

Toruń, 13 kwietnia 2026 r

dr hab. Ewa Olewnik-Kruszkowska, prof. UMK

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Alony Pawłowskiej
zatytułowanej
„Wybrane właściwości biokompozytów na osnowie polilaktydu
zawierających włókna lniane modyfikowane za pomocą związków
po pochodzenia roślinnego”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Alony Pawłowskiej została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy pod kierunkiem pani dr hab. Magdaleny Stepczyńskiej, prof. UKW.

Wybór tematyki pracy: Nowe rozwiązania w zakresie materiałów polimerowych, mające na celu ograniczenie wpływu tworzyw sztucznych na środowisko naturalne, stanowią doskonale rozwijającą się gałąź nauki. Dlatego też poszukiwanie nowych kompozytów na bazie polimerów biodegradowalnych, w tym polilaktydu, które będą w stanie ograniczyć lub zastąpić obecnie wykorzystywane układy polimerowe, staje się istotnym wyzwaniem. Wśród wspomnianych materiałów znajdują się kompozyty charakteryzujące się właściwościami biobójczymi oraz takie, które posiadają podwyższony stopień hydrofobowości. Zatem na podkreślenie zasługuje fakt, iż przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wpisuje się we współczesne trendy poszukiwania innowacyjnych, bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska produktów o różnych formach i efektach aplikacyjnych.

Cel i hipotezy badawcze rozprawy: Głównym celem naukowym rozprawy było ustalenie wpływu włókien lnianych, modyfikowanych związkami naturalnymi w postaci kwasu taninowego i geraniolu, na właściwości fizykochemiczne oraz biobójcze kompozytów na bazie polilaktydu. W pracy postawiono również hipotezę badawczą, w której wskazano, iż wymienione wyżej modyfikacje włókien lnianych pozwolą na otrzymanie biokompozytów o właściwościach biobójczych oraz hydrofobowych przy jednoczesnym zachowaniu

właściwości mechanicznych. Zarówno cel, jak i hipoteza ostatecznie zmierzały do opracowania biokompozytów, które mogą stanowić doskonałą alternatywę dla układów bazujących na polimerach petrochemicznych, zwłaszcza w zastosowaniach jednorazowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi cykl publikacji o charakterze interdyscyplinarnym, łącząc zarówno badania z zakresu inżynierii materiałowej, jak i mikrobiologii.

Ocena merytoryczna rozprawy: Rozprawa doktorska mgr Alony Pawłowskiej została przygotowana w przemyślany sposób i opiera się na czterech tematycznie spójnych publikacjach. Należy podkreślić, iż we wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem. Zestawienie publikacji wraz z opisem znaczącego wkładu Doktorantki w ich powstanie poprzedza obszerną część poświęconą teom rozprawy, uzasadnieniu podjęcia tematyki i sposobom jej realizacji – od wyboru związków, poprzez metodykę i metody badawcze, na wynikach badań kończąc.

Zarówno teza badawcza, jak również uzasadnienie wyboru tematu w klarowny sposób wskazują na potrzebę podjęcia badań nad nowymi biokompozytami, odnosząc się do problemów z odpadami z tworzyw sztucznych, a także do potrzeby poszukiwania nowych biomateriałów. Szczególna uwaga została poświęcona właściwościom polilaktydu, który jest polimerem całkowicie biodegradowalnym i którego udział w rynku wynosi około 2/5 łącznej ilości wytwarzanych biopolimerów. Doktorantka uzasadnia również konieczność modyfikacji polilaktydu m.in. za pomocą włókien roślinnych. Mając na uwadze, że włókna roślinne często charakteryzują się słabą adhezją do polimeru, zazwyczaj poddaje się je obróbce chemicznej, która jest czasochłonna i kosztowna, a ponadto niesie ryzyko dla środowiska. Dlatego też Doktorantka w swoich badaniach podjęła się opracowania nowych metod poprawy adhezji między włóknami roślinnymi a makrocząsteczkami polilaktydu poprzez modyfikację włókien związkami o właściwościach bakteriobójczych.

