

Lublin, dnia 17. maja 2018 r.

Prof. dr hab. Aleksandra Badora

Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, a w niej

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

ul. Akademicka 15

20-950 Lublin

e-mail: aleksandra.badora@up.lublin.pl

Recenzja

Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Paluch

*pt. „Wpływ procesu plastyfikacji na wybrane właściwości skrobi termoplastycznej –
odnawialnego surowca do produkcji tworzyw”*

Wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii

Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z dnia 29.03.2018 r.

Wykonana zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego

(Dz.U. z dnia 10 listopada 2015 r.)

1. DOROBEK NAUKOWY DOKTORANTKI

Na początku należy podkreślić, że Pani mgr inż. Magdalena Paluch przedstawione w pracy badania opublikowała w postaci:

- 5 oryginalnych prac naukowych,
- 7 recenzowanych, pełnotekstowych komunikatów w materiałach konferencyjnych,
- 19 komunikatów i posterów konferencyjnych,
- 1 patentu.

Ponadto Doktorantka posiada bardzo bogaty pozostały dorobek naukowy, świadczący o bardzo dużej aktywności publikacyjnej i bardzo dużym zaangażowaniu w prezentowaniu badań naukowych na konferencjach polskich i zagranicznych.

Cały dorobek naukowy Pani mgr inż. Magdaleny Paluch **ukazuje bardzo dużą, ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w reprezentowanej dyscyplinie naukowej, a wraz**



z przedłożoną rozprawą doktorską potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Kandydatkę do stopnia doktora nauk chemicznych.

2. OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Celowość podjętych badań

Pani mgr inż. Magdalena Paluch podjęła tematykę niniejszych badań moim zdaniem z kilku powodów, a mianowicie:

- a) Inteligentne materiały nowej generacji to aktualne trendy we współczesnym społeczeństwie, gdzie kompromis ekologiczno-ekonomiczny ma wpływ na jakość życia. Biodegradowalność opakowań wpisuje się w kontekst tego kompromisu.
- b) Na rynku poszukiwane są opakowania funkcjonalne i wygodne w użyciu, które jednocześnie powstają w energooszczędnych, nieskomplikowanych technologiach i w niewielkim stopniu zanieczyszczają środowisko.
- c) Skład, kompozycja i właściwości kompozytów biodegradowalnych ma istotny wpływ na ich ceny. Zatem zastosowanie taniej i szeroko dostępnej skrobi jako składnika kompozycji biodegradowalnych wydaje się być obiecującym kierunkiem rozwoju współczesnego przemysłu tworzywowego

Biorąc te aspekty pod uwagę, uważam, że Pani mgr inż. Magdalena Paluch bardzo dobrze określiła dwa ważne ogólne cele swoich konkretnych badań:

- podjęła się określenia wpływu procesu plastyfikacji skrobi natywnej, w zależności od zastosowanego układu plastyfikującego, na właściwości otrzymanywanej skrobi termoplastycznej;
- podjęła się oceny wpływu zastosowanej skrobi termoplastycznej z konkretnym układem plastyfikującym na właściwości wytwarzanych na jej bazie tworzyw biodegradowalnych.

W ramach tych głównych celów, sformułowane zostały cele szczegółowe, a mianowicie:

- a) Określenie charakteru zmian zachodzących we właściwościach strukturalnych oraz termicznych skrobi w wyniku procesu jej plastyfikacji na tle różnych układów plastyfikujących.
- b) Zbadanie wpływu układu plastyfikującego skrobię na właściwości reologiczne i termiczne jej mieszanek z poli(bursztynianem butylenu).
- c) Analiza wpływu układu plastyfikującego skrobię na właściwości mechaniczne oraz sorpcyjne folii biodegradowalnych, wytwarzanych na bazie skrobi termoplastycznej.

Z dobrze przemyślanych teoretycznych aspektów naukowych zaprezentowanych w celach rozprawy doktorskiej, wynika bardzo ważny cel praktyczny, a mianowicie: „opracowanie receptury układu plastyfikującego skrobię, który umożliwi otrzymanie skrobi

termoplastycznej o właściwościach pozwalających na zastosowanie jej jako składnika biodegradowalnych granulatów do wytwarzania folii elastycznych”.

