

Poznań, 19.12.2024 r.

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP

**Politechnika Poznańska**

Wydział Inżynierii Mechanicznej

Instytut Technologii Materiałów

Zakład Tworzyw Sztucznych

ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. **Małgorzaty Zalewskiej**

pt.: „*Analiza zmian struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien PLA w wyniku procesu degradacji hydrolitycznej*”

### 1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą formalną przygotowania niniejszej recenzji rozprawy doktorskiej, realizowanej na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej w dyscyplinie inżynieria materiałowa, jest decyzja o powołaniu na recenzenta przez Radę Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej z dnia 18.10.2024 r. na podstawie uchwały Nr 1/2/2024-2028 i zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa PŁ, Pana prof. dr hab. inż. Łukasza Kaczmarka.

### 2. Tematyka i celowość rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej dotyczy badań nad procesami degradacyjnymi włókien wytworzonych z polimeru biodegradowalnego (polilaktydu, PLA). Szczególną uwagę poświęcono ocenie wpływu zawartości poszczególnych diastereoizomerów laktydu (zmiennej zawartości D-laktydu (D(-)LA)), strukturze włókien wynikającej ze zmiennych warunków procesu technologicznego w trakcie ich kształtowania oraz odczynu pH mediów inkubacyjnych zastosowanych do realizacji procesu degradacji hydrolitycznej. Wprowadzanie nowych odmian polimerów cechujących się możliwością utylizacji w procesach kompostowania oraz biodegradacji stanowi aktualny kierunek badań naukowych. Zrozumienie procesów wpływających na procesy biodegradacji polimerów, a w szczególności zjawiska hydrolizy, powinno obejmować nie tylko budowę chemiczną samego polimeru oraz ocenę wpływu zastosowanych modyfikatorów, ale również warunki kształtowania wpływające na ich strukturę.

W pracy podjęto udaną próbę wytworzenia metodą przędzenia z roztworu włókien polilaktydowych zawierających odpowiednio 12, 2,5 i 1,4 % D(-)LA, przy zwiększanej wartości rozciągu w zakresie 400-650%. Włókna poddano ekspozycji na wodne roztwory węgla sodu i kwasu octowego o pH 3,5, 5 i 10, w wydłużającym się czasie i podwyższonej temperaturze (90°C). Oprócz oceny kinetyki procesu degradacji opartej na analizie ubytku

masy i lepkości właściwej, materiały badawcze pobierane z roztworu wodnego w zdefiniowanych odstępach czasowych charakteryzowane były z zastosowaniem pomiarów kalorymetrycznych (różnicowa kalorymetria skaningowa, DSC), spektroskopowych (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, FTIR) oraz szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD). Autorka skupiła się w głównej mierze na indukowanych procesami degradacyjnymi zmianach struktury nadcząsteczkowej PLA.

W efekcie zrealizowanych prac badawczych rozszerzono dotychczasową wiedzę o przebiegu procesów degradacyjnych PLA, o uwzględnienie wpływu warunków procesu kształtowania do postaci włókien i odczynu pH środowiska wodnego. Rozprawa zatem nosi znamiona pracy interdyscyplinarnej, łącząc w swej tematyce zagadnienia z zakresu fizykochemii polimerów, inżynierii materiałowej oraz przetwórstwa tworzyw sztucznych.

### **3. Układ rozprawy**

Prace doświadczalne opisane w rozprawie doktorskiej zostały wykonane w Instytucie Włókiennictwa na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej, pod kierunkiem dr hab. inż. Michała Puchalskiego, profesora uczelni. Zakres rozprawy stanowi aktualny temat rozważań naukowych w zakresie inżynierii materiałowej odnosząc się do badań włókien polimerowych, co stanowi kontynuację dotychczas realizowanego kierunku przez zespół IW WTMiWT PŁ. Badania miały charakter poznawczy, niemniej dzięki jednoczesnemu podjęciu dyskusji dotyczących zmian w strukturze chemicznej i krystalicznej polimerów oraz odniesieniu do warunków procesu kształtowania biodegradowalnych włókien, możliwe było nadanie prowadzonej dyskusji aspektu aplikacyjnego.

