

Warszawa, 16.08.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Joanna Ryszkowska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska
02-507 Warszawa
ul. Wołoska 141

Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr inż. **Majki Odalanowskiej**
pt. „**Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem**”

Podstawą do wykonania recenzji była uchwała **Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej** z dnia 04 lipca 2023 r

Informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej

Rozprawa mgr inż. Majki Odalanowskiej „**Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizyko-chemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem**”, została wykonana pod opieką promotora dr hab. inż. Sławomira Borysiaka, prof. PP i promotora pomocniczego dr inż. Aleksandry Grzábka-Zasadzińskiej.

Ocenę rozprawy oparto na przekazanych materiałach, czyli zawartości rozprawy doktorskiej wraz z załączonymi 6 publikacjami oraz oświadczeniami współautorów.

Ocena układu rozprawy doktorskiej

Praca o objętości 226 stron zawiera dwie części, pierwsza to 111 stron rozprawy zawierające tzw. przewodnik po publikacjach i druga z opisem aktywności naukowej doktorantki, publikacjami i oświadczeniami współautorów publikacji.

Pierwsza część zawiera: spis treści, spis skrótów i oznaczeń, streszczenie, abstract, wprowadzenie teoretyczne, hipotezę, cel i zakres pracy. Następnie Doktorantka przedstawiła omówienie dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji, w którym opisała wyniki badań trzech nurtów badawczych. Całość tej części zamknęła podsumowaniem i zestawieniem bibliografii.

Praca jest bardzo obszerna, została przedstawiona w układzie typowym dla prac opartych na cyklu publikacji. Ilustracje przedstawione w pracy zostały bardzo starannie przygotowane, jedynie na rys. 11 słabo widoczna jest część opisów. W publikacji 4 na rys. 4 nie opisano osi Y. Praca jest napisana poprawnym językiem, wyjątkowo starannie. W pracy

pojawiają się drobne błędy stylistyczne np. w hipotezie badawczej i edytorskie - nie numerujemy bibliografii.

Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Autorka rozprawy w bibliografii zawarła 168 pozycji. Jedynie dwie pozycje to odnośniki po polsku, a pozostałe są publikacjami po angielsku. W pracy odniesiono się w znacznej części do publikacji z ostatnich lat (80 prac wydanych po 2015 roku). Publikacje te dotyczyły: kompozytów polimerowych z napełniaczem lignocelulozowym, charakterystyki napełniaczy i wpływu modyfikacji tych napełniaczy na właściwości fizykochemiczne kompozytów WPC.

Zacytowane przez Doktorantkę pozycje literatury zostały dobrane we właściwy sposób, a ich zawartość została wykorzystana poprawnie.

Ocena celu rozprawy

Doktorantka w pracy przedstawiła hipotezę badawczą i cel pracy. Postawiła hipotezę, że modyfikacja napełniacza lignocelulozowego wpłynie na jego aktywność nukleacyjną i strukturę nadcząsteczkową osnowy polimerowej, a w konsekwencji pozwoli zmienić właściwości użytkowe materiałów kompozytowych. Ponadto modyfikacja napełniacza wpłynie na podwyższenie odporności kompozytów na działanie drobnoustrojów.

Mgr inż. Majka Odalanowska za cel pracy przyjęła przeprowadzenie: modyfikacji fizycznej i modyfikacji chemicznych napełniacza lignocelulozowego, określenie wpływu tych procesów na aktywność nukleacyjną oraz strukturę nadcząsteczkową osnowy polimerowej, otrzymanie materiałów kompozytowych technikami wytłaczania i wtryskiwania oraz przeprowadzenie ich charakterystyki fizykochemicznej.

Hipoteza badawcza i cele rozprawy zostały właściwie i jasno sformułowane, z uwzględnieniem aktualnych kierunków badawczych. Autorka powiązała modyfikacje napełniacza, a w konsekwencji cechy struktury nadcząsteczkowej kompozytów z możliwością ich przetwarzania technikami wytłaczania i wtryskiwania oraz ich właściwościami.

Ocena zastosowanych metod badawczych

Autorka rozprawy prowadziła charakterystykę fizykochemiczną napełniaczy lignocelulozowych przed i po modyfikacji. Do tej charakterystyki stosowała: metody ekstrakcji służące ocenie budowy chemicznej napełniacza przed i po modyfikacji, chromatografię gazową, dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i mikroskopię optyczną. Natomiast do określenia właściwości fizykochemicznych i użytkowych otrzymanych kompozytów z wykorzystaniem technik takich

jak: XRD, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), FTIR, mikroskopia w świetle spolaryzowanym z przystawką termiczną, badania przyspieszonego starzenia, badania mykologiczne, badania wytrzymałościowe, chromatografia gazowa, badania spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR, ^{12}C NMR), atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS). Badania NMR i AAS wykorzystano do analizy cieczy jonowych.

