

Dr hab. inż. Bogusława Łapczyńska-Kordon
Katedra Inżynierii Mechanicznej i Agrofizyki
Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki
Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Anity Kwaśniewskiej
pt. "Modyfikacja struktury i fizycznych właściwości polimerów
skrobiowych wybranymi nanododatkami ceramicznymi"

Recenzję opracowałam na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, pana prof. dr hab. inż. Andrzeja Marczuka, z dnia 19.06.2019.

Praca została zrealizowana w Katedrze Fizyki (Biofizyki) na Wydziale Inżynierii Produkcji, UP pod kierunkiem prof. dr Bożeny Gładyszewskiej - promotora i dr hab. Tomasza Oniszczyka - promotora pomocniczego.

Tematyka rozprawy

Podjęta, w recenzowanej pracy, tematyka badawcza wpisuje się w zagadnienie związane z badaniami nad materiałami opakowaniowymi, które, tak jak materiały z tworzyw sztucznych, charakteryzowałyby się dobrymi właściwościami mechanicznymi, były odporne na działanie warunków atmosferycznych i mikroorganizmów, zabezpieczały żywność, pozwoliły zachować dobrą jakość, a jednocześnie były przyjazne środowisku. Takie wymagania mogą spełnić materiały wytwarzane z biopolimerów pozyskanych z materiałów, które są biodegradowalne.

Jednak biopolimerowe materiały opakowaniowe nie spełniają wymagań odnoszących się do właściwości fizycznych, strukturalnych i funkcjonalnych, zwłaszcza mechanicznych i hydrofilowych, dlatego nie stanowią konkurencji handlowej dla materiałów syntetycznych. W związku z tym prowadzone są badania nad poprawą właściwości materiałów biopolimerowych, poprzez próby wykorzystania dodatków funkcjonalnych.

Dlatego, w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej, zasadne i było podjęcie tematyki badawczej związanej z modyfikacją struktury i fizycznych właściwości polimerów skrobiowych wybranymi nanododatkami ceramicznymi

Ocena formalna

Rozprawa ta stanowi opracowanie naukowe o charakterze metodyczno-doświadczeniowym, w której przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją biopolimerowymi materiałami opakowaniowymi, wzbogacających wiedzę na temat wpływu nanododatków do

biopolimerów na ich właściwości fizyczne i strukturalne. Praca ta ma charakter zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny.

Rozprawa składa się ze 108 stron maszynopisu, zawartych w 7 merytorycznych rozdziałach, łącznie ze spisem literatury oraz 2 zawierających spis rysunków i tabel.

Cytowana literatura obejmuje 178 pozycji: głównie publikacji naukowych i kilku podręczników z zakresu tematyki pracy. Największą liczbę stanowią opracowania angielskojęzyczne, tylko 13 pozycji to literatura w języku polskim. Cytowane są pozycje literatury z lat 90-tych po najnowsze z 2019 roku.

Tak szeroki przedział czasowy publikowanych źródeł, pozwolił Doktorantce na pokazanie rozwoju badań w zakresie tematyki będącej przedmiotem w jej rozprawie doktorskiej.

Recenzowana praca została zredagowana poprawnie pod względem formalnym – układu pracy, a sporadyczne usterki językowe (interpunkcja), nie wpływają na jej ocenę, zatem je pomijam.

Treść pracy mgr inż. Anita Kwaśniewska podzieliła logicznie na rozdziały i podrozdziały.

W pierwszych dwóch przedstawiła obszerny przegląd literatury odnosząc się do dokonań w zakresie badań dotyczących opakowań – ich właściwości fizycznych, strukturalnych i funkcjonalnych, mających na celu zabezpieczenie żywności, zwłaszcza tych właściwości w odniesieniu biopolimerowych materiałów nie modyfikowanych i poddawanych modyfikacji nanododatkami. Przeprowadzony przegląd literatury umożliwił Doktorantce, w następnym rozdziale, przedstawienie problematyki badawczej w formie celu i zakresu pracy. W kolejnym rozdziale zawarła opis metodyki badań, a w następnych analizę i dyskusję tych otrzymanych wyników, żeby ostatecznie podsumować i sformułować wnioski. Część merytoryczną pracy kończy rozdział, w którym został przedstawiony spis literatury.