Recenzowana rozprawa doktorska obejmuje 149 stron. Autorka w pięciu podrozdziałach części teoretycznej porządkuje w sposób systematyczny wiedzę literaturową oraz w pięciu kolejnych podrozdziałach prezentuje wyniki badań własnych. Doktorantka powołuje się na 211 pozycji literaturowych, w tym większość pochodzących z aktualnej literatury światowej. Potwierdza to duże zaangażowanie w zgłębianie interdyscyplinarnego charakteru pracy i chęć zrozumienia oraz wyjaśnienia badanych zjawisk. Część literaturowa zawiera opis zagadnień uporządkowanych w odpowiednich podrozdziałach. W pierwszej kolejności Autorka definiuje polimery biodegradowalne i przedstawia charakterystykę materiału stanowiącego obiekt badań, tj. polilaktyd. Następnie w podrozdziale 2 opisywane są metody kształtowania włókien z PLA, definiując główne zakresy zastosowań włókien formowanych w różnych technologiach oraz przedstawiając podstawowe informacje dotyczące struktury i właściwości finalnych wyrobów, w odniesieniu do zastosowanych parametrów procesowych. W dalszej części pracy (podrozdział 3) zawarto w sposób syntetyczny informacje o procesach degradacji (powierzchniowej i w masie) oraz mechanizmach je wywołujących (termiczna, hydrolityczna, chemiczna, inicjowana oddziaływaniem promieniowania UV, czynnikami biologicznymi oraz mechanicznymi). Następnie opisano powszechnie stosowane procedury badania procesu degradacji polimerów biodegradowalnych oraz scharakteryzowano metody pomiarowe pozwalające na jakościowe i ilościowe opisanie tych zjawisk. W moim odczuciu, o ile Autorka starała się opisać wszystkie aspekty odnoszące się do uzasadnienia podjętych działań badawczych, to pomimo przedstawienia dość obszernego opisu nie zamieściła odpowiedniego podsumowania, porządkującego przedstawione informacje i nie

zdefiniowała luki w dotychczasowym stanie wiedzy. Zawarte we wstępie informacje mają charakter ogólny i nie odnoszą się do tożsamyh ze realizowanymi przez Doktorantkę w ramach recenzowanej dysertacji prac doświadczalnych i zawartych w nich szczegółowych wyników.

W części eksperymentalnej zdefiniowany został cel i zakres pracy oraz przedstawione zostały dwie hipotezy badawcze odnoszące się do (1) powiązania kinetyki degradacji włókien polilaktydowych z ich strukturą cząsteczkową i nadcząsteczkową oraz (2) zależności pomiędzy przebiegiem procesu degradacji włókien a warunkami ich formowania. Poniekąd obie hipotezy są tożsame, ponieważ warunki procesowe bezpośrednio będą wpływały właśnie na strukturę badanych materiałów zawierających różne stężenie D(-)LA. Nie przedstawiono natomiast we wspomnianym podrozdziale informacji o podjętych pracach w zakresie opisanie wpływu pH środowiska wodnego na przebieg procesu degradacji, co mogło stanowić poniekąd drugą hipotezę, nietożsamą z opisanymi przez Autorkę a jednocześnie zweryfikowaną w pracy. Następnie Doktorantka definiuje zastosowane materiały, przedstawia wnikliwie procedurę wytworzenia próbek do badań i opisuje zastosowaną metodykę pomiarów. Zaproponowane metody oceny materiałów polimerowych, skupiają się zarówno na dwukryterialnej ocenie przebiegu procesu kinetyki degradacji, jak również możliwości oceny zmian struktury chemicznej i krystalicznej polimerów analizowanych w określonych krokach czasowych w trakcie degradacji prowadzonej w kontrolowanych warunkach. Dalsza część pracy skupiała się na opisie zrealizowanych działań eksperymentalnych w trzech częściach, odnosząc się do zmian struktury wyrobów ocenianych metodami mikroskopowymi, opisanie kinetyki degradacji w odniesieniu do zmian masy próbek oraz lepkości właściwej, a następnie analizie zmian w strukturze włókien wytwarzanych w różnych warunkach i poddawanych ekspozycji na oddziaływanie środowiska wodnego o różnym pH, przy zastosowaniu FTIR, WAXD i DSC.

Pracę kończy podsumowanie zawierające opis wykonanych działań oraz wniosków wyciągniętych na podstawie przeprowadzonych badań. Po podsumowaniu przedstawiony został dotychczasowy dorobek naukowy Doktorantki, bibliografia, spis rysunków i tabel. W mojej ocenie hipotezy pracy zostały zweryfikowane dla wybranych warunków, niemniej w podsuwaniu podjęty powinien być aspekt dalszego planu badań oraz możliwych modyfikacji eksperymentu pozwalających na doprecyzowanie nie w pełni wyjaśnionych zależności procesowo-strukturalnych. Pozostaje mieć nadzieję, że powstawanie niniejszej pracy będzie stanowiło przyczynek do dalszego zgłębiania rozpatrywanych zjawisk w zakresie degradacji polimerów biodegradowalnych.

