

dr hab. inż. Ewa Stodolak-Zych, prof. AGH  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Biomateriałów i Kompozytów

Kraków dn. 11.09.2024

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr Karoliny Gzyry-Jagielo**

**pt. Opracowanie modyfikowanych włókien z polilaktydu wytworzonych metodą  
przędzenia ze stopu**

rozprawa doktorska realizowana w Instytucie Włókiennictwa na Wydziale Technologii  
Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej  
pod kierunkiem

**prof. dr hab. inż. Dawida Stawskiego**

promotor

**dr inż. Konrada Sulaka**

promotor pomocniczy

**na zlecenie Rady ds. Stopni Naukowych w dyscyplinach Inżynieria Mechaniczna  
i Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej z dnia 8 lipca 2024 (pismo z dnia 11 lipca  
2024).**

### **Wstęp**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została oceniona według następujących kryteriów:

1. Prawidłowość zdefiniowania problemu naukowego i jego oryginalność
2. Poprawność celów i hipotez badawczych oraz poziomu ich weryfikacji
3. Poprawność prezentacja wyników badań i wnioski
4. Umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz dorobek naukowy

### **1. Zdefiniowanie problemu badawczego i jego oryginalność**

Wzrost świadomości ekologicznej społeczeństw w połączeniu z potrzebą zrównoważonego rozwoju technologii i produktów częstokroć usankcjonowany jest zapisami dyrektyw Unii Europejskiej. Przepisy te regulują i indukują potrzebę rewizji dotychczasowych rozwiązań w wytwarzaniu materiałów i przetwarzaniu ich do postaci surowca wtórnego (prefabrykatu) dla kolejnego procesu. Zagadnienie to dotyczy praktycznie wszystkich branż - od budownictwa, przez opakowania, po przemysł motoryzacyjny i tekstylny. Proponowane, nowe rozwiązania materiałowe mają w pierwszej kolejności zredukować zużycie surowców nieodnawialnych, ograniczyć emisję gazów cieplarnianych oraz wykorzystywać materiały nadające się do powtórnego użycia (jako surowiec lub prefabrykat). Materiały zrównoważone to takie, które są produkowane, używane i utylizowane w sposób minimalizujący negatywny wpływ na środowisko, zdrowie ludzkie oraz zasoby naturalne. Typowym przykładem materiału zrównoważonego są: stal i aluminium, materiały kompozytowe z naturalnym napelniaczem



(np. włókna lnu czy konopi) połączone z biodegradowalnymi żywicami. Do grupy materiałów zrównoważonych należą również specyficzne tworzywa sztuczne tzw. bioplastiki. Niestety wieloetapowe procesy wytwarzania, obniżone właściwości użytkowe to podstawowe mankamenty tworzyw sztucznych powstałych na bazie biomasy. Dodatkowo spora grupa bioplastików, mimo że powstaje z surowców odnawialnych, nie ulega naturalnemu rozkładowi (np. bio-PET, bio-PE, bio-PA). Najpopularniejszym obecnie bioplastikiem jest PLA. Niestety i ten ma swoje mankamenty: jest droższy w produkcji (ze względu na wyższe koszty surowców, skomplikowany proces otrzymywania), cechuje się ograniczoną odpornością na wysokie temperatury i jest bardziej kruchy niż ten otrzymywany tradycyjnie. Co więcej, PLA niezależnie od tego czy jest pochodzenia naturalnego czy jest tworzywem ropopochodnym - wymaga specyficznych warunków do degradacji (wysokiej temperatury, wilgotności), które nie są łatwo osiągalne w naturalnym środowisku. Poważnym problemem dotyczącym zarówno niedegradowalnych jak i degradowalnych bioplastików w kontekście recyklingu jest mieszanie ich z tradycyjnymi tworzywami sztucznymi. Bioplastiki wymagają odmiennych systemów i metod przetwarzania, a niejasna notacja na etykiecie np. biodegradowalne nie określa w jakich warunkach następuje rozkład tworzywa.