Do realizacji pracy mgr. inż. Majka Odalanowska wykorzystywała bardzo dużo technik badawczych, w tym te z obszaru zaawansowanych technologii. Metody badań zostały dobrane właściwie, poprawnie opisane, a Doktorantka poprawnie zinterpretowała ich wyniki.

Ocena merytoryczna pracy

Podstawą rozprawy doktorskiej mgr inż. Majki Odalanowskiej jest sześć publikacji. Publikacje stanowią spójny tematycznie cykl artykułów naukowych. Są to publikacje z listy JCR o IF od 1,104 do 6,123, ich łączny IF wynosi 24,377 a łączna liczba punktów ministerialnych wynosi 590. Oba wskaźniki są bardzo wysokie, co wskazuje na wysoką wartość merytoryczną pracy. Zabrakło informacji o udziale procentowym Doktorantki w opublikowanych publikacjach.

Streszczenie i jego tłumaczenie wskazuje na potrzebę podjęcia tematyki pracy, jest w nim też przedstawiony cel pracy oraz krótko omówiona jej zawartość. Doktorantka w streszczeniu krótko omówiła zawartość artykułów stanowiących podstawę rozprawy i powiązała je z zaproponowanymi nurtami badawczymi. Streszczenie zamyka opis uzyskanych wyników i powiązanie ich z postawioną hipotezą.

Stan opisu zagadnień poruszanych w rozprawie jej Autorka przedstawiła w rozdziale „Wprowadzenie teoretyczne”, który zawiera opis:

- kompozytów polimerowych z napełniaczem lignocelulozowy,
- charakterystykę napełniaczy lignocelulozowych, w której Doktorantka skupiła się nad opisem budowy napełniaczy lignocelulozowych, polimorfizmu celulozy, modyfikacji chemicznych i fizycznych napełniaczy lignocelulozowych, sformułowała też wymagania stawiane nowym metodom modyfikacji,
- wpływu modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych na właściwości fizykochemiczne kompozytów WPC, a zwłaszcza na aktywność nukleacyjną napełniaczy w układach kompozytowych i na aktywność biologiczną oraz ochronę przed promieniowaniem UV kompozytów WPC,
- wybranych metody modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych tj. modyfikacja termiczna, modyfikacja z użyciem cieczy jonowych i za pomocą związków pochodzenia roślinnego.

Opisy w rozdziale zamyka podsumowanie studiów literaturowych.

Hipoteza i cel pracy oraz zastosowane metody badawcze zostały ocenione we wcześniejszych częściach recenzji.

Omówienie zakresu pracy Autorka rozpoczęła od przedstawienia nurtów badawczych podjętych w pracy, po czym przedstawiła zakres przeprowadzonych prac badawczych służących realizacji badań w każdym z podjętych nurtów badań, a przedstawiła to schematem ułatwiającym czytającemu analizę planu badań.

Wyniki badań Doktorantka przedstawiła w części nazwanej „Omówienie dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji”, w tej części opisała wyniki badań prowadzonych w kolejnych nurtach badawczych, które zostały przedstawione w sześciu artykułach cyklu publikacji.

Pierwszy nurt badawczy dotyczył modyfikacji termicznej drewna oraz zależności pomiędzy modyfikacją termiczną drewna a strukturą nadcząsteczkową kompozytów. Modyfikację termiczną drewna oraz jej wpływ na właściwości kompozytów WPC z polipropylenem opisano w publikacji [P1. Odalanowska M., Borysiak S., Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites, *Polymer Composites*, 2021, 42 (4), 2087-2100]. W drugiej publikacji przedstawiono wyniki modyfikacji drewna, której celem było uzyskanie drewna o różnej zawartości celulozy i hemicelulozy [P2. Odalanowska M., Borysiak S., Analysis of nucleation activity of wood fillers for green polymer composites, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 2018, 26, 66-72]. Wyniki analizy wpływu tak zmodyfikowanego drewna na właściwości WPC, a zwłaszcza analizy przebiegu procesu nukleacji polipropylenu pozwoliły Doktorantce na zweryfikowanie hipotezy, o zdolność nukleacyjnej napełniaczy lignocelulozowych i jej zależności od zawartości i struktury dwóch polisacharydów: celulozy i hemicelulozy.

