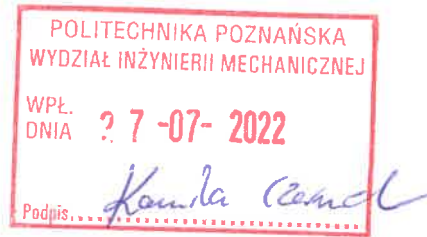


Warszawa, 26.07.2022 r.

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



Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Olgi Mysiukiewicz
pt. „Właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów polilaktydowych modyfikowanych
makuchami lnianymi”

przygotowanej w Wydziale Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej
wykonanej pod kierunkiem Promotora Pana dr hab. inż. Mateusza Barczewskiego prof. PP
oraz Promotora Pomocniczego Pana dr inż. Jacka Andrzejewskiego

Podstawą do wykonania recenzji było pismo Pana Dziekana Wydziału Inżynierii
Mechanicznej Politechniki Poznańskiej

dr hab. inż. Olafa Ciszaka prof. PP z dnia 07.06.2022 r.

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

Informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej

Rozprawa mgr inż. Olgi Mysiukiewicz pt.: „Właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów polilaktydowych modyfikowanych makuchami lnianymi”, została zrealizowana w Wydziale Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Mateusz Barczewski prof. PP, a promotorem pomocniczym dr inż. Jacek Andrzejewski. Ocenianą pracę stanowi monotematyczny cykl 6 publikacji, które zostały załączone do rozprawy. Ponadto dołączono też oświadczenia współautorów publikacji dotyczące udziału procentowego i merytorycznego w ich powstaniu. Doktorantka jest głównym Autorem i Autorem korespondencyjnym załączonych publikacji. Analiza danych zawartych w oświadczeniach potwierdza, że Doktorantka odgrywała kluczową rolę w badaniach i w pracach związanych z ich opracowaniem. Publikacje będące podstawą doktoratu ukazały się w czasopiśmie z listy JRC tj. *Polymers, Materials, Polymer Composites, Journal of Renewable*

Materials Journal of Polymer Research, które charakteryzują wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. Impact Factors IF w przedziale od 1,67 do 4.432. Ich łączny IF wynosi 19,719, osiągnęły one łącznie 560 punktów na liście MEiN. Wskaźniki te biorąc pod uwagę dyscyplinę badawczą *Inżynieria Mechaniczna* są bardzo wysokie.

Rozprawa doktorska została przedstawiona na 76 stronach. Zawiera spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń, streszczenie i abstract, opis formy rozprawy doktorskiej zawierający wykaz publikacji i opis wkładu Doktorantki w ich przygotowanie zgodny z opisem zawartym w oświadczeniach współautorów.

Następnie w rozprawie została przedstawiona część merytoryczna założona z czterech rozdziałów. Pierwszy z nich *Wstęp* zawiera uzasadnienie wybranej tematyki, wyniki badań wstępnych i cel pracy. W uzasadnieniu Autorka przedstawiła zagrożenia wynikające ze stosowania tworzyw sztucznych oraz wytyczne związane z Gospodarką o Obiegu Zamkniętym (GOZ) wskazujące na konieczność ograniczania ilości stosowanych konwencjonalnych tworzyw sztucznych i zastępowania ich materiałami z surowców odnawialnych, korzystnie biodegradowalnych. Opis Doktorantki wskazuje, że poznała aktualne trendy rozwojowe w przemyśle, a zwłaszcza w branży tworzyw sztucznych. Ponadto w uzasadnieniu podjęcia tematu Doktorantka podkreśla zalety polilaktydu (PLA) jako materiału biodegradowalnego i wytwarzanego z surowców odnawialnych, którego zastosowanie może wesprzeć proces wdrażania GOZ w przemyśle. Wskazuje też na wady tego materiału, a następnie omawia metody, które pomagają niwelować te wady. Jako jedną z metod modyfikacji PLA, w celu eliminacji jego wad wymienia zastosowanie wycieków roślin oleistych. Badania PLA z wyciekami makuchów lnianych są przedmiotem rozprawy. Wykorzystanie odpadów z przemysłu spożywczego związane jest z drugim z istotnych aspektów wdrażania GOZ czyli zagospodarowaniem odpadów i produktów ubocznych po procesach przetwórstwa w różnych branżach.