Naprzeciw tym trudnościami wychodzą chemicy i inżynierowie materiałowi starając się zminimalizować problem utylizacji lub możliwości ponownego użycia bioplastiku. Rozwiązania materiałowe mają szansę na wdrożenie jeśli są proste w realizacji, skuteczne i nie ingerują w sposób wymagający zakupu nowej linii technologicznej. W przypadku przywołanego PLA najczęściej stosuje się chemiczne modyfikatory łańcucha tj. plastyfikatory, monomery czy inne polimery (tworząc blendy). Wszystkie te zabiegi mają prowadzić do interakcje pomiędzy modyfikatorem a łańcuchem PLA na poziomie molekularnym, wpływając nieznacznie na proces przetwórczy ale znacząco zmieniając właściwości użytkowe tworzywa. Druga grupa modyfikacji odnosi się do wprowadzenia do polimerowej matrycy wypełniaczy dyspersyjnych lub włóknistych – to rozwiązanie ingeruje znacząco w proces przetwórczy, czyniąc go kosztowym i mało powtarzalnym. Alternatywnym rozwiązaniem podawanym w literaturze są nanomateriały (nanoglinki, nanorurki węglowe) – których ilość w matrycy polimeru nie przekracza 5% wag., niewielka ilość wypełniacza nie niweluje problemów z homogennością tworzywa i niejednorodności właściwości materiałowych. Sposób modyfikacji biopolimeru zależy w dużej mierze od wybranej metody przetwórstwa tworzywa. Pod tym względem najtrudniejszą formą ale jednocześnie najbardziej użyteczną – bo dającą wiele możliwości zastosowania finalnego produktu – są włókna. Bazowa postać produktu stanowi podstawę dla branży tekstylnej (odzież, filtry), opakowaniowej (siatki, oddychające opakowania), ogrodnictwa (agrowłókniny), wyrobów jednorazowych (chusteczki, ręczniki, wkładki higieniczne, pieluchy) czy materiałów konstrukcyjnych (gdzie włókna pełnią funkcję fazy wzmacniającej).

Wszystkie przytoczone tutaj argumenty wskazujące na szereg istniejących rozwiązań literaturowych i praktycznych co do bioplastiku – materiału zrównoważonego – wydają się tylko przybliżać nas do rozwiązania w pełni zadowalającego. Możliwości świadomego wykorzystania modyfikatora w modelowaniu przez niego właściwości użytkowych, w tym szybkości procesu degradacji sprawia, że waga podjętego tematu – staje się kluczowa dla dzisiejszego człowieka odnajdującego się zarówno po stronie producenta jak i konsumenta bioplastików, a nade wszystko człowieka świadomego swego wpływu na środowisko.

**W kontekście obecnego stanu wiedzy nt. możliwości modyfikacji PLA pochodzenia naturalnego związkami niskocząsteczkowymi gwarantującymi kontrolowany**



(przyspieszony) czas degradacji na drodze hydrolizy, lub przy współdziałaniu enzymów przy jednoczesnym zachowaniu parametrów fizyko mechanicznych włókna, uważam za ciekawy, potrzebny, istotny z punktu widzenia zarówno inżynierii materiałowej, technologii chemicznej jak i włókiennictwa. Oryginalność prezentowanego w pracy rozwiązania to przede wszystkim zastosowanie modyfikacji małowcząsteczkowymi związkami estrowymi matrycy polimerowej (PLA) i wykorzystanie prefabrykatu w postaci regranulatu do procesu formowania włókien.

O wadze podjętego tematu pisze zresztą sama Doktorantka posługując się danymi statystycznymi co do produkcji biotworzyw, aktualną strategią UE mającą na celu maksymalizację obiegu zamkniętego produktów i wpisującego się w ten trend – recyklingu bioplastików. Część teoretyczna pracy stanowi dobre wprowadzenie do tematu. Autorka płynnie i z dużą biegłością pokazuje te cechy materiału (np. krystaliczność), które w trakcie procesu przetwórczego mogą ulegać zmianie ale także mogą zmieniać się pod wpływem modyfikatora. Jest to przykład tym trafniejszy, że procesy degradacji tworzywa sztucznego (np. PLA) to w rzeczywistości procesy zmian strukturalnych wywołane hydrolizą lub/i działaniem czynników biologicznych, termicznych czy fizykochemicznych, które przekładają się na zmiany właściwości użytkowych finalnego produktu (włókna). Świadomość obciążeń metody formowania włókien (historia termiczna, spadek właściwości mechanicznych), Doktorantka balansuje z jej zaletami, które w kontekście możliwości recyklingu/trwałości i biobezpieczeństwa są nadal atrakcyjne dla gospodarki o obiegu zamkniętym.

