



Poznań, dnia 20.08.2025 r.

dr hab. Renata Dobrucka, prof. UEP
Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań
Instytut Nauk o Jakości
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Darii Zielińskiej**

**pt. „*Struktura nadcząsteczkowa i właściwości fizykochemiczne
kompozytów polipropylenowych z wypełniaczami
nanocelulozowymi*”**

**napisanej pod kierunkiem Promotora dr hab. inż. Sławomira
Borusiaka, prof. PP**

oraz Promotora pomocniczego dr inż. Przemysława Bartczaka

Uwagi formalne

Podstawą wykonania recenzji było pismo, które otrzymałam od Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej Pani Profesor dr. hab. inż. Ewy Kaczorek z dnia 1 lipca 2025 r. informującego o wyznaczeniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej.

Struktura pracy

Konstrukcja pracy jest typowa dla rozpraw doktorskich bazujących na wynikach badań już opublikowanych. Rozprawa Pani mgr inż. Darii Zielińskiej została przedstawiona jako spójny, monotematyczny cykl sześciu prac badawczych, które zostały opublikowane w latach 2021-2025.



Przedstawiona rozprawa składa się z 12 rozdziałów, 257 stron, sześciu załączonych publikacji oraz informacji o aktywności naukowej, otrzymanych nagrodach, projektach i stażach naukowych Doktorantki. Cytowane w rozdziale *Bibliografia* piśmiennictwo obejmuje 386 pozycji literaturowych. Sumaryczna wartość współczynnika IF dla publikacji wynosi ok. 34.797, a łączna punktacja MNiSW to 890 pkt. W skład przedłożonej rozprawy wchodzi także oświadczenia współautorów, które jednoznacznie wskazują na wiodącą rolę Doktorantki w powstawanie wskazanych publikacji naukowych.

Pierwsza praca pt. *Production of nanocellulose by enzymatic treatment for application in polymer composites* została opublikowana w 2021 roku w czasopiśmie *Materials* (IF=3.748, 140 pkt. MNiSW). Kolejne dwie prace pt. *Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites* oraz *TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposite* pojawiły się w 2021 oraz 2022 roku w czasopiśmie *Industrial Crops and products* (IF=6.449, 200 pkt. MNiSW). Kolejne trzy artykuły zostały opublikowane w czasopismach *International Journal of Molecular Sciences* (IF=5.600, 140 pkt. MNiSW, pt. *Nanocellulose-based polymer composites functionalized with new gemini ionic liquids*, *Applied Materials Today* (IF=8.300, 140 pkt. MNiSW pt. *Advanced nanocellulose hybrid fillers for sustainable polypropylene biomaterials with enhanced oxygen barrier properties*, *Polymer Composites* (IF=4.800, 70 pkt. MNiSW pt. *Nanocellulose-polypropylene composites with novel antimicrobial complex salt*). Publikacje składające się na cykl, są starannie przygotowane, zawierają przejrzystą, właściwie dobraną do prezentowania określonego typu wyników dokumentację graficzną.



Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Głównym celem pracy doktorskiej było otrzymanie kompozytów na osnowie polipropylenowej z napełniaczami nanocelulozowymi o zwiększonych właściwościach wytrzymałościowych, barierowych oraz aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Praca doktorska realizowana była w trzech nurtach badawczych. Pierwszy dotyczył procesu enzymatycznego otrzymywania celulozy poprzez dobór odpowiedniego rodzaju surowca wyjściowego, enzymów celulolitycznych (*Trichoderma reesei* i *Aspergillus sp.*) oraz warunków kontrolowanej biokonwersji. W ramach tego nurtu przeprowadzono funkcjonalizację nanonapełniacza celulozowego z wykorzystaniem zaprojektowanych, dedykowanych cieczy jonowych. W części tej dokonano charakterystyki właściwości strukturalnych oraz dyspersyjno-morfologicznych otrzymanych napełniaczy celulozowych. Drugi nurt badawczy związany był z otrzymywaniem, charakterystyką struktury nadmolekularnej, przemian fazowych oraz właściwości fizykochemicznych i użytkowych polimerowych materiałów kompozytowych. W ramach tego nurtu otrzymano napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek metalu oraz przeprowadzono weryfikację możliwości ich zastosowania jako napełniacza osnowy polipropylenowej. Trzeci nurt badawczy to prace nad otrzymywaniem polipropylenowych układów kompozytowych zawierających napełniacze hybrydowe nanoceluloza-tlenek (tlenki) metali oraz układów nanoceluloza z dodatkiem soli cynkowo-amonowych. W ramach tego nurtu przeprowadzono charakterystykę napełniaczy hybrydowych oraz oceniono otrzymane kompozyty polimerowe uwzględniając ich właściwości funkcjonalne, barierowe oraz przeciwdrobnoustrojowe.

W części *Wprowadzenie teoretyczne* Doktorantka uzasadniła wybór tematu badawczego. Przedstawia informacje na temat roli tworzyw sztucznych w przemyśle opakowań oraz krótki przegląd materiałów przeznaczonych do pakowania produktów spożywczych.



