

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski

4.04.2025r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Anny Czajki-Warownej pt. „Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin”

Podstawa opracowania recenzji: pismo przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 3.02.2025.

Praca doktorska mgr inż. Anny Czajki-Warownej pt. „Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin” została wykonana na Politechnice Warszawskiej pod opieką naukową promotorów - Pani prof. dr hab. inż. Joanny Ryszkowskiej (Zakład Materiałów Ceramicznych i Polimerowych, Wydział Inżynierii Materiałowej PW) i Pana dr hab. inż. Andrzeja Plichty, prof. uczelni (Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny PW).

Rozprawa doktorska mgr Czajki-Warownej ma postać wydawnictwa zwartej i liczy 233 strony. Zawiera streszczenie/abstract, wykaz skrótów, wprowadzenie, przegląd literatury, zdefiniowanie celu i zakresu pracy, opis badanych materiałów i metod, wyniki badań i ich analizę, podsumowanie i wnioski końcowe, spisy rysunków i tabel oraz spis dorobku naukowego i innych osiągnięć Kandydatki.

Recenzowana praca doktorska wpisuje się w aktualny nurt badawczy związany z wytwarzaniem kompozytów w oparciu o polimery biodegradowalne, modyfikowanych napełniaczami naturalnymi. Tego typu przyjazne dla środowiska naturalnego układy pozwalają na stopniowe zastępowanie polimerów otrzymanych z surowców petrochemicznych tymi pochodzącymi ze źródeł odnawialnych, jednak dla wielu potencjalnych zastosowań barierę mogą stanowić pogorszone cechy użytkowe

nowych tworzyw. Dla biokompozytów polilaktyd (PLA) lub poli(3-hydroksymaślan-ko-hydroksywalerian) (PHBV) / napełniacz lignocelulozowy pochodzenia rolno-spożywczego słaba adhezja pomiędzy składnikami – hydrofobową osnową polimerową i hydrofilowym dodatkiem – skutkuje znaczną absorpcją wody i pogorszeniem właściwości mechanicznych materiału kompozytowego. W tym kontekście celem pracy doktorskiej mgr inż. Anny Czajki-Warownej było przeprowadzenie chemicznej modyfikacji odpadowych napełniaczy lignocelulozowych, a następnie wytworzenie biokompozytów PLA i PHBV zawierających modyfikowany napełniacz i ocenę ich struktury oraz wybranych właściwości, takich jak wytrzymałość mechaniczna, stabilność termiczna i podatność na kompostowanie.

W części pracy zatytułowanej „Przegląd literaturowy” Doktorantka opisała napełniacze naturalne w postaci włókien i proszków, lignocelulozę, pozostałości z przemysłu rolno-spożywczego jako napełniacze do tworzyw sztucznych – wyłoki z aronii, wysłodki buraczane i słomę pszenną, biotworzywa – PLA i polihydroksyalkaniany (PHA), w tym PHBV, oraz sposoby modyfikacji materiałów lignocelulozowych na drodze modyfikacji fizycznej, chemicznej i biologicznej. Tę część pracy wieńczy zwięzłe podsumowanie, z którego wynika, że chociaż kwestia zwiększenia adhezji na granicy faz osnowa - włókno jest przedmiotem wielu prac, to wciąż brak jest kompleksowych rozwiązań; jednocześnie, wykorzystanie reakcji estryfikacji z zastosowaniem kwasu mlekowego do modyfikacji odpadowych napełniaczy naturalnych i synteza oligomerów kwasu mlekowego, pełniących rolę zmiękczacza, nie było opisywane w literaturze przedmiotu.

W następnej części pracy Kandydatka opisała stosowane materiały, w tym materiały lignocelulozowe – wyłoki z aronii, wysłodki buraczane i słomę pszenną. Co ważne, wszystkie te materiały są klasyfikowane jako odpady (wyłoki i wysłodki) lub jako produkty uboczne upraw (słoma), zatem ich użycie nie wpływa na łańcuch dostaw w gospodarce żywnościowej. Ponadto, ponowne wykorzystanie i waloryzacja odpadów ściśle wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym w duchu koncepcji zrównoważonego rozwoju. Autorka przedstawiła także procedurę modyfikacji chemicznej wykorzystywanych dodatków w małej skali (250 ml) i powiększonej skali (2 dm³), jak również metodykę badań napełniaczy i biokompozytów.