Kierunki badań wybrane przez Doktorantkę wskazują, że nie tylko poznała aktualne trendy rozwojowe, ale też realizuje badania umożliwiające ich wdrażanie w przemyśle.

W dalszej części wstępu mgr inż. Olga Mysiukiewicz omawia wyniki badań wstępnych pozwalające jej sformułować cele rozprawy doktorskiej. Wyniki tych badań zostały opublikowane w trzech publikacjach, których Doktorantka była współautorem, ale nie zaliczyła ich do cyklu publikacji będących podstawą rozprawy.

W kolejnej części Wstępu Autorka rozprawy sformułowała cele rozprawy i zawarła zakres badań.

W drugim rozdziale rozprawy nazwanym *Metodyka badań*, Doktorantka omówiła badane materiały, a w tym przygotowanie napełniacza, materiał osnowy i przygotowanie próbek kompozytów. Jasno opisała sposób przygotowania napełniacza, co pozwala czytającemu śledzić sposób realizacji celów pracy, a informacje zawarte w publikacjach uzupełniają ten opis. Opis sposobu przygotowania kompozytów jest przedstawiony w sposób zrozumiały nie wymagający dodatkowych uzupełnień. Także w tym przypadku część opisów znalazła się w załączonych artykułach.

W kolejnej części rozdziału drugiego omówiono metody badawcze, zastosowane do realizacji celów rozprawy. Były to badania strukturalne, badania właściwości mechanicznych i reologicznych, badania termomechaniczne i termiczne oraz procesu przyspieszonego starzenia. Opisy metodyki badań zawarte w tym rozdziale i publikacjach nie budzą zastrzeżeń.

W rozdziale trzecim Doktorantka omówiła wyniki badań. Opisała wyniki analizy mikrostruktury kompozytów, przeanalizowała zmiany właściwości mechanicznych, trybologicznych, termomechanicznych i palności, opisała proces degradacji termicznej oraz proces przyspieszonego starzenia. Doktorantka starannie przeanalizowała przebieg procesu krystalizacji badanych kompozytów, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia procesów przetwórstwa takich materiałów. Dodatkowo, aby przeprowadzić kontrolę procesu migracji oleju do osnowy polimerowej Doktorantka przeprowadziła dodatkową modyfikację napełniacza, po czym wykonała z nich kompozyty i je scharakteryzowała. W tym rozdziale przedstawiła wyniki tych badań i je omówiła. Tą część rozprawy zamyka podrozdział „*Obserwowany efekt działania oleju*”, w którym mgr inż. Olga Mysiukiewicz analizuje wpływ oleju na strukturę i zmiany jakie zachodzą w materiale po jego wprowadzeniu w różnych zakresach temperatury, w jakich występują badane kompozyty.

Wyniki badań przedstawione w rozprawie zamknięto rozdziałem *Podsumowanie i wnioski.*, w którym Doktorantka podsumowała wyniki charakterystyki wytworzonych kompozytów oraz badań ich właściwości użytkowych.

Całość rozprawy Doktorantka zamknęła spisem literatury.

Praca została napisana poprawnym językiem. Pojawiają się w niej pojedyncze błędy stylistyczne i literowe oraz skróty myślowe. W celu wyjaśnienia zjawisk opisywanych w pracy Doktorantka używa rysunków ułatwiających ich zrozumienie.

Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Autorka rozprawy w bibliografii zawarła 82 pozycje. Oprócz nich jest też bogaty wykaz pozycji zawarty w załączonych publikacjach.