Jedynym mankamentem tej części opracowania są błędy językowe (np. urwane zdania, nieprawidłowa odmiana wyrazów czy niegramatyczna forma zdań) i edytorskie (np. połączone słowa). Jednak przy tak obszernym opracowaniu (47 stron) statystyka błędów mieści się na poziomie dopuszczalnym. W tej części pracy prosiłabym o odniesienie się do stwierdzenia jakie padło na str. 18, na której Autorka pisze: *... po procesie przetwórczym, gdy wytwarzana jest faza krystaliczna definiujemy ją jako formę semikrystaliczną. W 100% ukształtowana faza krystaliczna jest rzadkim zjawiskiem.* Proszę podać warunki/rodzaj polimeru, który po procesie przetwórczym charakteryzuje się 100% krystalicznością. Nie do końca rozumiem czy należy uznać to za artefakt czy świadome zdanie.

Wymienione uwagi mają charakter porządkujący i z racji roli Recenzenta zmuszona jestem je wymienić, zaznaczając że nie wpływają one w żaden sposób na jakość merytoryczną opracowanego przeglądu literaturowego, który uważam za potrzebny, rzeczowy i w pełni puentujący konieczność podjętej tematyki pracy.

## **2. Poprawność celów i hipotez badawczych oraz poziomu ich weryfikacji**

W związku ze zdefiniowanym problemem badawczym rozprawy w kolejnym etapie opracowania Doktorantka przedstawiła cele (hipotezy badawcze) i zakres pracy. Głównym wyzwaniem podjętym w pracy było: *opracowanie włókien z biodegradowalnego polilaktydu o przyspieszonym czasie degradacji hydrolitycznej/biodegradacji, przy zachowaniu na podobnym poziomie parametrów fizyko-mechanicznych.* Realizacja zadania w pierwszym etapie polegała na modyfikacji biopolimeru małowcząsteczkowymi związkami estrowymi i biodegradowalnym kopoliolesterem alifatyczno-aromatycznym w celu uzyskania jednorodnego bioregranulatu o zoptymalizowanej ilości modyfikatora. Doktorantka przebadła w sumie 6 kompozycji PLA-związek niskocząsteczkowy analizując dla każdego z modyfikatorów



wybrany zestaw stężeń (5-14%wag). Finalne materiały miały postać bioregranulatów, z których następnie formowano włókna ciągłe. Obydwie otrzymane w trakcie pracy formy materiałów; bioregranulaty i włókna stanowiły materiał badawczy. Istotą zadania był właściwy wybór metod pozwalający z grupy bioregranulatów wybrać kompozycje rokujące pod kątem właściwości przetwórczych jak i atrakcyjnych termicznie ze względu na stopową metodę formowania włókien. Z kolei modyfikowane włókna PLA (4 kompozycje) charakteryzowano pod kątem strukturalnym, termicznym, fizyko-mechaniczne i biologicznych (degradacja hydrolityczna i enzymatyczna w warunkach *in vitro*). Dobrym pomysłem – ułatwiającym śledzenie realizacji założeń jest punktowy zakres pracy. Jeszcze lepszym – byłby schemat blokowy. Warta podkreślenia jest ilość modyfikacji, skrupulatność w wykonaniu analiz, wykorzystanie zarówno komercyjnych związków niskocząsteczkowych jak i modyfikatorów syntetyzowanych laboratoryjnie (w oparciu o dane opracowane przez zespół Łukasiewicz - ŁIT). Przemyślany zestaw badań dopasowany do weryfikacji poprawność założeń jest również godny podkreślenia. Uwagę zwraca również szeroki wachlarz metod badawczych wykorzystanych w pracy. Od sztandarowych narzędzi inżynierii materiałowej (DSC, FTIR-ATR, SEM, WAXD, badania mechaniczne) po metody chemiczne (GPC/SEC, miareczkowanie kulometryczne) i biologiczne (degradacja hydrolityczna i biodegradacja enzymatyczna w warunkach *in vitro*) i typowo przetwórcze (np. MFR). Mnogość zaproponowanych i przygotowanych rozwiązań kompozycji materiałowych, szczegółowo przebadanych - według przyjętego harmonogramu, z wykorzystaniem adekwatnych metod – świadczy o dużej sprawności laboratoryjnej i przemyślanym podejściu naukowym pani mgr Karoliny Gzyry-Jagięło.