W rozdziale 5. Rozprawy doktorskiej pt. „Wyniki badań i ich analiza”, najobszerniejszej, liczącej 107 stron, mgr Czajka-Warowna przedstawiła analizę

składu chemicznego i analizę spektroskopową stosowanych napełniaczy - wyłóków z aronii, wysłodków buraczanych i słomy pszennej. Wyniki analizy wskazują na znaczące różnice w składzie chemicznym napełniaczy lignocelulozowych, m.in. największą zawartością celulozy charakteryzuje się słoma pszenna, wyłoki z aronii zawierają najwięcej ligniny, natomiast najwięcej substancji rozpuszczalnych w wodzie, głównie tanin, występuje w wysłodkach buraczanych. Pozyskana wiedza na temat składu i struktury stosowanych dodatków została przez Doktorantkę wykorzystana podczas planowania eksperymentów modyfikacji chemicznej tych materiałów (wyłoki z aronii) metodą polikondensacji z kwasem mlekowym, początkowo w małej skali. Proces modyfikacji obejmował etap mieszania substratów w temperaturze wrzenia, etap usuwania wody poprzez destylację atmosferyczną i pod zmniejszonym ciśnieniem, oraz etap kondensacji pod obniżonym ciśnieniem, w którym następowała reakcja estryfikacji lignocelulozy i kondensacja kwasu mlekowego. Doktorantka dobrała rodzaj i stężenie kwasu mlekowego oraz temperaturę procesu kondensacji. Stosując metody FTIR i ^1H NMR do określenia zawartości wiązań estrowych, stopnia polimeryzacji oligomerów kwasu mlekowego oraz ułamków molowych kwasu mlekowego i laktydu kwasu mlekowego stwierdziła, że do dalszych badań stosowane będą substraty (napełniacz : kwas mlekowy) w proporcji 1:1, kwas DL mlekowy (mieszanina racemiczna) oraz że proces kondensacji będzie prowadzony w temperaturze 160°C . W celu uniknięcia niepożądanego zjawiska zbrylania się materiału w trakcie usuwania wody oraz weryfikacji możliwości zwiększania skali procesu, mgr Czajka-Warowna zastosowała w toku dalszych badań nad modyfikacją chemiczną napełniaczy lignocelulozowych reaktor o pojemności 2 dm^3 zaopatrzony w mieszadło U-kształtne ze zgarniaczami. Pomimo zastosowania innego układu mieszającego problem zbrylania napełniacza nie został całkowicie rozwiązany, następowała także krystalizacja produktu ubocznego – laktydu kwasu mlekowego. Na podstawie wyników obserwacji przebiegu procesu modyfikacji i analiz metodą ^1H NMR określono optymalny czas reakcji kondensacji – 11 godzin w bezkatalitycznym środowisku reakcji. Problem zbrylania rozwiązano poprzez rozdrobnienie materiału w młynku i zmielenie – w tym miejscu rodzi się pytanie odnośnie wpływu możliwych niejednorodności strukturalnych zbrylonego napełniacza, także w rozumieniu zawartości wiązań estrowych w morfologicznie heterogenicznym materiale, na jakość produktu modyfikacji?

Badania modyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych wykazały, że najmniejszym rozmiarem cząstek charakteryzują się wytloki z aronii, choć wykazują one tendencję do aglomerowania, także z uwagi na obecność składników tłuszczowych. Obrazy SEM wskazują na występowanie różnorodnych kształtów i wymiarów cząstek, w tym owalnych i włóknistych, o różnym współczynniku kształtu. Dla napełniaczy w oparciu o wysłodki buraczane zaobserwowano dużą chropowatość powierzchni, co powinno sprzyjać zwiększeniu adhezji z matrycą polimerową w układach kompozytowych.