Zacytowane przez Doktorantkę pozycje literatury zostały dobrane we właściwy sposób zarówno w rozprawie jak i w analizie literatury w publikacjach, ale też w opisie metodyki badań i analizie wyników. Warto zaznaczyć, że w szczegółowej analizie wyników zawartej w publikacjach zawarto wiele odnośników do wyników badań innych zespołów zajmujących się podobną tematyką tj. np. w artykule Mysiukiewicz O., Barczewski M., Crystallization of polylactide – based green composites filled with oil-rich waste fillers, *Journal of Polymer Research* 2020, 27, 374 (poz. C spisu publikacji). Większość odnośników to publikacje z ostatnich kilkunastu lat.

Ocena celu rozprawy

Głównym celem naukowym rozprawy był opis oddziaływania oleju lnianego zawartego w makuchach lnianych na osnowę polimerową oraz określenie jego wpływu na strukturę i właściwości materiału kompozytowego. Celem utylitarnym rozprawy było scharakteryzowanie szerokiego spektrum właściwości kompozytów polilaktydowych z makuchami o różnej zawartości oleju, aby określić ich potencjał aplikacyjny oraz opracować metody kontroli efektu ich modyfikacji, by móc świadomie projektować tworzywa przeznaczone do określonych zastosowań.

Dynamiczny rozwój wielu branż przemysłu sprawia, że od wielu lat wzrasta produkcja i wykorzystanie tworzyw polimerowych. Konsekwencją ich stosowania, braku kultury technicznej, nieświadomości zagrożeń oraz niechlujstwa ich użytkowników jest wzrastające zanieczyszczenie środowiska. Zanieczyszczenie dotyczy wód, gleby i powietrza, ma to coraz większy niekorzystny wpływ na zdrowie ludzi. Dlatego też coraz częściej wdrażane są inicjatywy mające ograniczyć te efekty. Jedną z nich jest GOZ. Założenia GOZ wskazują na konieczność: ograniczenia ilości nowo wprowadzanych na rynek materiałów, zagospodarowania odpadów i produktów ubocznych poprzez wdrażanie technologii recyklingu, ale też wprowadzanie materiałów wytwarzanych z surowców odnawialnych, korzystnie ulegających biodegradacji. Tematyka rozprawy, jej cel naukowy i utylitarny są ściśle powiązane z założeniami GOZ. Doktorantka wytwarza i bada kompozyty o osnowie z PLA materiału wytwarzanego z surowców odnawialnych ulegającego biodegradacji. Do jego modyfikacji stosuje produkty uboczne przemysłu spożywczego w postaci makuchów lnianych. Pozwala to stwierdzić, że jej praca związana jest z najnowszymi trendami rozwojowymi w przemyśle tworzyw sztucznych. Jest to praca poświęcona aktualnej, ważnej i ciekawej tematyce badawczej.

Cele pracy zostały właściwie sformułowane. Dotyczy to celu naukowego, w którym podjęto tematykę wpływu oleju zawartego w makuchach lnianych na strukturę i właściwości kompozytów PLA makuchami, oraz celu użytkowego dotyczącego charakterystyki właściwości użytkowych takich kompozytów, które pozwolą projektować kompozyty dedykowane do określonych zastosowań.

Ocena zastosowanych metod badawczych

Do realizacji celów badań Autorka rozprawy zastosowała szereg technik badawczych. W grupie metod badawczych, które zastosowała Doktorantka są metody pozwalające opisać strukturę materiałów oraz wybrane właściwości użytkowe tj. cechy wytrzymałościowe, palność, cechy reologiczne czy odporność na starzenie. Opis struktury materiałów przeprowadzono stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) i mikroskop optyczny w świetle przechodzący. Badania właściwości mechanicznych oceniano na podstawie przebiegu statycznej próby rozciągania oraz oznaczenia udarności. Właściwości trybologiczne opisano wyznaczając współczynnik tarcia, a odporność na zużycie oceniono prowadząc test na zarysowania. Badania termomechaniczne wykonano stosując dynamiczno-mechaniczną analizę termiczną (DMTA). Temperatury charakterystyczne oraz przebieg krystalizacji oceniano stosując skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Wykonano też analizę degradacji termicznej z zastosowaniem termogravimetrii (TGA). Przeprowadzono analizy z zastosowaniem kalorymetru stożkowego. Oceniono przebieg starzenia w komorze starzeniowej. Wśród zastosowanych technik badawczych są techniki z obszaru zaawansowanych technologii (DMTA, DSC, TGA).

