

Dr hab. Ewa Witek
Wydział Chemii UJ
e-mail witek@chemia.uj.edu.pl
tel.: 12 6862424

Kraków, 5.10.2017



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej**

**pt.: *Sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na) jako
materiał do zastosowania w technologii mas formierskich***

Wydział Chemii

Recenzowana praca mgr inż. Karoliny J. Kaczmarskiej została wykonana na Wydziale Odlewnictwa w Katedrze Inżynierii Procesów Odlewniczych Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica pod kierunkiem dr hab. Beaty Grabowskiej i lokuje się w tematyce badań realizowanych w grupie badawczej Promotorki obejmujących badania podstawowe i aplikacyjne hydrofilowych polimerów jako proekologicznych spoiw w technologii mas formierskich. Badania w tym obszarze wpisują się w nurt poszukiwań stanowiących główne wyzwania współczesnej chemii polimerów zmierzające do opracowania, biodegradowalnych materiałów polimerowych do zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Postęp technologiczny obserwowany w ostatnich dekadach w dużej mierze osiągniany był dzięki stosowaniu w nowych technologiach syntetycznych polimerów jako materiałów pomocniczych. Technologie wspierane polimerami pojawiły się także w odlewnictwie, gdzie do sporządzania mas formierskich zastosowano syntetyczne żywice. Ugruntowaną pozycję w technologii mas formierskich mają żywice fenolowo-formaldehydowe i mocznikowo-furfurylowe. W literaturze szeroko dyskutowane są problemy związane ze szkodliwością stosowania syntetycznych żywic w technologiach odlewniczych i prowadzone są badania zmierzające do ograniczenia emisji toksycznych gazów podczas formowania, zalewania, chłodzenia i wybijania odlewów z form wiązanych syntetycznymi żywicami. Zastąpienie syntetycznych żywic polimerami naturalnymi w technologii mas formierskich jest niewątpliwie nowatorskim podejściem do tego problemu. Pani Karolina J. Kaczmarska podjęła niełatwe wyzwanie polegające na rozpoznaniu mechanizmu wiązania ziaren osnowy piaskowej przez skrobię ziemniaczaną i jej modyfikaty oraz opracowaniu w oparciu o uzyskane wyniki nowych mas formierskich utwardzanych termicznie .

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

Tekst pracy doktorskiej Pani Karoliny J. Kaczmarskiej zawarty jest na 141 stronach, a całość podzielona została na dwie główne części nazwane przez Autorkę „Część teoretyczna” i „Część doświadczalna”. Taki układ pracy jest klasyczny dla prac doktorskich. Przed „Częścią teoretyczną” Doktorantka zamieściła bardzo pomocny wykaz skrótów i symboli, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz krótkie wprowadzenie w tematykę badawczą, w którym sól sodową karboksymetyloskrobi (CMA-Na) ukazała jako obiecujące spoiwo do stosowania w technologii mas formierskich i zasygnalizowała konieczność rozpoznania nie opisanego w literaturze mechanizmu termicznego utwardzania mas formierskich w układzie spoiwo skrobiowe-osnowa piaskowa. Ten temat Autorka rozwinęła w „Części teoretycznej” w rozdziale zatytułowanym „Występowanie i znaczenie skrobi” (rozdział 1.) stanowiącym 1/3 całości pracy. Jest to bogate w treści studium literatury światowej w temacie wiodącym pracy. Następnie w osobnym rozdziale zatytułowanym „Cel i tezy” (rozdział 2.) Pani Karolina J. Kaczmarska sformułowała cel i określiła zakres badań oraz w oparciu o stan wiedzy zaprezentowany w przeglądzie literaturowym sformułowała w 3 punktach tezy rozprawy. W „Części doświadczalnej” w rozdziale „Materiały i metodyka badawcza” (rozdział 3) zamieściła informacje o materiałach skrobiowych badanych w ramach pracy, opis metod stosowanych w badaniach strukturalnych, termicznych i technologicznych. Rozdział zatytułowany „Wyniki i dyskusja” (rozdział 4) podzielony tematycznie na 5 podrozdziałów, zgodnie z tytułem zawiera wyniki badań podstawowych, których nadrzędnym celem było rozpoznanie mechanizmu wiązania ziaren piasku kwarcowego przez materiały skrobiowe w procesie termicznego utwardzania oraz badania technologiczne sporządzonych mas formierskich. Po każdym z podrozdziałów Doktorantka przeprowadziła dyskusję wyników. Po „Części doświadczalnej” zamieściła rozdział zatytułowany „Podsumowanie”, w którym zawarte są wnioski końcowe. Dysertację dokorską kończy spis ilustracji, tabel i cytowanej literatury.