W rozdziale 3.1. *Polimerowe materiały opakowaniowe* Doktorantka podkreśla znaczenie tworzyw sztucznych na rynku opakowań. Definiuje pojęcie folii wielowarstwowych oraz materiałów opakowaniowych z tworzyw sztucznych o aktywności antybakteryjnej i antygrzybiczej. Rozdział 3.2. *Celuloza* przedstawia charakterystykę oraz budowę chemiczną celulozy. Kolejny rozdział 3.3. *Nanoceluloza* to rozbudowana definicja terminu, jej rodzaje, najważniejsze cechy, opis prawidłowego nazewnictwa materiałów nanocelulozowych oraz przykładowe zdjęcia tych materiałów. Podrozdział 3.3.1. *Mechaniczne metody otrzymywania nanocelulozy*, zgodnie z tytułem opisuje mechaniczne metody wytwarzania nanocelulozy. Podrozdział 3.3.2. *Chemiczne metody otrzymywania nanocelulozy* dotyczy chemicznych metod otrzymywania. Doktorantka podkreśla znaczenie hydrolizy kwasowej celulozy oraz hydrolizy z wykorzystaniem cieczy jonowych. W podrozdziale 3.3.3. *Enzymatyczne metody otrzymywania nanocelulozy* dokonano przeglądu literatury dotyczącej enzymatycznej hydrolizy celulozy m.in. o rozmiarach nanometrycznych. Doktorantka podkreśliła znaczenie odpowiednio zaprojektowanego procesu hydrolizy enzymatycznej w celu uzyskania celulozy o rozmiarach nanometrycznych metodą kontrolowaną. Podrozdział 3.3.4. *Funkcjonalizacja celulozy* to rozdział poświęcony funkcjonalizacji, podkreślający potencjał zastosowania cieczy jonowych jako medium przy otrzymywaniu form nanometrycznych. Doktorantka wskazuje brak doniesień literaturowych, w których ciecze jonowe są bezpośrednimi modyfikatorami materiałów celulozowych bez konieczności wykorzystania innych związków chemicznych. W rozdziale 3.4. *Kompozyty polipropylenu z celulożą* Doktorantka dokonuje przeglądu literaturowego związanego z wytwarzaniem kompozytów z dodatkiem nanocelulozy otrzymanej metodami chemicznymi oraz mechanicznymi. Tabela rywnie przedstawia spis prac badawczych związanych z wytwarzaniem kompozytów polipropylenowych z napełniaczami celulozowymi. Doktorantka podkreśla wyraźne znaczenie



dyspersji napełniacza w matrycy polimerowej, barierowość oraz aktywność przeciwdrobnoustrojową materiałów. W rozdziale 4, Doktorantka przedstawia *Hipotezę badawczą oraz cele pracy*. Rozdział 5 pt. *Zakres prac* opisuje realizowane w niniejszej dysertacji najważniejsze nurty badawcze oraz szczegółowy wykaz poszczególnych zadań realizowanych w części doświadczalnej rozprawy. Rozdział 6 to *Omówienie dorobku naukowego będącego podstawą rozprawy doktorskiej*, który został szczegółowo przedstawiony w kolejnych rozdziałach: 6.1. *Enzymatyczny proces otrzymywania nanocelulozy* (jako pierwszy nurt badawczy), 6.1.1. *Badania wstępne dotyczące kontrolowanego procesu enzymatycznego*, 6.1.2. *Omówienie wyników badań nad otrzymywaniem nanomteryicznej celulozy w reakcji hydrolizy enzymatycznej*, 6.2. *Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów polimerowych z napełniaczami nanocelulowymi oraz układami hybrydowymi* (jako drugi nurt badawczy). Trzeci nurt badawczy został przedstawiony w rozdziale 6.3. *Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów polimerowych o polepszonych właściwościach barierowych i zwiększonej odporności na drobnoustroje*. Pracę wieńczy część *Podsumowanie oraz wnioski* przedstawiająca odniesienie się do podejmowanych problemów badawczych, zakres osiągniętych celów, weryfikację założeń oraz postawionej hipotezy.

Po lekturze niniejszej dysertacji zauważam osiągnięcie wartościowych efektów naukowych. Do niewątpliwych walorów recenzowanej pracy należy zaliczyć:

1. Otrzymanie nanocelulozy o zdefiniowanych parametrach dyspersyjno-morfologicznych oraz małej polidispersyjności poprzez wykorzystanie kontrolowanej hydrolizy enzymatycznej.
2. Funkcjonalizacja wytworzonej nanocelulozy za pomocą zaprojektowanych imidazoliowych cieczy jonowych typu gemini. Umożliwiło to otrzymanie



wytworzenie stabilnej struktury przestrzennej między nanocząstkami i ograniczyło występowanie aglomeracji.