Metody badawcze zostały dobrane właściwie, a metodyka tych badań została opisana poprawnie. Wyniki analiz zostały we właściwy sposób wyznaczone i zinterpretowane.

W rozprawie Autorka opisała tylko część technik badań, które zostały wykorzystane w publikacjach. Nie opisała: spektroskopii w podczerwieni, oznaczenia gęstości, testu UL-94, chłonności wody, oznaczenia mikrotwardości czy temperatury mięknięcia.

Ocena merytoryczna pracy

Aby zrealizować cele pracy: naukowej i użytkowej Doktorantka przygotowała napełniacze z makuchów lnianych o różnej zawartości oleju. Do wytwarzania kompozytów przygotowała 5 napełniaczy o zawartości 0,9 – 39,8% mas. oleju lnianego. Z 10% udziałem masowym tych napełniaczy wykonała kompozyty o podstawie z PLA. Ponadto napełniacz z każdej z grup poddała dodatkowej modyfikacji z zastosowaniem polialkoholu winylowego (PVA)

i z każdego z napełniaczy po modyfikacji PVA wykonała kompozyty z PLA. Po przygotowaniu mieszanek PLA z napełniaczami Doktorantka wytworzyła próbki do różnych grup badań.

Następnie próbki scharakteryzowano stosując omówione wcześniej techniki analizy. Techniki oceny i zjawiska jakie analizowano na podstawie wyników badań dobrano tak, żeby ocenić cechy wpływające na przebieg procesu przetwarzania kompozytów. W tym etapie badań Autorka rozprawy skupiła się na przebiegu krystalizacji kompozytów prowadzonej w różnych warunkach. Wyniki tych badań zostały przedstawione w poz. C spisu publikacji. Znajomość parametrów procesu krystalizacji w kontekście zawartości fazy krystalicznej i mikrostruktury w badanych kompozytach pozwoli dobrać parametry procesu przetwarzania tych materiałów, aby po procesie przetwarzania uzyskać zaprojektowany materiał.

W czterech kolejnych artykułach poz. A, B, E i F. Doktorantka skupiła się na badaniach cech użytkowych kompozytów tj. przebieg procesu przyspieszonego starzenia (poz. A) pozwalający przewidywać zachowanie kompozytów w procesie utylizacji; przebieg degradacji termicznej i spalania (poz. B) pozwalający określić bezpieczne warunki użytkowania kompozytów oraz zmianę zagrożenia pożarowego spowodowanego stosowaniem kompozytów z łatwopalnym napełniaczem. W poz. E opisano wpływ temperatury na właściwości oznaczone w statycznej próbie rozciągania i próbie udarność. Wyniki tych badań pozwalają ocenić możliwość zastosowań badanych materiałów w różnych branżach w temperaturze pokojowej i obniżonej, czyli np. w przemyśle opakowaniowym. Artykuł opisany w pozycji F zawiera wyniki badań trybologicznych kompozytów pozwalający przewidywać ich zachowanie, gdy poddawane są zarysowaniu czy działaniu tarcia. Takim działaniom mogą być poddane opakowania np. w trakcie transportu zapakowanych wyrobów.

W ostatnim z artykułów cyklu (poz. D) Doktorantka przedstawiła wyniki badań kompozytów o zmiennej zawartości oleju lnianego modyfikowanych PVA. Badania te posłużyły jej wyjaśnieniu mechanizmów migracji oleju lnianego z makuchów do osnowy z PLA.