W mojej ocenie, treść pracy jest ogólnie zgodna z tematem rozprawy, a tytuły rozdziałów i podrozdziałów są w pełni zgodne z informacjami w nich zawartymi.

Ocena merytoryczna

Jak już wspomniałam, problem badawczy został sformułowany przez mgr inż. Anitę Kwaśniewską na podstawie szerokiej analizy literatury z zakresu podjętej tematyki w pracy doktorskiej. Przedstawiając dokonania w zakresie badań biopolimerów Doktorantka umiejętnie pokazała cechy (właściwości fizyczne i strukturalne, parametry przemian fazowych i chemicznych, parametry jakościowe), które stanowią ich zalety, jako materiałów opakowaniowych, ale też wady. Zwróciła uwagę również na bardzo ważny i aktualny aspekt związany z ochroną środowiska ale też oddziaływanie na środowisko przyrodnicze. Skupiła się głównie, zgodnie z tematem pracy, na przedstawieniu badań w zakresie właściwości mechanicznych, strukturalnych i związanych z wymiana gazów pomiędzy otoczeniem (dyfuzja pary wodnej, ditlenku węgla, tlenu itp.) biodegradowalnych tworzyw biopolimerowych nie modyfikowanych i modyfikowanych poprzez zastosowanie dodatków funkcjonalnych (włókna naturalne, krzemiany warstwowe, roślinne odpady poprodukcyjne, metody chemiczne i fizyczne – promienie γ , UV, podczerwień). Opisała wyniki badań nad biopolimerowymi foliami stosowanymi w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i in.takimi jak: kazeinowe, kolagenowe, żelatynowe, chitozanowe, z izolatów białek

roślinnych, pektynowe. Ponieważ obiektem badań była folia skrobiowa i skrobia natywna oraz dodatek funkcjonalny kaolin, przedstawiła mgr Kwaśniewska przedstawiła pełną ich charakterystykę i wyniki badań nad przydatnością folii skrobiowej nie modyfikowanej i modyfikowanej dodatkami funkcjonalnymi, między innymi kaolinu, do matryc bazowych biopolimeru, które mają poprawić jakość i właściwości tego materiału.

Mgr inż. Anita Kwaśniewska, wnikliwej analizy najnowszych wyników badań prezentowanych pracach naukowych stwierdza, że wprowadzenie tworzywa sztuczne, z których wytwarzane są różnego rodzaju opakowania spełniają wymagania stawiane, co do właściwości fizycznych, ale stanowią problem związany z ochroną środowiska – nie spełniają norm ekologicznych (proces degradacji jest bardzo długi). Dlatego uważa, że alternatywą jest produkcja folii opakowaniowych na bazie skrobi termoplastycznej, materiału przyjaznego środowisku, całkowicie biodegradowalnemu. Zauważa jednak, że materiał ten cechuje się niską wytrzymałością i trwałością. W związku z tym prowadzone są liczne badania, mające na celu poprawę tych właściwości, poprzez modyfikacje biopolimerów nanododatkami, jednak tylko w ograniczonym zakresie, na określonej grupie folii biopolimerowych.

Na podstawie tak pozyskanej wiedzy Doktorantka umiejętnie zidentyfikowała i sformułowała problem badawczy, w formie pytania, „czy i w jakim stopniu, dodanie do matrycy polimeru wytwarzanego na bazie natywnej skrobi ziemniaczanej, niemodyfikowanej nanogliny kaolinowej, wpłynie na podstawowe parametry wytrzymałościowe, strukturalne i termiczne takiej folii biokompozytowej?”. Problem ten w czytelny i pod względem formalnym w poprawny sposób przedstawiła w celu pracy, polegającym na przeprowadzenie badań, które umożliwiłyby wyjaśnienie i odpowiedź na sformułowany problem badawczy w zakresie, jaki jest możliwy na bazie aktualnie dostępnych metod badawczych. W mojej ocenie rozprawa mgr inż. Anity Kwaśniewskiej spełnia w pełni wymagania ustawowe dotyczące oryginalnego rozwiązania problemu naukowego, przedstawionego powyżej w formie pytania.