W dalszej części pracy Doktorantka stosując metody przetwarzania w stopie (wytłaczanie, wtrysk) otrzymała i poddała systematycznym badaniom biokompozyty PLA i PHBV zawierające modyfikowane napełniacze lignocelulozowe. Stwierdziła, że przeprowadzona modyfikacja chemiczna dodatków, zwiększając stopień hydrofobizacji powierzchni napełniacza, poprawiła adhezję pomiędzy składnikami kompozytu polimerowego. Z uwagi na podobieństwo strukturalne, warunkowane obecnością oligomerów kwasu mlekowego, lepsza kompatybilność występowała w układach z PLA aniżeli z PHBV. Wymienione oligomery pełnią rolę plastyfikatorów, jak wykazano na podstawie analizy wyników badań metodą DSC.

W celu określenia wpływu wielkości cząstek wytłoków z aronii – zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych – na właściwości mechaniczne biokompozytów na osnowie PLA mgr Czajka-Warowna określiła wytrzymałość na rozciąganie. Stwierdziła, że parametr ten jest na zbliżonym poziomie i nie zmienia się zasadniczo dla cząstek o różnej wielkości. Do dalszych badań, z uwagi na znaczne rozwinięcie powierzchni, zostały wybrane frakcje napełniacza o wymiarach poniżej 63 μm .

Analiza mikrostruktury kompozytów PLA / modyfikowane wytloki z aronii metodą SEM wskazuje na poprawę kompatybilności składników, uwidaczniającą się występowaniem mniej ostrych granic fazowych. Modyfikacja polilaktydu napełniaczami lignocelulozowymi skutkuje obniżeniem stabilności termicznej, co jest spowodowane niższą temperaturą początku degradacji samej lignocelulozy, jak również obecnością wolnych oligomerów kwasu mlekowego.

Kandydatka dużo uwagi poświęciła badaniom właściwości termicznych biokompozytów na osnowie PLA – stosując technikę DSC wyznaczyła temperaturę zeszklenia, temperaturę zimnej krystalizacji, temperaturę topnienia oraz, na podstawie zmian entalpii, stopień krystaliczności. Obecność wolnych oligomerów kwasu mlekowego w układach zawierających wytloki z aronii powodowała znaczne

obniżenie temperatury zeszklenia na skutek występowania efektu plastyfikującego. Z uwagi na złożony wpływ różnego rodzaju modyfikacji na temperaturę krystalizacji, Doktorantka rozszerzyła analizę o badania kinetyki krystalizacji w warunkach izotermicznych. Na podstawie równania Avramiego obliczyła wartości wykładnika n i współczynnika szybkości krystalizacji k , jak również połówkowy czas krystalizacji $t_{1/2}$. Analiza wartości parametrów k i $t_{1/2}$ pozwoliła na dobór temperatury krystalizacji (100°C). Warto wskazać, że przeprowadzona analiza kinetyczna umożliwiła wnioskowanie o geometrii rosnących krystalitów oraz zależnościach czasowych procesu zarodkowania. Omówiono wpływ rodzaju bionapełniacza na zmiany szybkości procesu krystalizacji; wyniki obliczeń kinetycznych zostały uzupełnione o badania mikroskopowe metodą mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym (POM), które potwierdziły nukleujący wpływ dodatków lignocelulozowych w procesie krystalizacji PLA. Obserwacje tego procesu, zwłaszcza tworzenia się nowych zarodków i sposobu wzrostu krystalitów, pozwoliły na sformułowanie wniosku, że proces krystalizacji biokompozytów PLA zachodzi zgodnie z Reżimem II opisywanym w teorii nukleacji Hoffmana.

Istotnym poszerzeniem możliwości modyfikacji PLA było zastosowanie przez mgr Czajkę-Warowną epoksydowanego przedłużacza łańcucha (Joncyl ADR), który, co istotne, jest przeznaczony do kontaktu z żywnością. Związek ten był wprowadzany na etapie wytłaczania kompozytów, a na podstawie analizy krzywych lepkości względnej w funkcji czasu Autorka sformułowała wniosek, że ADR w sposób bardziej preferowany reaguje z grupami funkcyjnymi lignocelulozy aniżeli z wolnymi oligomerami kwasu mlekowego. Wprowadzenie przedłużacza łańcucha do układu PLA/wytłoki z aronii nie wpłynęło istotnie na poprawę zwilżalności napełniacza i właściwości termiczne biokompozytów, nastąpiło natomiast względne obniżenie chłonności wody dla wybranych układów.