3. CZĘŚĆ BADAWCZA I LITERATUROWA

Metodyka badań w ramach niniejszej rozprawy obejmowała trzy etapy.

- W pierwszym etapie przeprowadzono plastyfikację skrobi w procesie wytlączania z wyselekcjonowanymi do badań układami plastyfikującymi. Otrzymane granulaty skrobi termoplastycznej badano z zastosowaniem metody spektroskopii w podczerwieni (FTIR), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), chromatografii żelowej (GPC) oraz termogravimetrii (TGA). Oznaczono również zawartość wody w granulatach metodą wolumetrycznego miareczkowania Karla Fischera.
- W drugim etapie badań otrzymane granulaty skrobi termoplastycznej z różnymi plastyfikatorami mieszano z poli(bursztynianem butylenu) w proporcji 1:1 w procesie wytlączania. W wytworzonych granulatach mieszanki PBS/TPS zmierzono zawartość wody metodą wolumetrycznego miareczkowania Karla Fischera. Granulaty te analizowano również pod kątem właściwości reologicznych, wyznaczając masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oraz zbadano ich właściwości termiczne metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).
- W ostatnim etapie badań z uzyskanych granulatów mieszanek skrobi termoplastycznej oraz poli(bursztynianu butylenu) wytworzono, metodą wytlączania z rozdmuchem, biodegradowalne folie. Właściwości mechaniczne otrzymanych folii wyznaczono w testach statycznego rozciągania z zastosowaniem jednokolumnowej maszyny wytrzymałościowej. Otrzymane folie poddano również badaniom właściwości sorpcyjnych. Określono ich pojemność sorpcyjną względem jonów metali, takich jak miedź, żelazo, molibden, mangan i cynk.

W celu wyselekcjonowania do badań układów plastyfikujących Doktorantka użyła następujące surowce:

- skrobię ziemniaczaną, zawierającą ok. 20 % amylozy i o zawartości wilgoci ok. 16 %, PPZ Trzemeszno,
- glicerynę farmaceutyczną roślinną o czystości 99,95 %, Brenntag Polska,
- kwas cytrynowy, monohydrat cz., POCH,
- mocznik, zmielony, produkcja Z.A. Puławy,
- ekstrakt z nasion czarnej porzeczki otrzymany w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej ditlenkiem węgla, produkcja INS,
- olej rzepakowy, spożywczy, komercyjnie dostępny,
- wosk naturalny pszczeli, komercyjnie dostępny,
- glikole polietylenowe o masie cząsteczkowej 400, 6000 i 20000 g/mol, Sigma Aldrich,
- poli(bursztynian butylenu) Bionolle™ 1001 produkowany przez firmę Showa Denko.

Układy plastyfikujące, które mieszano ze skrobią natywną, a następnie wytlączano w celu otrzymania skrobi termoplastycznej Pani mgr inż. Magdalena Paluch zestawiała przejrzystie w tabeli zatytułowanej: 'Kompozycje skrobi i plastyfikatorów w przeliczeniu na suchą masę skrobi (% wag.)'. Następnie Doktorantka na podstawie przeprowadzonych testów wytlączania skrobi termoplastycznej z różnymi zawartościami wody i glicerolu wybrała

optymalny stosunek tych dwóch plastyfikatorów. Wybór ten umożliwił otrzymanie granulatu skrobi termoplastycznej o zadawalającej wydajności i ze zminimalizowanym zjawiskiem „wysączenia” się glicerolu. Wytypowano zatem skrobię o zawartości 30 % wag. glicerolu oraz 8 % wag. wody w przeliczeniu na suchą masę skrobi. W odniesieniu do tej kompozycji ocenione zostały następnie właściwości poszczególnych układów plastyfikujących.