Dla zrealizowania celu badawczego, w przedstawionym zakresie pracy, Doktorantka poprawnie zaplanowała i przeprowadziła doświadczenia wykorzystując ogólnie znane metody badawcze. Według przyjętego scenariusza przebiegu eksperymentów wykonała badania wpływu dodatku nanogliny kaolinu do biopolimeru wytworzonego ze natywnej skrobi ziemniaczanej na właściwości fizyczne i strukturalne oraz parametry termiczne folii przeznaczonej na opakowania żywności. Do badań wybrała szerokie spektrum właściwości, które mają znaczenie funkcjonalne w odniesieniu do opakowań. Wykonała pomiary właściwości mechanicznych – wytrzymałościowych folii, powierzchniowych, barierowe, strukturalne i termiczne oraz sensoryczne – barwę.

Istotne znaczenie w zaplanowanych badaniach miało przygotowanie próbek folii skrobiowej. Należy podkreślić, że Mgr Kwaśniewska wytworzyła folie biopolimerowa za pomocą metody kaskadowej, którą dla potrzeb badawczych zmodyfikowała, w wyniku czego można było uzyskać powtarzalność próbek. Badaniom poddano cztery rodzaje próbek folii biopolimerowych o różnym składzie mieszanki kompozytowej: bez nanododatku gliny kaolinowej i z 5%, 10%, 15% udziałem uzasadniając ten dobór wstępnymi badaniami i danymi literaturowymi. Tak przygotowane próbki poddano zaplanowanym badaniom. Właściwości mechaniczne - wytrzymałościowe wyznaczono w oparciu o test jednoosiowego rozciągania, nanoindentacji, i nanoscratch – zarysowania, właściwości powierzchniowe – przy użyciu mikroskopii sił atomowych oraz metody statycznej osadzanej kropli, właściwości barierowe, przepuszczalności, właściwości strukturalne i termiczne metodami:

dyfrakcji rentgenowskiej i kalorymetrii różnicowej oraz pomiar barwy przy użyciu kolorymetru. Podczas eksperymentów Doktorantka wyznaczała wpływ nanododatku gliny kaolinowej na właściwości mechaniczne, takie, jak moduł Younga, współczynnik Poissona, wytrzymałość na rozciąganie oraz graniczne wydłużenie względne. Jak podkreśliła te wielkości charakteryzują materiał pod względem wytrzymałościowym. Moduł Younga wyznaczała również metodą nanoindentacji. Nasuwa się pytanie, dlaczego wykonano dwa różne testy? Wyniki otrzymane z tych testów w odniesieniu do modułu Younga różnią się znacznie.

Wpływu nanododatku na zmiany powierzchniowe folii biopolimerowej dokonała na podstawie zmian chropowatości oraz zwilżalności powierzchni, która była miarą adhezji. Właściwości barierowe mierzyła poprzez przepuszczalność par i gazów pomiędzy żywnością a otoczeniem. Badania strukturalne i termiczne umożliwiły jej określenia na podstawie dyfraktogramów budowę struktury wewnętrznej i parametry charakteryzujące przemiany fazowe folii pod wpływem zmian temperatury – topnienie i degradacji termicznej.

Na podstawie wyników badań i przeprowadzonej analizy statystycznej stwierdziła, że dodatek nanogliny kaolinowej istotnie wpłynął na zmianę parametrów mechanicznych, właściwości powierzchniowe, barierowe, strukturalne, termiczne i barwę, natomiast nie zmienił istotnie współczynnika tarcia wyznaczanego w teście zarysowania.