W rozprawie doktorskiej zatytułowanej „Właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów polilaktydowych modyfikowanych makuchami lnianymi” przedstawionej w formie cyklu publikacji znalazły się artykuły opisujące zarówno właściwości przetwórcze, jak i cechy użytkowe kompozytów PLA z makuchami lnianymi, dodatkowo Autorka rozprawy przeanalizowała mechanizm migracji oleju lnianego z napełniacza do PLA. Tak więc zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem.

Wartość merytoryczna przedstawionych w rozprawie wyników badań jest bardzo wysoka.

Ocena omówienia wyników badań

W trakcie badań Doktorantka nie tylko odczytała i zinterpretowała wyniki analiz, ale też przeprowadziła dodatkowe obliczenia opisujące zachodzące procesy. Np. do analizy przebiegu procesów izotermicznej krystalizacji zastosowano obliczenia metodą Avramiego, a krystalizacji nieizotermicznej metodą Mo. Przy analizie przebiegu degradacji termicznej Doktorantka przeprowadziła obliczenia energii aktywacji tego procesu. Wyniki badań Doktorantka przedstawiła i omówiła we właściwy sposób. W trakcie omawiania wyników swoje rezultaty odnosiła do wyników badań przedstawionych w literaturze.

Ocena możliwości praktycznego zastosowania wyników badań

W ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. O. Mysiukiewicz opracowała i scharakteryzowała kilka grup kompozytów polimerowych o osnowie z PLA z napelniaczem w postaci makuchów lnianych zawierających różną ilość oleju lnianego. Dzięki otrzymanym w trakcie realizacji rozprawy wynikom do wytwarzania kompozytów PLA można zastosować jako napelniacze produkty uboczne i odpady z przetwarzania siemienia lnianego. W ten sposób można zagospodarować mielone siemię lniane zawierające ok. 40% mas. oleju lnianego, gdy nienadaje się ono do pozyskania oleju lnianego do celów spożywczych, czy do bezpośredniego spożycia; makuchy lniane po procesie tłoczenia na zimno zawierające ok. 30% mas. oleju lnianego; po procesie tłoczenia na gorąco, które mogą zawierać 14 - 20% mas. oleju lnianego i po procesie wielokrotnego tłoczenia na gorąco, gdy zawierają poniżej 10% mas. oleju. Wytworzone z takich składników kompozyty mogą być zastosowane w przemyśle opakowaniowym. Tak więc opracowane materiały mogą być przydatne przy wdrażaniu założeń GOZ w przemyśle.

Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego

Problem naukowy postawiony przez Doktorantkę dotyczący charakterystyki kompozytów PLA z makuchami lnianymi o różnej zawartości oleju lnianego i wyjaśnienie wpływu oleju na cechy kompozytów wymagał oryginalnego podejścia do jego rozwiązania. W trakcie analiz różnych właściwości Doktorantka koncentrowała się nad wyjaśnieniem przyczyn zmian charakterystyki kompozytów (plastyfikacja PLA). Oryginalnym rozwiązaniem zaproponowanym do wyjaśnienia migracji oleju z napelniacza do osnowy było zastosowaniem modyfikacji napelniacza w postaci otoczki z PVA.

Kompozyty z napelniaczami w postaci makuchów lnianych to innowacyjne materiały. W wyniku badań stwierdzono, że zastosowanie napelniacza w postaci makuchów lnianych jest innowacyjną formą modyfikacji PLA pozwalającą ograniczyć wady tego polimeru.