Doktorantka wyjaśniła także, dlaczego dokonała wyboru wyżej wymienionych surowców. Glicerol i mocznik lub ich mieszanina stanowią bowiem plastyfikatory główne skrobi ze względu na ich zawartość w kompozycji plastyfikującej. Pozostałe związki, a więc kwas cytrynowy, olej rzepakowy, ekstrakt z nasion czarnej porzeczki, wosk naturalny oraz glikole polietylenowe, zastosowane zostały jako plastyfikatory pomocnicze (dodatki współplastyfikujące) do głównego plastyfikatora – glicerolu. Zapobiegają one m.in. procesowi retrogradacji skrobi, ograniczają zjawiska „wysączenia się” glicerolu z materiału, czy korzystnie wpływają na finalne właściwości otrzymywanych folii z tych mieszanek

Należy zatem podkreślić bardzo duże rozpoznanie badawcze Doktorantki w literaturze przedmiotu i rzetelne przygotowanie materiałów do badań oraz innowacyjność kompozytowych mieszanek. Następnie Pani mgr inż. Magdalena Paluch szczegółowo opisała pobór próbek do analiz oraz wszystkie analizy instrumentalne użyte w celu charakteryzowania zaplanowanych właściwości wybranych kompozytów w poszczególnych etapach przeprowadzonej metodyki. Rozdział: „Przygotowanie próbek” zawiera szczegółowy opis:

- preparatyki skrobi termoplastycznej;
- preparatyki mieszanek skrobi termoplastycznej z poli(bursztynianem butylenu);
- preparatyki otrzymywania folii metodą wytłaczania z rozdmuchem.

Wszystkie te etapy zostały udokumentowane fotografiami zestawu urządzeń służących do wytwarzania poszczególnych materiałów. Następny rozdział metodyki badań ukazuje przejrzystość i bardzo szczegółowo zasady pomiaru poszczególnych parametrów służących do przedstawienia różnych właściwości otrzymanych kompozytów. Doktorantka przeanalizowała:

- zawartości wody w granulatach, bowiem uzyskanie optymalnej ilości wody w granulacie mieszanki, warunkuje wytwarzanie folii bez niekorzystnych wtrąceń i z zadawalającą wydajnością;
- wyznaczyła masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), który jest najprostszym pomiarem właściwości reologicznych tworzyw termoplastycznych;
- określiła zmiany w strukturze chemicznej skrobi poddanej procesowi plastyfikacji za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR);
- dokonała pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Metoda ta w badaniu polimerów jest stosowana głównie do określenia zawartości fazy amorficznej i krystalicznej lub ich braku w badanej próbce, a także ustalenia składu fazowego i występujących w badanym materiale typów struktur krystalicznych;
- użyła chromatografii żelowej/wykluczania (GPC/SEC), która stosowana jest do oznaczania masy cząsteczkowej polimerów;
- użyła także termogravimetrii (TGA), w której określa się zmiany masy badanej próbki w funkcji temperatury;
- zastosowała różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), która bada zmiany właściwości termicznych materiału po procesie uplastycznienia (chodzi tu głównie o temperaturę zeszklenia T_g , która jest wielkością charakterystyczną dla każdego polimeru);
- zbadała właściwości mechaniczne folii polegające najczęściej na odkształceniu próbek z określoną szybkością aż do chwili zniszczenia. Bowiem w zależności od

zastosowania, tworzywa polimerowe muszą spełniać określone parametry wytrzymałości mechanicznej;

- zbadała także właściwości sorpcyjne folii biodegradowalnych PBS/TPS w stosunku do trzech rodzajów nawozów typu INSOLU różniących się ilością poszczególnych składników mineralnych w nich zawartych, m.in. takich ważnych z punktu widzenia rolniczego pierwiastków, jak: N, P, K, a także B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn.

Należy zwrócić szczególną uwagę na bogaty i różnorodny zestaw metod i instrumentów badawczych wykorzystanych przez Panią mgr inż. Magdalenę Paluch do analizy założonych w celach właściwości otrzymanych kompozytów. Doktorantka „porusza się” zatem bardzo dobrze w gąszczu różnorodnych metod instrumentalnych i obliczeniowych. Przy czym zastosowane techniki badawcze są racjonalnie i prawidłowo wybrane oraz szczegółowo i ze znanstwem opisane.