Oceny pracy dokonałam odnosząc się do wymienionych wyżej jej części.

Przegląd literatury zamieszczony w rozdziale 1, zgodnie z tytułem („Występowanie i znaczenie skrobi”) jest studium literaturowym omawiającym właściwości fizykochemiczne i wynikające z nich obszary zastosowań tego biopolimeru. W oparciu o trafnie dobrane prace z zakresu chemii polimerów, chemii żywności, farmacji i inżynierii materiałowej w sposób przekonujący wykazała, że skrobia jako materiał posiada duży potencjał aplikacyjny. Zaczęła od wnikliwego opisu budowy chemicznej amylozy i amylopektyny tj. obu polisacharydów występujących w skrobi natywnej, po czym przeszła do omówienia poglądów prezentowanych w literaturze przedmiotu na temat budowy nadcząsteczkowej charakteryzującej globule skrobi naturalnej. Omówiła właściwości fizykochemiczne determinowane złożoną strukturą polimeru, mechanizm tworzenia wodnego roztworu koloidalnego, właściwości reologiczne koloidów skrobiowych i zjawisko retrogradacji w żelach skrobiowych. W przeglądzie literaturowym opisała także metody chemicznej modyfikacji skrobi, ważne z punktu widzenia badań prezentowanych

w części eksperymentalnej. W sposób wyczerpujący opisała metody otrzymywania karboksymetyloskrobi (KMS), materiału stosowanego w pracach eksperymentalnych. Hasłowo omówiła właściwości fizykochemiczne karboksymetyloskrobi w funkcji stopnia podstawienia, po czym przeszła do omówienia kierunków zastosowania skrobi natywnej i jej modyfikatów w różnych obszarach praktyki. Najwięcej miejsca poświęciła doniesieniom literaturowym na temat zastosowania skrobi natywnej i modyfikowanej w technologiach odlewniczych, co jest w pełni uzasadnione z uwagi na realizowaną tematykę badawczą. Na tle bardzo licznych prac traktujących o stosowaniu żywic syntetycznych w praktyce odlewniczej, skrobia i jej pochodne pojawiają się w nielicznych pracach pochodzących z ostatnich dwóch dekad, które Autorka wyczerpująco omówiła. Przegląd literaturowy kończy zwięzłe omówienie metod badawczych stosowanych do fizykochemicznej charakterystyki skrobi i jej pochodnych. W tabeli 1.4. na str. 44 pracy, znajduje się zestawienie metod badawczych stosowanych w celach charakterystyki związków wielocząsteczkowych wraz z rodzajem informacji, jakie z ich pomocą można uzyskać i odnośnikami literaturowymi. Ten fakt świadczy o metodycznym podejściu Doktorantki do planowania badań opisanych w części eksperymentalnej.

Szkoda, że omawiając właściwości fizykochemiczne soli sodowej karboksymetyloskrobi o różnym stopniu podstawienia nie zaznaczyła, że są to polielektrolity o zróżnicowanej gęstości ładunku wzdłuż łańcucha polimerowego, co w sposób oczywisty determinuje ich podstawowe właściwości fizykochemiczne, w tym zdolność do tworzenia wiązań wodorowych, rozpuszczalność w wodzie, lepkość wodnych roztworów, właściwości adhezyjne i błonotwórcze.

Pomimo faktu, że treści prezentowane w przeglądzie literaturowym są mi dobrze znane, przeczytałam ten rozdział z dużym zainteresowaniem pełną uznania dla pani Karoliny Kaczmarskiej za umiejętność uporządkowania wiedzy o skrobi i jej modyfikatach zawartej w licznych pracach oryginalnych cytowanych w tej części pracy.