Drugi nurt badawczy mgr inż. Majki Odalanowskiej dotyczył otrzymania materiałów kompozytowych zawierających napełniacz poddany chemicznej modyfikacji z użyciem zaprojektowanych i zsyntezowanych cieczy jonowych. Ciecze jonowe zastosowane do modyfikacji drewna zawierają grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z grupami hydroksylowymi tego napełniacza. Procesy syntezy prowadzono przy ograniczonej ilości rozpuszczalnika organicznego. Publikacje: P3. Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A., Odalanowska M., Skrzypczak A., Ratajczak I., The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the supermolecular structure and mechanical properties of wood/polypropylene composites, *Cellulose*, 2018, 25, 4639-4652 i P4. Odalanowska M. Skrzypczak A. Borysiak S., Innovative Ionic Liquids as Functional agent for Wood-Polymer Composites, *Cellulose*, 2021,

28, 10589-10608, zawierają wyniki badań prowadzonych w tym nurcie badawczy. W wyniku badań przedstawionych w pracy P3 stwierdzono, że przeprowadzona modyfikacja z zastosowaniem cieczy jonowej: bis(trifluorometylosulfonylo) imidu didecyldimetyloamoniowego była odpowiedzialna za istotne zmiany w procesie zarodkowania drewna w osnowie polipropylenowej. Obróbka drewna tą cieczą wpłynęła również na krystalizację osnowy polimerowej w dwóch odmianach polimorficznych. Określono zależność pomiędzy aktywnością nukleacyjną drewna zmieniającą się w wyniku modyfikacji chemicznej a właściwościami mechanicznymi kompozytów. Wyniki badań z zastosowaniem czterech innych cieczy jonowych zsyntetyzowanych przez Doktorantkę przedstawiono w publikacji P4. Zmiana budowy chemicznej cieczy modyfikującej wpływała na kształtowanie odmian polimorficznych PP, powodowała zmiany aktywności nukleacyjnej napełniaczy, powstawanie zmieniającej się struktury transkrystalicznej na granicy faz polimer-napełniacz, zmieniającymi się wynikami badań mechanicznych. W wyniku badań prowadzonych w tym nurcie badawczym stwierdzono, że możliwe jest zaprojektowanie cieczy jonowej, zawierającej reaktywną grupę funkcyjną, zdolną do interakcji z grupami hydroksylowymi cząsteczek celulozy.

Trzeci nurt badawczy w rozprawie mgr inż. Majki Odalanowskiej dotyczył wpływu czynników zewnętrznych na WPC i poszukiwania ekologicznego, czynnika modyfikującego, zdolnego do poprawy zarówno odporności kompozytów na działanie promieniowania UV, jak i na działanie grzybów. Doktorantka zastosowała układy hybrydowe zawierające związki silanowe oraz ekstrakt propolisu. W publikacji: P5 Propolis and Organosilanes as Innovative Hybrid Modifiers in Wood-based Polymer Composites (Odalanowska M., Woźniak M., Ratajczak I., Zielińska D., Cofta G., Borysiak S., *Materials*, 2021, 14, 464-1-464-18) przedstawiono charakterystykę kompozytów drewno/polipropylen, w których odnawialny napełniacz poddano działaniu ekstraktu z propolisu oraz dwóch innowacyjnych preparatów propolisowo-silanowych. Celem badań w P5 było określenie wpływu modyfikacji drewna na strukturę nadmolekularną oraz właściwości użytkowe kompozytów, w tym odporność na działanie grzybów. Cel pracy osiągnięto, drewno poddane działaniu propolisu i preparatów propolisowo-silanowych wykazało odporność na pleśń, ponadto zmieniła się zdolność do nukleacji drewna w PP, utworzyła się warstwa transkrystaliczna, zaobserwowano poprawę właściwości wytrzymałościowych otrzymanych kompozytów WPC. Cechy te zmieniały się wraz ze zmianą sposobu modyfikacji. W publikacji P6 Bioactive propolis-silane system as antifungal agent in lignocellulosic-polymer composites, (Odalanowska M., Cofta G., Woźniak M., Ratajczak I., Rydzkowski T., Borysiak S. *Materials*, 2022, 15, 3435-1-3435-22) przedstawiono wyniki badań kompozytów WPC wytworzonych z użyciem hybrydowego

modyfikatora propolisowo-silanowego, wyselekcjonowanego w trakcie badań przedstawionych w pracy P5. Celem tej modyfikacji było jednoczesne zwiększenie odporności na atak grzybów i promieniowanie UV, przy dobrej adhezji międzyfazowej komponentów. Próbkę kompozytów poddano badaniom mykologicznym, przeprowadzono też badania biologiczne próbek poddanych wcześniej działaniu promieniowania UV, dzięki temu określono wpływ obu czynników na niszczenie powierzchni materiałów kompozytowych. Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że modyfikacja napełniacza lignocelulozowego z użyciem propolisu wpływa na zwiększenie odporności WPC na grzyby. Obróbka drewna za pomocą hybrydowego układu propolisowo-silanowego wpływa na zahamowanie foto- i biodegradacji materiałów WPC. Wykazano, że zastosowany innowacyjny hybrydowy system modyfikujący może działać zarówno jako skuteczny i ekologiczny stabilizator UV, jak i środek przeciwgrzybiczy.