### **3. Poprawność prezentacji wyników badań i wnioski**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy aż 227 stron i składa się z 3 rozdziałów i ma klasyczny układ; wstępu, koncepcji badawczej i części eksperymentalnej. Zasadniczo prace eksperymentalną można podzielić – tak jak sugeruje Autorka na dwie części: te dotyczącą bioregranulatów i tę dotyczącą modyfikowanych włókien z PLA. Pewną niekonsekwencją jest wydzielenie degradacji włókien jako osobnej części pracy. Być może miało to na celu wyeksponowanie potencjalnego zastosowania, choć w moim odczuciu stanowi klamrę zamykającą cykl życia włókna i potencjalnego materiału powstającego na jego bazie. Jakkolwiek potwierdza główne założenie pracy – wybrane dodatki niskocząsteczkowe umożliwiają otrzymanie włókien a ich skład różnicuje szybkość degradacji tworzywa. Trafną inicjatywą w tak obszernym opracowaniu są wnioski cząstkowe puentujące etap badań, pokazujące postęp pracy i weryfikujące wybór lub odrzucenie niektórych rozwiązań. Takie podejście pokazuje spójność pomiędzy założeniami a realizacją tematu. Praca jest bardzo dobrze przemyślana, dobrze napisana i jest opracowaniem - które wnosi nowe spojrzenie na włókna PLA modyfikowane niskocząsteczkowymi estrami. Niemniej w trakcie czytania nasuwa się kilka zagadnień, które wymagają uzupełnienia lub wytłumaczenia.

1. Proszę o wyjaśnienie sposobu wyznaczania błędów w wartości temperatury zeszklenia dla bioregranulatów i włókien (rys. 39) oraz stopnia krystaliczności dla włókien (rys. 40). Nie znalazłam informacji w metodyce pomiarowej o liczbie powtórzeń badania



DSC. Dodatkowo stopień krystaliczności oznaczany w trakcie trwania procesu degradacji (rys. 92) pozbawiony jest błędów. Proszę o uzupełnienie i komentarz.

2. Proszę o wyjaśnienie pochodzenia i obecności we włóknie polimerowym fazy mezomorficznej (zdefiniowanej na podstawie szczegółowej analizy strukturalnej metodą WAXD). Czy jest jakaś zależność pomiędzy wielkością krystalitów a ilością fazy mezomorficznej? – proszę o komentarz. Co to jest włókno zorientowane, a czym jest włókno bazowe (str 125).
3. Wykorzystanie w badaniach trwałości roztworu immersyjnego wieloelektrolitowego (płyn Ringera) argumentowano potencjalnie medycznym zastosowaniem opracowanych włókien. Tu jednak rodzi się pytanie czy obecność jonów (sodu, potasu, wapnia i chloru) w połączeniu z pH (płyn Ringera pH 5-7.4) nie wpływa aktywnie na proces degradacji - szczególnie tam, gdzie przy powierzchni zlokalizowany jest związek niskocząsteczkowy. Dlaczego do badań nie wykorzystano wody dejonizowanej, która w przypadku hydrolizy jest właściwym medium. Biorąc pod uwagę fakt, że opracowany został nowy materiał PLA-związek niskocząsteczkowy i tak zanim pomyślimy o jego potencjale medycznym - należy wykonać szereg badań biologicznych w tym warunkujące dalsze kroki – badania biogodności (żywołności, cytotoxyczności). Proszę o komentarz i uzasadnienie podjętej decyzji.
4. Degradacja tworzywa niezależnie od jego formy i sposobu otrzymywania ingeruje w mikrostrukturę materiału, szczególnie jeśli mamy do czynienia z obecnością innego składnika w matrycy (no związku niskocząsteczkowego). Czy taką zmianę w przypadku degradacji hydrolitycznej zaobserwowano na powierzchni, jak zmieniała się morfologia włókna i czy takie obserwacje były prowadzone. Jeśli nie, proszę odnieść się do danych literaturowych dotyczących zmian morfologii włókien PLA poddanych hydrolizie. Z jakim rodzajem degradacji (powierzchniowa/objętościowa) mamy miejsce we włóknie referencyjnym (czysty PLA) a z jakim w przypadku włókien PLA modyfikowanych. Jaki wpływ ma rodzaj degradacji na morfologię włókna elementarnego. Szczególnie, że różni się ono znacząco krystalicznością (w zależności od rodzaju modyfikatora).
5. Co Autorka pracy rozumie przez aktywność biologiczną  $10^6$  CFU – czy chodzi o liczebność bakterii w podłożu, jak monitorowano ilość bakterii w trakcie prowadzenia biodegradacji. Sugestia, że zmiana pH istotnie wpłynęła na żywołność bakterii, może być prawdziwa, ale nie mając dowodu wprost (potwierdzony spadek liczebności bakterii) można przypuszczać, że tak długi czas eksperymentu doprowadził do ich obumierania i autodegeneracji (zwykle hodowle mikrobiologiczne prowadzone są w krótszych interwałach czasowych: 24-72 h, pasażowanie bakterii też wykonuje się skończoną liczbę powtórzeń by nie doprowadzić szczepu do niebezpiecznych zmian). Proszę o komentarz.
6. Praca jest przygotowana bardzo starannie pod kątem edycyjnym i graficznym. Pojawiające się literówki, niegramatyczne zdania (np. str 35; ...*wydajność hydrolizy PLA jest bardzo powolna w neutralnym pH oraz umiarkowanie kwaśnych i zasadowych roztworach*), skróty myślowe (str 20 ...*hydrofobowy charakter który może wywoływać stan zapalny*), kolokwializmy (np. str 24; ...*pik zimnej krystalizacji*) a nawet błąd ortograficzny (str 42. wewnątrzłańcuchowa) – w tak obszernym opracowaniu, są dopuszczalne, a czasami wręcz potrzebne by utrzymać uwagę Recenzenta.