Uwagi i pytania dotyczące rozprawy

- Z punktu widzenia zastosowań badanych kompozytów w trakcie dalszych badań nad kompozytami PLA z makuchami lnianymi warto przeanalizować zmiany ich wskaźnika szybkości płynięcia wraz ze zmienną ilością oleju lnianego w napełniaczu..
- Czy przeanalizowano zmiany wartości temperatury zeszklenia oraz efektów cieplnych związane z przejściem szklistym, aby potwierdzić również techniką DSC, czy zaobserwowane zmiany w charakterystyce materiałów są wynikiem plastyfikacji PLA?
- W trakcie dalszych badań związanych z kompozytami będącymi przedmiotem rozprawy warto scharakteryzować napełniacze z różną ilością oleju lnianego z zastosowaniem DSC i TGA.
- W rozprawie precyzyjnie opisano skład chemiczny napełniacza (z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku), w tym przypadku warto określić błędy oznaczenia poszczególnych składników.
- W opisie mikrostruktury kompozytów Autorka rozprawy wskazuje, że pierścienie oksiranowe oleju w trakcie przetwarzania mogą reagować z grupami hydroksylowymi i karboksylowymi obecnymi w łańcuchach PLA. Czy w warunkach przetwarzania kompozytów pierścienie oksiranowe oleju mogą reagować z grupami funkcyjnymi składników napełniacza: celulozy, ligniny i hemicelulozy?

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

Rozprawa doktorska mgr inż. Olgi Mysiukiewicz jest bardzo interesującą pracą naukową dotyczącą biodegradowalnych kompozytów polimerowych. Zamieszczone w rozprawie wyniki badań są ciekawym i oryginalnym osiągnięciem Doktorantki, które osiągnęła między innymi dzięki zastosowaniu technik badawczych z obszaru zaawansowanych technologii.

Dzięki wiedzy teoretycznej w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej zrealizowała cele rozprawy. Uzyskane wyniki stanowią zestaw bardzo cennych informacji o nowej grupie materiałów wytworzonych z produktów ubocznych z przemysłu spożywczego oraz biodegradowalnego polimeru z surowców odnawialnych. Doktorantka wykazała się dużą wiedzą i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Swoją wiedzę teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Doktorantka zaprezentowała także w innych publikacjach, których jest współautorem. Wg WEB of Science łącznie opublikowała 32 publikacje z listy JRC, które uzyskały już 214 cytowań, a jej indeks Hirscha wynosi 11. Wskaźniki te są bardzo wysokie biorąc pod uwagę dyscyplinę Inżynieria Mechaniczna.

Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej opinie stwierdzam, iż praca mgr inż. Olgi Mysiukiewicz pt.: „*Właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów polilaktydowych modyfikowanych makuchami lnianymi*” w pełni odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim. Dlatego uważam, że spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązującą ustawę i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę wysoki poziom rozprawy doktorskiej mgr inż. Olgi Mysiukiewicz wnoszę o jej wyróżnienie.

Wysoka jest jakość i zakres przeprowadzonych badań Doktorantki służących wyjaśnieniu mechanizmu oddziaływania różnej ilości oleju roślinnego w napełniaczu na właściwości użytkowe i przetwórcze opracowanych i zbadanych materiałów. Poziom tych prac znacząco przekracza średni poziom rozpraw doktorskich.

Do wyjaśnienia zjawisk, analizowanych w rozprawie, Doktorantka mgr inż. Olga Mysiukiewicz posłużyła się oryginalnym rozwiązaniem, zastosowaniem modyfikacji z pomocą PVA napełniaczy o różnej ilości oleju lnianego.

Problem badawczy rozwiązany przez Doktorantkę w rozprawie doktorskiej, czyli opracowanie kompozytów z biodegradowalnych polimerów z surowców odnawialnych i napełniaczy pozyskanych z produktów ubocznych przemysłu spożywczego jest zgodny z najnowszymi zaleceniami GOZ. Rozwiązanie to umożliwia zagospodarowanie różnych grup produktów ubocznych z przetwórstwa siemienia lnianego. Wnioski te są podstawą do stwierdzenia, że rozprawa ma wysokie walory użytkowe.

Wyniki z zakresu rozprawy doktorskiej Olgi Mysiukiewicz zostały przedstawione w sześciu recenzowanych czasopismach z listy JRC o wysokich parametrach ewaluacyjnych łączny IF tych publikacji to 19,719 i 560 punktów na liście MEiN. Udział Doktorantki w przygotowaniu tych prac wynosi od 65 do 95%.