W pracy mgr inż. Majki Odalanowskiej przedstawiono badania dotyczące kompozytów polimer-drewno. Jest to tematyka badań podejmowana od wielu lat, ale mgr inż. Majka Odalanowska swoje badania skierowała na ciągle nierozwiązane problemy dotyczące tych materiałów, takie jak: słaba adhezja napełniacza i osnowy, słaba odporność na działanie grzybów i bakterii oraz UV. Te cechy WPC ograniczają możliwość ich wdrażania do praktyki przemysłowej. Pozwala to stwierdzić, że kierunek badań podjętych w rozprawie został dobrany właściwie. Rozwiązania zaproponowane przez Doktorantkę w celu ograniczenia wad kompozytów WPC są bardzo interesujące, a uzyskane wyniki wskazują, że zostały właściwie zrealizowane. Bardzo wysoko oceniam wartość merytoryczną pracy.

Ocena omówienia wyników badań

Wyniki badań Doktorantka przedstawiła, zinterpretowała i omówiła we właściwy sposób, co potwierdzają także pozytywne recenzje opublikowanych prac. W procesie omawiania i dyskusji wyników badań Doktorantka posługuje się wieloma odnośnikami do publikacji innych naukowców.

Ocena możliwości praktycznego zastosowania wyników badań

Kompozyty WPC to materiały, które stopniowo są wprowadzane na rynek. Ograniczenie wad tych materiałów, przy ich podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych stwarza szansę na poszerzenie kierunków zastosowań tych materiałów. Analiza cyklu życia zaproponowanych rozwiązań w powiązaniu z analizą ekonomiczną pozwoli wybrać najlepsze rozwiązania do wdrożenia ich w przemyśle.

Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego

Problem naukowy postawiony przez Doktorantkę;: zaproponowana modyfikacja fizyczna oraz modyfikacje chemiczne napełniacza lignocelulozowego oraz modyfikacja WPC to rozwiązania oryginalne.

Pytania dotyczące rozprawy

- Które metody modyfikacji mgr inż. Majki Odalanowska uznaje za najlepsze, mające szansę na wdrożenie do praktyki przemysłowej.
- W opisie kompozytów Autorka używa pojęcia matryca. Pojęcie matryca w przetwórstwie tworzyw używa się do opisu narzędzi, dlatego też korzystne jest zamienienie pojęcia matryca na pojęcie osnowa kompozytów.

Ocena czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Rozprawa doktorska mgr inż. Majki Odalanowskiej jest bardzo interesującą pracą naukową. Doktorantka wykazała się wiedzą teoretyczną, doświadczeniem badawczym i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki badań związanych z rozprawą doktorską przedstawiła w sześciu recenzowanych publikacjach z listy JCR. Doktorantka jest współautorem łącznie 11-tu publikacji z listy JCR i 11-tu prezentacji konferencyjnych.

Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej opinie stwierdzam, iż praca **mgr inż. Majki Odalanowskiej** pt. „**Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizyko-chemiczne kompozytów polipropylenu z drewnem**”, odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim przez obowiązującą ustawę.

Doktorantka zrealizowała cele pracy i potwierdziła postawioną hipotezę badawczą. Dlatego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Majki Odalanowskiej odznacza się oryginalnością zaproponowanych metod modyfikacji napełniacza lignocelulozowego. Doktorantka wykonała

szeroki zakres badań w ramach trzech nurtów badawczych związanych z różnymi typami modyfikacji. Dzięki poznaniu przez Doktorantkę zależności pomiędzy rodzajem modyfikacji napelnacza, a aktywnością nukleacyjną napelnacza, strukturą nadcząsteczkową i właściwościami fizykochemicznymi, w tym użytkowymi kompozytów polimerowych stworzyła ona podstawy do możliwości projektowania właściwości WPC. Dzięki uzyskanym wynikom rozprawy praca ma walory wdrożeniowe. Wymienione zalety rozprawy mgr inż. Majki Odalanowskiej są dla mnie podstawą do wnioskowania o jej wyróżnienie.