Wyniki badań, podsumowanie i wnioski są bardzo dobrze i bardzo szczegółowo omówione według schematu i kolejności przedstawionej w metodologii badań. Z omówionych badań wynikają konkretne uogólnienia o znaczeniu teoretycznym i praktycznym wyeksponowane w podsumowaniu. Niektóre z tych wniosków warto tu przedstawić, a mianowicie:

- Skrobia plastyfikowana układem glicerol/mocznik charakteryzuje się najbardziej stabilną strukturą chemiczną ze wszystkich badanych granulatów TPS, co jest wynikiem tworzenia silniejszych wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami skrobi a układem plastyfikującym.
- W oparciu o przeprowadzone badania układu plastyfikującego glicerol/mocznik za optymalny do otrzymywania skrobi termoplastycznej uznano układ zawierający 25 % glicerolu i 5 % mocznika. Dla tej kompozycji obserwuje się poprawę efektywności procesu plastyfikacji skrobi przy zachowaniu stabilności termicznej granulatów oraz nieznacznej poprawie elastyczności folii i jednocześnie najmniejszym obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie.
- Granulaty skrobi termoplastycznej zawierające w układzie plastyfikującym olej rzepakowy lub ekstrakt z nasion czarnej porzeczki charakteryzują się bardziej stabilną strukturą chemiczną niż granulaty bez dodatków olejowych. Zawarte w układzie plastyfikującym skrobię dodatki olejowe wpływają także na poprawę mieszalności hydrofilowej skrobi termoplastycznej i hydrofobowego poli(bursztynianu butylenu). Otrzymywane folie charakteryzują się także korzystną teksturą i gładkością powierzchni. Jediną wadą jest w tym przypadku zjawisko retrogradacji skrobi i obecność glicerolu na powierzchni folii.
- Dodatek wosku naturalnego do układu plastyfikującego skrobię wpływał korzystnie na efektywność procesu plastyfikacji w porównaniu do skrobi plastyfikowanej wyłącznie glicerolem. Uzyskano folie o gładkiej strukturze i nie zaobserwowano zjawiska „wysączenia” plastyfikatora, co jest istotne w ocenie właściwości użytkowych produktu.
- Zastosowanie glikoli polietylenowych jako plastyfikatorów pomocniczych w procesie plastyfikacji skrobi glicerolem korzystnie wpływa na jego efektywność, Zaobserwowano również wzrost stabilności termicznej granulatów TPS zawierających glikole polietylenowe w układzie plastyfikującym.
- Ze wszystkich badanych mieszanin plastyfikujących jako najbardziej korzystne można wskazać następujące układy:



- a) 25 % glicerolu i 5 % mocznika,
 - b) 30 % glicerolu z dodatkiem 0,5 % oleju rzepakowego,
 - c) 30 glicerolu z dodatkiem 0,5 % ekstraktu nasion z czarnej porzeczki,
 - d) 30 % glicerolu z dodatkiem 0,5 % – 1,5 % wosku naturalnego,
 - e) 30 % glicerolu z dodatkiem 1,0 % glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 20000 g/mol.
- Kompozycje na bazie skrobi plastyfikowanej glicerolem i mocznikiem nie mogą być jednak stosowane do wytwarzania produktów dla branży opakowaniowej do bezpośredniego kontaktu z żywnością, ze względu na obecność toksycznych grup amidowych. Mogą one jednak znaleźć zastosowanie jako materiał do otrzymywania folii rolniczych i ogrodniczych, które po spełnieniu swojej funkcji i po procesie degradacji w glebie, dodatkowo uwolnią mocznik, który stanowi źródło azotu dla roślin.

Należy zwrócić uwagę, że Pani mgr inż. Magdalena Paluch dokonała nietuzinkowego omówienia wyników badań, kładąc szczególny nacisk na elementy praktyczne wytworzonych komponentów nowej generacji. Doktorantka umieściła swoje badania na tle bogatej części literaturowej, którą przedstawiła w początkowych rozdziałach swojej pracy.

Część literaturowa obejmuje bowiem:

- znaczenie i podział materiałów biodegradowalnych ze względu na klasyfikację polimerów biodegradowalnych i ze względu na pochodzenie oraz technologię produkcji;
- charakterystykę poli(bursztynianu butylenu) (PBS), jego komercjalizację i zastosowanie aplikacyjne;
- charakterystykę i otrzymywanie skrobi termoplastycznej oraz przedstawienie sposobów jej modyfikacji znanych w literaturze;
- mechanizm działania i klasyfikacji plastyfikatorów;
- opis plastyfikatorów skrobi (woda, glicerol, plastyfikatory z grupą aminową i amidową, kwas cytrynowy, glikole i inne);
- opis retrogradację skrobi;
- tworzywa biodegradowalne na bazie skrobi, w tym blendy polimerowe i ich zastosowanie w sektorze opakowań oraz w rolnictwie, ogrodnictwie i medycynie;
- rynek tworzyw na bazie skrobi termoplastycznej.