W tym celu konieczne było przeprowadzenie szerokiego przeglądu literatury mającego na celu analizę właściwości poszczególnych biocydów i możliwości ich zastosowania w różnych materiałach biodegradowalnych. Na tym skupiła się pierwsza wskazana przez Doktorantkę publikacja zatytułowana „*Natural biocidal compounds of plant origin as biodegradable materials modifiers*” (Journal of Polymers and the Environment (2022) 30:1683–1708). W pracy tej omówione zostały biopolimery stosowane jako osnowy kompozytów polimerowych, w tym chitozan, skrobia, żelatyna, a także, co istotne, polilaktyd, który stanowił osnowę w kompozytach badanych w kolejnych publikacjach stanowiących podstawę rozprawy.

Kolejne rozdziały omawianej publikacji zostały poświęcone polifenolom, flawonoidom, ekstraktowi z czarnej porzeczki, a także kwasom: taninowemu i betulinowemu. Na liście omawianych związków aktywnych znalazły się również lapachol i allicyna. Szeroko opisane właściwości aktywnych związków oraz efekty modyfikacji poszczególnych biopolimerów posłużyły za kierunki dalszych badań opisanych w rozprawie doktorskiej, w tym wybór dodatków pochodzenia roślinnego przeznaczonych do modyfikacji włókien lnianych. W streszczeniu rozprawy zaprezentowane zostały wytypowane dwa dodatki w postaci kwasu taninowego oraz geraniolu, które spełniały kluczowe kryteria: rozpuszczały się w wodzie, wykazywały właściwości biobójcze i sieciujące, a także były nietoksyczne oraz biodegradowalne.

W następnych podrozdziałach rozprawy Doktorantka omówiła schemat postępowania podczas modyfikacji włókien i otrzymywania biokompozytów, a także zestawiła wyniki badań, co znacznie ułatwia podążanie za tokiem pracy badawczej. W pracach oznaczonych [B] i [C] skupiła się na biokompozytach, w skład których wchodziły włókna lniane modyfikowane różną ilością kwasu taninowego. Należy w tym miejscu podkreślić, iż sam proces modyfikacji został objęty ochroną patentową. Włókna zmodyfikowane za pomocą 1, 5, 10 i 20% roztworu kwasu taninowego zostały wprowadzone do osnowy polilaktydowej, a otrzymane w ten sposób biokompozyty poddane szczegółowej charakterystyce. Przeprowadzono kompleksowe testy takie jak: DMA, statyczna próba rozciągania, TG, DSC, pomiary kąta zwilżania, analiza SEM oraz testy biobójczości wobec *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Wyniki tych badań dostarczyły istotnych danych na temat interakcji strukturalnych oraz funkcjonalności nowych biokompozytów.

W części dotyczącej opisu wyników Doktorantka wykazała się dojrzałością naukową, przeprowadzając szczegółową i krytyczną dyskusję otrzymanych danych. Wskazała ona, że wprowadzenie modyfikatora wpłynęło na obniżenie naprężenia przy zerwaniu oraz wydłużenia przy zerwaniu, jednakże istotnie zwiększyło moduł Younga. Wyjaśniła, że zjawisko to jest wynikiem migracji kwasu taninowego z powierzchni włókien do osnowy polilaktydowej. Plastyfikujący efekt kwasu taninowego został potwierdzony przez Doktorantkę za pomocą analizy DSC, która ujawniła spadek temperatury zeszklenia oraz obniżenie stopnia krystaliczności, szczególnie przy wyższych stężeniach modyfikatora. Jednocześnie odnotowano pozytywny wpływ dodatku na stabilność termiczną bowiem obecność kwasu taninowego skutecznie opóźniła proces rozkładu kompozytu.

Ponadto należy podkreślić, iż omawiane publikacje ([B] i [C]) wyróżniają się silnym ukierunkowaniem na ekologię oraz wielofunkcyjność materiałów. Doktorantka w swoich badaniach całkowicie zrezygnowała z toksycznych, syntetycznych modyfikatorów na rzecz

naturalnego kwasu taninowego, bezpiecznego dla zdrowia i środowiska. Ponadto udowodniła, że kwas taninowy poprawia właściwości hydrofobowe oraz nadaje materiałom właściwości biobójcze. Istotne są również perspektywy wdrożeniowe otrzymanych układów, bowiem wysoka aktywność przeciwbakteryjna otwiera realne możliwości zastosowania materiałów w opakowalnictwie żywności oraz w wyrobach medycznych. Pomimo licznych zalet, pewne obszary wymagają dalszych badań, a wśród nich spadek wytrzymałości oraz analiza procesu migracji zgodnie z normami unijnymi, zwłaszcza w kontekście bezpieczeństwa żywności.