Cel pracy Doktorantka sformułowała jasno i wyczerpująco umieszczając go na końcu jednostronicowego tekstu podsumowującego przegląd literaturowy, co w pełni uzasadnia podjęcie badań prezentowanych w części eksperymentalnej. Badania prowadzące do realizacji zamierzonego celu mają wykazać, że ilość grup karboksylowych w soli sodowej karboksymetyloskrobi (CMS-Na) definiowana jako stopień podstawienia (DS), jest istotnym parametrem decydującym o możliwości stosowania tego polimeru w technologii mas formierskich także jako jednoskładnikowego spoiwa termoutwardzalnego, a użycie promieniowania mikrofalowego jest efektywniejsze niż klasyczne metody ogrzewania.

Materiały i metodyka badawcza jest pierwszym rozdziałem w „Części eksperymentalnej” pracy i mieści się na 18 stronach. W tym rozdziale Doktorantka zaprezentowała 5 materiałów skrobiowych, które stanowiły główne obiekty prowadzonych badań (i) niskopodstawioną sól sodową karboksymetyloskrobi (CMS-Na_L, SP=0,20), (ii) średniopodstawioną sól sodową karboksymetylo-

skrobi (CMS-Na_M, SP=0,54), (iii) wysokopodstawioną sól sodową karboksymetyloskrobi (CMS-Na_H, SP=0,87), (iv) skrobię natywną (SN) i (v) sól sodową karboksymetyloskrobi dostępną komercyjnie (Polvitex®Z). Trzy pierwsze materiały skrobiowe pochodzą z laboratorium Instytutu Polimerów w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, gdzie oznaczono także stopień podstawienia (SP). Podała z jakich materiałów korzystała przy sporządzaniu mas formierskich i wymieniła odczynniki używane w analizach chemicznych. W kolejnych podrozdziałach zamieściła opisy przygotowania próbek do badań fizykochemicznych i technologicznych oraz opisy procedur sporządzania i utwardzania mas formierskich, po czym przeszła do opisu metod charakterystyki badanych materiałów: spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektroskopia Ramana z transformacją Fouriera, elektronowa mikroskopia skaningowa, dyfrakcja promieni X, pomiar lepkości dynamicznej, oznaczanie kąta zwilżania metodą osadzania kropli, termogravimetria, różnicowa kalorymetria skaningowa, pirolityczna chromatografia gazowa ze spektrometrią mas, chromatografia gazowa i metody badania wybranych właściwości mas formierskich. Szczegółowość opisu przeprowadzania badań fizykochemicznych, przygotowywania próbek do tych badań oraz sporządzania mas formierskich jest godna odnotowania. Zaprezentowane opisy pozwalają odtworzyć identyczny eksperyment i porównać uzyskane wyniki z danymi zamieszczonymi w pracy.

Wyniki i Dyskusja stanowią najobszerniejszy rozdział recenzowanej pracy zamieszczony na 52 stronach, w którym Doktorantka w oparciu o ciąg logicznie zaplanowanych badań zmierza do realizacji postawionego celu.

Na wstępie badane materiały skrobiowe stosowane do sporządzania mas formierskich poddała dogłębnej charakterystyce fizykochemicznej przy użyciu poprawnie dobranych technik pomiarowych. W oparciu o obrazy z elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), widma FTIR i FT-Raman oraz dyfraktogramy XRD dokonała oceny porównawczej skrobi natywnej i jej modyfikatów tj. badanych soli sodowych karboksymetyloskrobi pod kątem wpływu procesu modyfikacji na rozmiary, kształt i morfologię granul, mikrostrukturę polimerowych łańcuchów, stopień krystaliczności. Wykazała, że w badanych materiałach deformacja granul skrobi i porowatość powierzchni jest tym większa im wyższy stopień podstawienia, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Wykazała także, że w karboksymetyloskrobi udział wiązań wodorowych rośnie ze wzrostem stopnia podstawienia. Bardzo wnikliwie przeprowadzona analiza widm FTIR i FT-Raman dla wszystkich badanych materiałów skrobiowych zasługuje na uznanie i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Doktorantki do posługiwania się tymi metodami w badaniu materiałów polimerowych. Charakterystykę fizykochemiczną dopełniła badaniami rentgenograficznymi. Dyfraktogramy pokazane na rys. 4.7 jasno wskazują na obniżenie stopnia krystaliczności wraz ze stopniem podstawienia w badanych materiałach skrobiowych. Karboksymetyloskrobia o stopniu podstawienia 0,87 jest materiałem amorficznym. Doktorantka odniosła się także do rozbieżności w wynikach badań własnych skrobi natywnej metodą XRD i danymi literaturowymi, słusznie wskazując, że różnice te wynikają z faktu, że