#### 4. Umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz dorobek naukowy

Oceniając dorobek p. mgr Karoliny Gzyry-Jagięło wypracowany w trakcie realizacji studiów doktoranckich na Politechnice Łódzkiej, można odnieść wrażenie, czas studiów był co najmniej dwukrotnie dłuższy niż przewiduje ustawa. Dorobek publikacyjny stanowi 21 publikacji (z czego aż 15 jest odnotowanych w bazie Scopus), z czego w 6 publikacjach i jednym rozdziale książki - p. Doktorantka jest pierwszym autorem. Podejmowana tematyka badawcza jest aktualna i wartościowa o czym świadczą wartości wskaźników bibliometrycznych (liczba cytowani wynosi 35 na dzień 11.09.2024). Opublikowane prace posiadają współczynnik oddziaływania (IF) w zakresie 1.12 - 4.7. Osiągnięciem naukowym jest również współautorstwo dwóch patentów i jednego zgłoszenia patentowego. Warto odnotować, że Doktorantka osiągnięcia te zdobyła pracując lub współpracując w zespole badawczym co jest wartością samą w sobie - często warunkująca dalszy rozwój kariery naukowej młodego pracownika. Aktywność Doktorantki widoczna jest również w obszarze samokształcenia – podczas realizacji pracy doktorskiej brała udział aż w 18 szkoleniach, pogłębiając wiedzę z zakresu technik badawczych, zarządzania projektami czy administrowania panelem redakcyjnym czasopisma. Odbyła również dwa staże krótkoterminowe w ramach programu PROM – w Finlandii i w Czechach.

Jak widać z powyższego podsumowania mgr Karolina Gzyra-Jagięło to aktywny członek zespołu badawczego, umiejętnie współpracujący zarówno w zakresie badań naukowych i ich przygotowania do publikacji jak i członek zespołu badawczo-rozwojowego, którego celem jest wprowadzanie nowych rozwiązań włókienniczych w zakresie szeroko pojętej ochrony zdrowia i higieny.

#### 5. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Gzyry-Jagięło stanowi oryginalną pracę naukowo-badawczą wpisującą się w nurt badań służących opracowaniu nowych bezpiecznych a jednocześnie funkcjonalnych materiałów włóknistych o kontrolowanym czasie degradacji. Doktorantka poprawnie zdefiniowała problem badawczy, a do jego rozwiązania wykorzystwała całe spektrum metod badawczych wykazując się przy tym dojrzałością w planowaniu eksperymentów i sprawnością w analizowaniu uzyskanych wyników. Oryginalne rozwiązanie materiałowe w połączeniu z wyjaśnieniem natury zmian zachodzących podczas formowania włókien modyfikowanych związkami estrowymi świadczą o skutecznym i logicznym podejściu w realizacji eksperymentu badawczego. Na podkreślenie zasługuje wielowątkowy charakter pracy badawczej zrealizowanej przez Doktorantkę, jak również jej aktywność naukowo-badawcza potwierdzona bogatym dorobkiem naukowym.

**Tym samym stwierdzam, że przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani mgr Karoliny Gzyry-Jagięło jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia ona kryteria stawiane kandydatom w ustawie z dn. 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie rozprawy Pani mgr Karoliny Gzyry-Jagięło do publicznej obrony. Ze względu na udokumentowane osiągnięcia naukowe w tym patenty, publikacje i prezentacje konferencyjne oraz istotny wkład w dziedzinę inżynierii materiałowej zaprezentowana w recenzowanym dezyderacie wnioskuję o jej wyróżnienie.**

*Stodoła Jan 7.09.2024*