Jako Recenzent przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej, stawiam dodatkowo Pani mgr. inż. Magdalenie Paluch następujące zagadnienia do dyskusji:

- a) Dlaczego w przypadku sorpcji jonów Zn(II) dla każdej z folii, zawierającej w swej strukturze mocznik, następuje spadek pojemności sorpcyjnej w porównaniu do folii na bazie skrobi plastyfikowanej wyłącznie glicerolem?
- b) Dlaczego dla każdego z zastosowanych roztworów Insoli największe wartości ilości zaadsorbowanych jonów metali otrzymywano dla jonów żelaza, a najniższe dla jonów molibdenu i miedzi?

4. OCENA FORMALNA

Praca doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Paluch pt. „*Wpływ procesu plastyfikacji na wybrane właściwości skrobi termoplastycznej – odnawialnego surowca do produkcji tworzyw*” jest 169-stronicowym dziełem o prawidłowej strukturze formalnej, zawierającym wszystkie elementy wymagane w tego typu opracowaniach. Rozprawa posiada bogatą część literaturową, opartą na najnowszej literaturze (195 pozycji, głównie anglojęzycznych), obszerną część badawczą, w tym cel pracy, zakres i metodologia badań, omówienie wyników i podsumowanie z wnioskami końcowymi.

W pracy znajduje się 17 tabel i 76 rysunków, które są przedstawione przejrzysto i czytelnie. Dodatkowo w pracy znajduje się wykaz skrótów używanych w poszczególnych rozdziałach oraz wstęp do pracy wprowadzający Czytelnika w prezentowane zagadnienia.

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Paluch od strony formalnej nie budzi żadnych zastrzeżeń.

5. WNIOSEK KOŃCOWY

Oprócz wyróżniającego się merytorycznego opracowania wyników, Doktorantka ukazała także aspekty praktyczne swoich innowacyjnie wyprodukowanych materiałów. Bowiem jednym z potencjalnych zastosowań biodegradowalnych folii na bazie skrobi są folie rolnicze i ogrodnicze do ściółkowania roślin i upraw. W pracy przeprowadzono także badania wstępne nad możliwością sorpcji przez wytworzone folie związków mineralnych, tak aby oprócz funkcji ochronnych, jaką spełniają, zawierały również składniki odżywcze dla roślin, które byłyby stopniowo uwalniane do gleby.

Zatem badania Pani mgr inż. Magdaleny Paluch nad poszukiwaniem plastyfikatorów nowej generacji, których zastosowanie w procesie uplastyczniania umożliwia otrzymanie materiałów o dobrych właściwościach przetwórczych i użytkowych, jednocześnie atrakcyjnych cenowo i przyjaznych środowisku, wpisują się w nowe trendy funkcjonalnych bioproduktów.

Uważam zatem, jako Recenzent niniejszej pracy, że przedstawiona przez Panią mgr inż. Magdalenę Paluch rozprawa doktorska pt. „*Wpływ procesu plastyfikacji na wybrane właściwości skrobi termoplastycznej – odnawialnego surowca do produkcji tworzyw*” jest oryginalnym i innowacyjnym rozwiązaniem problemu naukowego. Rozprawa spełnia ponadto wymogi stawiane pracom doktorskim zgodne z Rozporządzeniem MNiSW (Dz.U. z dnia 10 listopada 2015 r.).

Moja ocena przedłożonej rozprawy doktorskiej jest więc wysoka i jednoznacznie pozytywną oraz uważam, że zasługuje na wyróżnienie oraz stosowną nagrodę.

Stawiam zatem wniosek do Rady Wydziału Chemii UMCS w Lublinie o dalsze postępowanie w celu nadania Pani mgr. inż. Magdalenie Paluch stopnia doktora nauk chemicznych.

Lublin, dnia 17.maja 2018 r.



Prof. dr hab. Aleksandra Badora