W kolejnym etapie pracy Kandydatka wytworzyła serię biokompozytów PLA i PHBV z modyfikowanymi wytłokami z aronii, wysłodkami buraczanymi i słomą pszeną (30% wag.) o wielkości cząstek $< 63\ \mu\text{m}$. Przeprowadziła kompleksową analizę otrzymanych materiałów kompozytowych metodami SEM, TG, DSC i DMA; otrzymane wyniki zostały szeroko omówione, z uwagi na złożoność analizowanych układów opis dotyczy poszczególnych grup materiałów i ich właściwości. Wnioskiem o charakterze ogólnym jest konkluzja, że spośród stosowanych bionapełniaczy wytłoki z aronii modyfikowane kwasem mlekowym w największym stopniu polepszały

właściwości wytworzonych biokompozytów polimerowych. Co ważne z aplikacyjnego punktu widzenia, modyfikacja napelniaczy lignocelulozowych przeprowadzona z użyciem kwasu mlekowego korzystnie wpływa na dezintegrację biokompozytów PLA w warunkach symulowanego kompostowania wg odpowiedniej normy ISO.

W trakcie lektury pracy nasunęły mi się pewne spostrzeżenia i wątpliwości:

- str. 5: „wykonano biokompozyty”; str. 77 „Biokompozyty zostały wykonane”
- str. 6: „plastykujący”
- str. 12: warto ujednolicić notację kopolimerów - poli(3-hydroksymaślan-co-hydroksywalerian) vs poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu)
- str. 13: „stopień krystalizacji, %”
- str. 78: „Porcje mieszany granulatu...”
- str. 84: „Analiza termograwimetryczna ... w atmosferze azotu” – z uwagi na potencjalne zastosowania otrzymywanych biokompozytów jako opakowań wskazane byłoby przeprowadzenie badań również w atmosferze powietrza
- str. 88: ISO 20200:215
- str. 117: „biokompozyty o rozmiarze $<63\mu\text{m}$ ”
- str. 111-115: wyniki analizy termograwimetrycznej wskazują na ograniczoną stabilność termiczną bionapelniaczy w kontekście przetwarzania kompozytów w temperaturze 170 lub 180°C – proszę o komentarz?
- str. 134: „o wzroście szybkości kinetyki krystalizacji...”
- str. 137: jako odniesienie do teorii nukleacji Hoffmana warto byłoby podać jako [227] odnośnik źródłowy, nie generyczny
- str. 153: kierunek egzo/endo?
- str. 211 [18], str. 224 [222] Penczak
- str. 229: 20213 roku.

Ponadto pragnę zapytać o cechy barierowe wytworzonych kompozytów, ważne w aspekcie ew. zastosowań tych materiałów w sektorze opakowaniowym.

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr inż. Anna Czajka-Warowna opracowała sposób modyfikacji chemicznej odpadowych napelniaczy lignocelulozowych - wytlóków z aronii, wysłódków buraczanych i słomy pszennej, a następnie wytworzyła biokompozyty polilaktydu i poli(3-hydroksymaślanu-ko-hydroksywalerianu)

zawierające modyfikowany napelniacz, które zostały scharakteryzowane pod względem struktury i wybranych właściwości, w tym stabilności termicznej. Przeprowadziła zaawansowaną analizę otrzymanych wyników badań, która pozwoliła na poprawne sformułowanie ogólnych wniosków. Podczas realizacji pracy doktorskiej Kandydatka wykazała się znajomością zagadnień w zakresie inżynierii materiałowej, chemii polimerów i technologii chemicznej, co pozwoliło na komplementarne ujęcie złożonego tematu badawczego.

Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w aktualne trendy badawcze związane z modyfikacją surowców pochodzenia naturalnego i wytwarzania biokompozytów polimerowych o polepszonych właściwościach w porównaniu do polimeru niemodyfikowanego. Praca wnosi istotny wkład w stan wiedzy w zakresie inżynierii materiałowej, a otrzymane wyniki stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie projektowania i wytwarzania nowych polimerowych materiałów biokompozytowych.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia w pełni wymagania *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Czajki-Warownej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Jednocześnie, z uwagi na szeroki interdyscyplinarny zakres przeprowadzonych prac oraz ich wysoki poziom merytoryczny, potwierdzony publikacjami naukowymi, jak również znaczny całościowy dorobek naukowy, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