badane przez nią i opisane w literaturze materiały pochodzą z różnych źródeł. Dokonała oceny stopnia krystaliczności wszystkich materiałów skrobiowych metodą Segala. Poprawnie wskazała na przyczyny utraty krystaliczności wywołane modyfikacją chemiczną w środowisku silnie alkalicznym, co powoduje zrywanie wiązań wodorowych stabilizujących obszary krystaliczne w skrobi. Wnioski podsumowujące tę część badań są poprawnie sformułowane i w pełni uzasadnione wynikami badań. *Jednakże nie jest możliwe, co sugeruje Autorka w tytule podrozdziału 4.1.1. i w tekście tego podrozdziału, aby w oparciu o obrazy z elektronowego mikroskopu skaningowego określić mikrostrukturę skrobi i jej modyfikatów. Ta metoda służy do oceny morfologii powierzchni badanych materiałów. Inna uwaga dotyczy sposobu prezentowania w pracy obrazów z elektronowego mikroskopu skaningowego. Otóż na rysunkach 4.1÷4.5 skalowanie nie jest widoczne, co utrudnia wizualną ocenę prezentowanych wyników.*

Badania właściwości wodnych roztworów materiałów skrobiowych oparła na pomiarach reologicznych i pomiarach kąta zwilżania szkła kwarcowego. Ich celem była ocena możliwości zastosowania badanych materiałów w formie roztworów wodnych w technologii mas formierskich i ocenie właściwości adhezyjnych skrobi natywnej i jej modyfikatów.

Kolejne badania prezentowane w pracy dotyczyły fizykochemicznej charakterystyki filmów polimerowych, które powstawały z roztworów wodnych badanych materiałów skrobiowych w wyniku odparowania wody. Doktorantka stosowała ogrzewanie konwencjonalne i mikrofalowe, a charakterystyki dokonała w oparciu o badania spektroskopowe (FTIR i FT-Raman) oraz obrazy z elektronowego mikroskopu skaningowego. Wykazała, że w badanych filmach tworzą się sieciujące wiązania wodorowe, a ich tworzenie na skutek ogrzewania mikrofalowego jest efektywniejsze. Obrazy

z elektronowego mikroskopu skaningowego wykazały różnice w morfologii powierzchni polimerowych filmów powstających z wodnych roztworów karboksymetyloskrobi o różnym stopniu podstawienia. *W dyskusji wyników zauważyłam błędy, które trudno zakwalifikować jako potknięcia językowe. Po pierwsze Autorka nie napisała, że badaniom poddała filmy polimerowe, ale roztwory koloidalne po ogrzewaniu konwencjonalnym i mikrofalowym, co sugerują także podpisy pod rysunkami 4.11÷4.14. Jednocześnie w dyskusji wyników wyraźnie stwierdziła, że w wyniku ogrzewania roztworów koloidalnych odparowuje z nich woda rozpuszczalnikowa. Jak w takim razie w elektronowym mikroskopie skaningowym wyglądają badane roztwory koloidalne nie poddane ogrzewaniu? Zauważyłam także, że Doktorantka stosuje zamiennie określenie „roztwór koloidalny” i „dyspersja wodna”, co należy uznać za błąd.*