W publikacji pt. “*Antibacterial and hydrophobic PLA biocomposites enabled by geraniol-modified flax fibres*”, oznaczonej jako [D], Doktorantka zamieniła kwas taninowy na zupełnie inny strukturalnie związek - geraniol, który może stanowić alternatywę dla silnych, syntetycznych środków dezynfekcyjnych stosowanych m.in. w przemyśle medycznym. Procentowy skład kompozytów był podobny do tego w dwóch poprzednich pracach, a proces technologiczny obejmował wytlaczanie oraz formowanie wtryskowe lub prasowanie w przypadku próbek do testów mikrobiologicznych. Wykonanie pełnej charakterystyki otrzymanych materiałów pozwoliło Doktorantce ustalić, iż dodanie włókien lnianych zwiększyło moduł zachowawczy (E') w stosunku do czystego PLA, a modyfikacja geraniolem dodatkowo podniosła wartość tego parametru, zwłaszcza dla próbki z 20% zawartością geraniolu. Tendencję wzrostową zaobserwowano również w przypadku modułu Younga dla niższych zawartości geraniolu.

Z drugiej strony, otrzymane materiały posiadają pewną wadę – zastosowanie modyfikatora zaburzyło adhezję międzyfazową, co uwidocznili badanie SEM w postaci wyrwanych włókien i pustych przestrzeni, prowadząc do dużego spadku wytrzymałości na rozciąganie. W tym kontekście, dyskusyjne wydaje się wskazywanie wyłącznie na efekt plastyfikujący wywołany obecnością geraniolu, zwłaszcza, że nowe biokompozyty charakteryzowały się obniżeniem wydłużenia przy zerwaniu przy jednoczesnym wzroście wartości modułu Younga, który wskazuje na wzrost sztywności.

Analiza właściwości termicznych udowodniła, iż niskie stężenia geraniolu nieznacznie spowalniają rozkład biokompozytów, a badanie DSC potwierdziło działanie plastyfikujące geraniolu poprzez obniżenie temperatury zeszklenia – co jest efektem intrygującym w odniesieniu do odnotowanych wcześniej właściwości mechanicznych.

Doktorantka zaobserwowała także, że hydrofobowość powierzchni systematycznie rosła wraz ze stężeniem modyfikatora, a dla stężenia 20% geraniolu kąt zwilżania przekroczył barierę 90°, nadając materiałowi w pełni hydrofobowy charakter. Podobnie jak w przypadku kwasu taninowego, kompozyty zawierające 10% i 20% geraniolu wykazały silną aktywność przeciwbakteryjną wobec *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus*. Na podkreślenie

zasługuje dualna funkcjonalność otrzymanych biokompozytów. Doktorantka udowodniła bowiem, że odpowiednio dobrane stężenie modyfikatora pozwala na jednoczesne uzyskanie wysokiej aktywności antybakteryjnej i pożądanej w opakowalnictwie hydrofobowości powierzchni.

Pewne wątpliwości budzi dyskusja wyników analizy DSC, która wykazała podwójny pik topnienia dla kompozytów zawierających 10% i 20% geraniolu. Doktorantka sugeruje, iż jest to związane z procesem parowania geraniolu w temperaturze ok. 150°C. Powstaje jednak pytanie, dlaczego pik ten pojawia się w tej temperaturze, skoro czysty geraniol wrze w temperaturze 230°C. Bardziej prawdopodobne wydaje się, iż geraniol wprowadzony do osnowy w większej ilości wpływa po prostu na powstawanie różnych form krystalicznych polilaktydu. Niezależnie od tych niuansów interpretacyjnych, dzięki precyzyjnie zaplanowanym badaniom Doktorantce udało się z sukcesem otrzymać całkowicie „zielone” biokompozyty o potwierdzonych właściwościach biobójczych i zmniejszonej hydrofilowości.