Zatem przeprowadzone badania i ich analiza oraz interpretacja wyników, a także dyskusja w odniesieniu do danych literaturowych umożliwiła rozwiązanie problemu badawczego. Stwierdzam, że cel został w pełni zrealizowany w założonym zakresie.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że w oparciu o analizę uzyskanych wyników Doktorantka, zauważa, że problematyka pracy nie wyczerpuje w całości zagadnienia związanego z modyfikacją właściwości folii całkowicie biodegradowalnej, wytworzonej na bazie skrobi TPS. Stwierdza jednocześnie, że mimo trudności związanych z wytwarzaniem materiałów opartych na naturalnych surowcach, konieczna jest kontynuacja prac badawczych ze względu na ich biodegradowalność, nietoksyczność i cykliczna odnawialność surowców biopolimerowych.

Uważam, że niewątpliwym osiągnięciem Doktorantki jest takie zaplanowanie, opracowanie metodyki i przeprowadzenie eksperymentów, które umożliwiły przedstawienie wpływu nanododatku do badanej folii biopolimerowej na jej właściwości funkcjonalne i ekologiczne. Dobór wyznaczanych właściwości tworzył spójną całość, wzajemnie się uzupełniając, co po lekturze pracy umożliwiło dostrzec, że badana folia spełnia wymagania związane z jakością i bezpieczeństwem żywności, ale też jest przyjazna dla środowiska przyrodniczego.

Lektura recenzowanej rozprawy nasuwa jednak pewne pytania.

Właściwości mechaniczne, były określane, między innymi, przez moduł Younga za pomocą testu jednoosiowego rozciągania i testu nanoindentacji. Wartości tej wielkości uzyskane z tych testów istotnie się różniły. Czy przyczyna tych różnic wynika tylko ze skali pomiaru i zastosowanych sił? Czy może przyczyna jest struktura i zachodzące procesy fizyczne podczas eksperymentów oraz sposób pomiaru?

Badania właściwości mechanicznych były przeprowadzane przy stałych parametrach otoczenia. Żywność zabezpieczona przez opakowania poddawana jest przetwarzaniu termicznemu, przechowywana w obniżonej temperaturze. Czy zmiana temperatury i wilgotności względnej otoczenia będzie miała istotny wpływ na badane właściwości?

Przeprowadzone badania właściwości folii polimerowej modyfikowanej nanododatkiem odnosiły się głównie do właściwości wytrzymałościowych. Może warto przeprowadzić badania związane z cechami termofizycznymi (ciepło właściwe, współczynnik przewodności cieplnej itp.). Istotne znaczenie mogą mieć, też pomiary naprężeń termicznych takich folii, w aspekcie termicznego przetwarzania żywności.

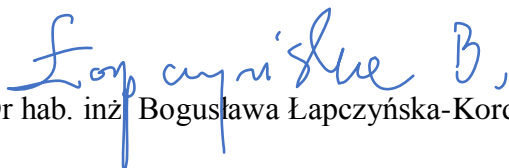
Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Anity Kwaśniewskiej dotyczy naukowego zagadnienia, właściwego dla dyscypliny inżynieria rolnicza. Doktorantka wykazała się wystarczającą wiedzą i umiejętnościami dojrzałego badacza, a uzyskane efekty mają istotne znaczenie poznawcze i aplikacyjne. Uważam, że zamierzony cel został osiągnięty, a rezultaty badań pozwalają na stwierdzenie, że problem naukowy został rozwiązany w sposób oryginalny.

Uwzględniając powyższe uwagi, oceniam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anity Kwaśniewskiej spełnia wymagania *Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki* (Dz. U. Nr 65z dn. 01.04.2003 r., poz. 595) i wnoszę o przyjęcie oraz dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Ponadto, biorąc pod uwagę całość pracy i wkład Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej.

Kraków, 25.08.2019r.


Dr hab. inż. Bogusława Łapczyńska-Kordon