej ocenie przez kompetentnych Ekspertów na etapie procesu wydawniczego, co z jednej strony ułatwia zadanie obecnemu Recenzenta, a z drugiej zwraca je głównie do podkreślenia najważniejszych osiągnięć, to jednak rolą recenzenta pozostaje również wskazanie pewnych niedoskonałości oraz zagadnień wymagających dyskusji. Lektura dysertacji skłoniła mnie do sformułowania następujących pytań i komentarzy:

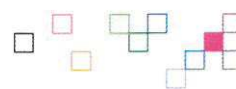
(1) Doktorantka w części eksperymentalnej pracy jako osnowę polimerową zastosowała polipropylen. W dysertacji nie zamieszczono jednak wyjaśnienia dotyczącego dlaczego zastosowano ten związek? Co stanowiło kryterium doboru i czy otrzymując jego kompozyty zawsze stosowano ten sam rodzaj polipropylenu?

(2) Prezentowane badania mają charakter aplikacyjny, jednak w pracy nie znalazłam informacji o ewentualnych zgłoszeniach patentowych. Czy zostały one złożone? Jeśli nie, co było tego przyczyną?

(3) Czy planowana jest komercjalizacja uzyskanych wyników badań? Jeśli tak, to w jakim zakresie?

(4) Zsyntezowane w pracach materiały zostały scharakteryzowane za pomocą wielu zaawansowanych technik. W komentarzu do cyklu prac zabrakło informacji, czy Doktorantka sam wykonał wszystkie analizy, a jeśli część analiz zlecono (co jest częstą praktyką w przypadku wielu zaawansowanych technik), to proszę o wskazanie jednostki wykonujące te analizy. Które z analiz fizykochemicznych zastosowanych do oceny właściwości nanonapełniaczy i kompozytów Doktorantka miała możliwość wykonać samodzielnie?

(5) W przypadku opakowań do kontaktu z żywnością (food contact materials, FCM) nie ma obowiązku wykonywania klasycznych badań cytotoxycności tak jak dla wyrobów medycznych, ale ocena bezpieczeństwa obejmuje elementy badań toksykologicznych i biologicznych. W wielu przypadkach, zwłaszcza przy nowych biopolimerach, nanomateriałach,



powłokach aktywnych, stosuje się testy *in vitro* zgodne z normami ISO (wykorzystywanymi w ocenie biomateriałów). Czy przeprowadzono takie badania bądź są one planowane?

(6) Biorąc po uwagę aplikacyjny aspekt przeprowadzonych eksperymentów i uzyskanych wyników aby opakowanie mogło być dopuszczone do przechowywania żywności, bada się migrację substancji chemicznych z materiału do żywności i ocenia potencjalne ryzyko dla zdrowia konsumenta. Czy podejmowano próby oceny migracji całkowitej (suma wszystkich związków migrujących do modelowej żywności) lub badania migracji specyficznej (poszczególne monomery, plastyfikatory, metale ciężkie lub dodatki nie przekraczają dopuszczalnych limitów)? Interesuje mnie to w kontekście zastosowanie ditlenku tytanu jako składnika hybrydowych napełniaczy kompozytów. W opakowaniach ryzyko toksykologiczne wynika tylko z ewentualnej migracji  $TiO_2$  do żywności. Proszę o przedstawienie, czy opisane w literaturze badania wskazują, że w dobrze związanej matrycy polimerowej migracja jest minimalna lub niewykrywalna. Z punktu widzenia produkcji innowacyjnych opakowań biopolimerowych – stosowanie  $TiO_2$  może być problematyczne wizerunkowo (konsumentom kojarzą go z zakazem w żywności) oraz ryzykowne regulacyjnie, bo możliwe są dalsze ograniczenia w przyszłości.  $TiO_2$  został wycofany z listy dodatków do żywności z powodu niepewności toksykologicznych, chociaż w opakowaniach nadal może być stosowany, ale podlega ograniczeniom migracyjnym i regulacyjnym (UE 10/2011). Jakie jest zdanie Doktorantki na ten temat?

(7) Nieliczne, drobne błędy edytorskie, niefortunne sformułowania, np. począwszy od zastosowania najczęściej stosowanych (str. 18), kwas siarkowy, kwas azotowy – czy są to zapisy zgodne z nomenklaturą (str. 28), brakujące przecinki przed spójnikiem a, „zawiesina alkaiczna” oraz „systemy nieorganiczne” (str. 53), brak niektórych skrótów w wykazie skrótów i alfabetyczne ich uszeregowanie.

Przedstawione powyżej pytania lub sugestie nie umniejszają w żadnym stopniu wysokiej wartości merytorycznej zaprezentowanych wyników, a co szczególnie istotne, nie wpływają na **bardzo pozytywną ocenę** recenzowanej dysertacji. Ich wskazanie może okazać się jednak przydatne w planowaniu przyszłych badań oraz podczas przygotowywania kolejnych opracowań naukowych.