Podsumowanie i wnioski końcowe: Po zapoznaniu się z rozprawą chciałabym przekazać następujące pytania i wątpliwości, które mogą zostać przedyskutowane podczas obrony rozprawy doktorskiej, a które pozwolą na jeszcze pełniejsze zrozumienie podejmowanych badań:

1. Proszę o przedstawienie wzorów wytypowanych modyfikatorów i wskazanie możliwych mechanizmów sieciowania.
2. Czy mieszanie modyfikatorów z wodą w podwyższonej temperaturze przez godzinę nie powoduje odparowania znaczącej ilości wody z układu?
3. Mając na uwadze, że podczas modyfikacji nadmiar roztworu został usunięty, jaka była końcowa zawartość modyfikatora we włóknie?
4. W swojej pracy Doktorantka wielokrotnie odnosi się do plastyfikującego działania modyfikatorów, opierając się m.in. na wynikach badań DSC i DMA. Jednakże wyniki statycznej próby rozciągania dla niskich stężeń geraniolu (1% i 5%) pokazują wyraźny wzrost modułu Younga oraz spadek wydłużenia przy zerwaniu, co jest sprzeczne z klasyczną definicją plastyfikatora. Podobnie drastyczne obniżenie wydłużenia przy zerwaniu obserwuje się dla próbek z większą zawartością kwasu taninowego. Proszę o skomentowanie tej rozbieżności i wskazanie, jakie jest naukowe wytłumaczenie tego zjawiska.
5. Proszę o wyjaśnienie rozbieżności w wartościach właściwości mechanicznych dla próbek P i N, zamieszczonych w tabelach 3 i 4 (str. 39 i 40).
6. Proszę o rozwinięcie stwierdzenia: „*Proces parowania GR może wystąpić w 150°C, co odpowiada pikowi topnienia*”. Jeśli ewentualne ulatnianie miało miejsce w temperaturze

150°C, a procesy wtryskiwania i wyłaczania prowadzono w temperaturach dochodzących do 186°C, to czy część geraniolu nie wyparowała już w fazie produkcji kompozytu? Czy można precyzyjnie ustalić skalę ulatniania się geraniolu podczas rzeczywistego formowania biokompozytu? Czy badano, ile procent geraniolu faktycznie pozostało w finalnym wyrobie po wszystkich etapach termicznego przetwórstwa w stosunku do założonej ilości (np. 20%)?

7. Najlepsze właściwości użytkowe (silna biobójczość oraz hydrofobowość) osiągnięto dla próbki z zawartością 20% geraniolu. Niestety, ta sama próbka wykazuje najgorszą adhezję międzyfazową na obrazach SEM oraz drastyczny spadek wytrzymałości na rozciąganie. Czy z inżynierskiego punktu widzenia kompozyt o tak pogorszonych właściwościach wytrzymałościowych będzie w stanie sprostać wymaganiom np. dla sztywnych opakowań? Czy celowe byłoby użycie dodatkowego kompatybilizatora?

Podsumowując, otrzymane biokompozyty na bazie polilaktydu to nowatorska odpowiedź na aktualne wyzwania rynkowe i ekologiczne. Integrują one w sobie wielofunkcyjność i nietoksyczność, co czyni je ważnymi narzędziami wspierającymi zrównoważony rozwój i redukującymi obciążenie środowiska generowane przez konwencjonalny przemysł tworzyw sztucznych. Pani mgr Alona Pawłowska podjęła się ambitnego zagadnienia, które zrealizowała z sukcesem, obejmującego nie tylko publikację znaczących wyników badań w czasopiśmie o zasięgu światowym, ale również opatentowanie sposobu modyfikacji włókien. Należy podkreślić, iż podczas realizacji rozprawy Doktorantka zdecydowanie wykazała się samodzielnością na każdym etapie realizacji badań. Ponadto na duże uznanie zasługuje fakt, że dwie z czterech publikacji powstały w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki – Preludium .

Mając na uwadze powyższe, jednoznacznie stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Alony Pawłowskiej pt. *„Wybrane właściwości biokompozytów na osnwie polilaktydu zawierających włókna lniane modyfikowane za pomocą związków pochodzenia roślinnego”* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i tym samym spełnia wymagania ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Zatem wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Ewa Olewnik-Kruszkowska, prof. UMK