Wyniki omówionych wyżej badań posłużyły do interpretowania wyników z badań fizykochemicznych mas formierskich sporządzonych z osnowy kwarcowej i materiałów skrobiowych testowanych jako spoiwa mas formierskich. Fizykochemiczne badania modelowych mas formierskich na bazie materiałów skrobiowych poprawnie zinterpretowane przez Doktorantkę dały podstawę

do zaproponowania mechanizmu wiązania osnowy kwarcowej przez badane materiały skrobiowe w wyniku tworzenia wiązań wodorowych między łańcuchami karboksymetyloskrobi, a powierzchnią krzemionki z udziałem grup hydroksylowych i karboksylowych CMS-Na jako spoiwa i grupami silanolowymi krzemionki. Wnioskowanie prowadzące do zaproponowania takiego mechanizmu zostało przez Doktorantkę poprawnie przeprowadzone i nie budzi zastrzeżeń natury formalnej. Moje uznanie budzi także dyskusja prowadząca do wyjaśnienia przyczyn, dla których efektywniejszą metodą termicznego utwardzania mas formierskich jest ogrzewanie mikrofalowe, co można odnieść nie tylko do mas formierskich wiązanych CMS-Na, ale także wszystkich innych utwardzanych termicznie.

Ostatni cykl wyników i ich dyskusja dotyczy badań technologicznych przygotowanych przez Doktorantkę modelowych mas formierskich z udziałem CMS-Na i osnowy kwarcowej. Badaniom poddała zarówno masy formierskie, w których spoiwem była CMS-Na z bentonitem i takie, w których CMS-Na o wysokim stopniu podstawienia została zastosowana jako samodzielne spoiwo. Dyskusja zaprezentowanych wyników jednoznacznie wskazuje, że postawione wnioski są w pełni uzasadnione, a zaproponowane przez Doktorantkę modelowe masy formierskie spełniają parametry wytrzymałościowe i ekologiczne.

Opinia końcowa o pracy.

Pracę doktorską pani Karoliny J. Kaczmarskiej należy zaliczyć do prac interdyscyplinarnych na styku chemii, inżynierii materiałowej i odlewnictwa. Ponieważ badania w obszarze chemii polimerów mieszczą się w obrębie moich zainteresowań naukowych, ta część badań prezentowanych w pracy została w recenzji dokładnie omówiona, co nie oznacza, że nie przeczytałam dokładnie tej części pracy, która dotyczy badań technologicznych.

Praca napisana jest poprawnym językiem naukowym z zachowaniem płynności narracji, co sprawia, że czyta się ją łatwo, a nieliczne błędy edytorskie nie zasługują na wymienianie ich w recenzji. Staranna szata graficzna jest także dużym walorem recenzowanej pracy. Na podkreślenie zasługuje rozpiętość poprawnie dobranych technik eksperymentalnych stosowanych w badaniach. Duża liczba przeprowadzonych przez Doktorantkę eksperymentów jest niewątpliwym walorem recenzowanej pracy. Dyskusję wyników oceniam jako merytorycznie poprawną, co świadczy o naukowej dojrzałości Doktorantki i swobodnym poruszaniu się zarówno w obszarze chemii, jak i technologii mas formierskich. Badania z zakresu fizykochemicznej charakterystyki materiałów skrobiowych są na poziomie prac doktorskich realizowanych na wydziałach chemicznych. Zaprezentowane w pracy wyniki wnoszą znaczący wkład w poznanie możliwości aplikacyjnych karboksymetyloskrobi i mogą stanowić inspirację do podjęcia badań zmierzających do stosowania tego biodegradowalnego polimeru w innych obszarach praktyki przemysłowej. Nieliczne uwagi zamieszczone w tej recenzji nie wążą na wartości naukowej pracy. Systematyczne badania

przeprowadzone przez Doktorantkę stwarzają podstawę do podjęcia starań w kierunku komercjalizacji uzyskanych wyników.

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej pt.: *Sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na) jako materiał do zastosowania w technologii mas formierskich* spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U z 2016 r. poz.882 ze zm. w Dz.U. z 2016 poz. 1311) i wnoszę o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny recenzowanej pracy wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej.



dr hab. Ewa Witek