3. Wytworzenie materiałów kompozytowych z wykorzystaniem nanocelulozy otrzymanej we wcześniejszych etapach.
4. Wykazanie zależności parametrów mechanicznych materiałów kompozytowych od cech morfologicznych, strukturalnych oraz dyspersyjnych zastosowanej nanocelulozy.
5. Określenie wpływu napełniaczy hybrydowych typu nanoceluloza-tlenek (tlenki)metali otrzymywanych techniką solwotermiczną na właściwości materiałów kompozytowych.
6. Przedstawione w niniejszej dysertacji badania zostały odpowiednio zaplanowane i przygotowane, a warsztat badawczy Doktorantki nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Ilość, a także przejrzystość przeprowadzonych badań świadczy o dużym naukowym zaangażowaniu Doktorantki. Imponująca jest jej aktywność w konferencjach krajowych, jak i międzynarodowych. Jest także współautorką rozdziałów w monografiach naukowych.

W przedłożonej pracy doktorskiej doszukać się można również wątków wymagających wyjaśnienia:

1. W rozdziale *Wprowadzenie teoretyczne* (str.15) Doktorantka odnosi się do rynku tworzyw sztucznych w 2021 roku. Brakuje mi aktualnych informacji na temat rynku tworzyw sztucznych, w tym polipropylenu w ostatnich kilku latach. Brakuje mi również informacji na temat rynku opakowań oraz jego głównych wyzwań.



2. W rozdziale *Polimerowe materiały opakowaniowe* (str.19) Doktorantka używa pojęć: opakowania aktywne i inteligentne. Podkreśla, iż otrzymane materiały mogą mieć zastosowanie w kierunku otrzymania „inteligentnego opakowania” z wykorzystaniem naturalnych napełniaczy odnawialnych w matrycach polimerowych. W tym miejscu nasuwają się następujące pytania:
 - 2.1. Czy Doktorantka odnosi pojęcie inteligentne materiały opakowaniowe do materiałów, które są głównym celem niniejszej pracy?
 - 2.2. Czy Doktorantka zna pojęcia: aktywne i inteligentne materiały opakowaniowe?
 - 2.3. Jakie istnieją różnice między tymi pojęciami/materiałami?
3. W rozdziale *Hipoteza badawcza oraz cele pracy* (str.55) Doktorantka przedstawiła jedną, zawiłą hipotezę. Brakuje mi uporządkowania głównego celu pracy, celów szczegółowych oraz hipotez badawczych.
4. W rozdziale m.in. *Hipoteza badawcza* (str.55) Doktorantka używa niewłaściwego sformułowania: „barierowością na tlen i parę wodną” .
5. Doktorantka wskazuje, iż uzyskane „wyniki charakteryzują się znaczącym potencjałem aplikacyjnym, a w szczególności mogą mieć zastosowanie podczas otrzymania „inteligentnego” materiału opakowaniowego o zwiększonych właściwościach zarówno barierowych, przeciwdrobnoustrojowych, jak i mechanicznych, co może skutkować wydłużeniem okresu przydatności do spożycia produktów spożywczych”. W związku z tym nasuwa mi się wiele pytań:
 - 5.1. Czy w tym stwierdzeniu Doktorantka wzięła pod uwagę wymagania dotyczące opakowań do żywności ?



- 5.2. Czy Doktorantka uwzględniła problem migracji/bezpieczeństwa opakowania/produktu?
- 5.3. Jakie produkty spożywcze miała na uwadze?
- 5.4. Jak Doktorantka postrzega recykling otrzymanych materiałów?
6. W części teoretycznej pracy jak i zaprezentowanym cyklu publikacji brakuje mi bardziej szczegółowych wątków dotyczących materiałów opakowaniowych oraz wymagań w kwestii bezpieczeństwa opakowań do żywności. W zaprezentowanych pracach Doktorantka porusza temat kompozytów, bardzo mało informacji dotyczy materiałów opakowaniowych.
7. Doktorantka prowadziła badania związane z otrzymywaniem kompozytów na osnowie polipropylenowej.
- 7.1. W związku z tym nasuwa się pytanie :
- Dlaczego Doktorantka zdecydowała się na wykorzystanie właśnie tego tworzywa w swoich badaniach?
8. Doktorantka dokonała oceny barierowości wytworzonych materiałów tylko w publikacji nr 5. Na tej podstawie trudno wnioskować, iż wszystkie otrzymane materiały cechują się ulepszonymi właściwościami barierowymi.
9. W publikacji nr 6 Doktorantka wskazuje, iż kompozyty z dodatkiem soli cynkowo-amonowych o właściwościach antybakteryjnych mają perspektywę wykorzystania w przemyśle opakowaniowym.



- 9.1. Czy Doktorantka uwzględnia aspekt bezpieczeństwa zarówno konsumenta jak i środowiska w kontekście takiego materiału opakowaniowego?
- 9.2. Jakiej wielkości nanocelulozę stosowano w zaprezentowanych badaniach (P1 -P6)?