#### **4. Ocena merytoryczna rozprawy**

Część eksperymentalna rozprawy została wykonana w sposób właściwy z punktu widzenia realizacji procedury pomiarowej i oceny właściwości strukturalnych badanych materiałów. Zarówno dobór technik pomiarowych i modeli dopasowania danych eksperymentalnych, jak również wykonanie rozszerzonych analiz, w tym ocena widm spektroskopowych na podstawie ich drugiej pochodnej stanowią dużą zaletę pracy. Świadczą ponadto o dobrym zapoznaniu się Doktorantki z literaturą, którą również przywołuje w sposób właściwy uzasadniając poszczególne kroki, jak również o biegłości w realizacji badań strukturalnych z zastosowaniem zaawansowanych metod. O ile badania w zakresie opisu procesu hydrolizy biopoliestrów są prowadzone od lat, to zdefiniowany problem odnoszący się do wyjaśnienia ich przebiegu, w tym intensyfikacji bądź inhibitowania mechanizmów

towarzyszących degradacji PLA w środowisku wodnym, w odniesieniu do postaci badanych materiałów (włókien) oraz warunków towarzyszących ich wytwarzaniu nie był opisywany w sposób szczegółowy. Podjęcie tej tematyki jest słuszne i stanowi uzupełnienie w obecnym stanie wiedzy. Niestety dość spore niejednoznaczności w interpretacji uzyskanych wyników badań wynikają z zastosowanej procedury degradacji prowadzonej, w mojej ocenie, w niewłaściwie dobranym reżimie temperaturowym. W wyniku zastosowania zbyt wysokiej wartości temperatury cieczy, towarzyszące procesom degradacji włókien zjawiska współistniejące, wpływały bowiem na uzyskanie niejednoznacznych wyników badań dla poszczególnych serii materiałowych. Częściowo przedstawione rezultaty prowadzonych eksperymentów w niższej temperaturze (60°C), wraz z odpowiednim komentarzem autorskim stwierdzają, o możliwości wykluczenia części współtowarzyszących zjawisk oraz o wydłużeniu procesu hydrolizy. Druga z wymienionych uwag przez Doktorantkę, powinna być potraktowana jako wytyczna do realizacji dodatkowej części bardziej szczegółowych badań. Spowolnienie procesu hydrolizy oraz ograniczenie występowania zjawisk zimnej krystalizacji i relaksacji umożliwiłoby bowiem prawdopodobnie uzyskanie dużo bardziej szczegółowych danych dot. początku procesu, a w efekcie prawdopodobnie wyciągnięcie bardziej jednoznacznych wniosków z przeprowadzonych prac. Podsumowując, zrealizowane badania są oryginalne i stanowią nowość naukową, są one również uzupełnieniem obecnego stanu wiedzy i odpowiadają na postawione hipotezy, jednak w ograniczonym zakresie.

## 5. Dyskusja i uwagi krytyczne

Rozprawa przygotowana jest w sposób staranny, niemniej nie jest pozbawiona błędów literowych czy też nazewniczych. Jakość obiektów graficznych jest na bardzo dobrym poziomie, a ich dobór nie stwarza większych zastrzeżeń. Pozwalają one na bezproblemowe odniesienie się do opisywanych w tekście komentarzy Autorki. Na podstawie analizy przedstawionej do recenzji pracy pojawia się jednak szereg pytań i wynikających z nich uwag krytycznych.

W części opisującej wytwarzanie próbek nie podano uzasadnienia zastosowania wybranych wartości rozciągu włókna (400, 450, 500, 550, 600 i 650%). Wspomniane „*zapewnienie stabilności procesu i braku zrywów włókien elementarnych*”, nie do końca stanowi uzasadnienie faktu nieużycia tożsamy wartości dla poszczególnych odmian PLA. O ile zrozumiałe jest niez uzyskanie wybranych wartości granicznych dla poszczególnych materiałów różniących się strukturą, to zastosowanie tych samych pośrednich wartości rozciągu dla poszczególnych materiałów pozwoliłoby na zmniejszenie ilości niewiadomych we wnioskowaniu dotyczącym zjawisk degradacyjnych, którym podlegały wytworzone włókna.

Budzący szereg zastrzeżeń jest dobór wartości podwyższonej wartości temperatury hydrolizy (90°C). Przedstawione uzasadnienie o postępowaniu zgodnie z wytycznymi zamieszczonymi w normie ISO 21701:2019, jest w tym przypadku niewystarczające. Jeżeli Autorka postanowiła powoływać się na w/w normę, konieczne byłoby realizowanie procedury badawczej w niej zawartej, w tym zastosowanie zarówno analizy GPC, jak i metody respirometrycznej do pomiaru emisji CO<sub>2</sub>. Problem właściwego doboru warunków laboratoryjnego procesu hydrolizy, w tym w podwyższonej temperaturze, był poruszany wielokrotnie w literaturze, również w ramach krytycznych studiów porównawczych. O ile zastosowanie tak wysokiej temperatury do oceny degradacji gotowych produktów może być

uzasadnione, to w moim odczuciu z naukowego punktu widzenia nie jest do końca właściwe. Autorka główny nacisk położyła na ocenę zmian procesów degradacyjnych odnosząc się do analizy struktury krystalicznej badanych polimerów. Biorąc pod uwagę cel pracy jakim było oznaczenie powiązania pomiędzy strukturą cząsteczkową i nadcząsteczkową PLA a kinetyką procesu hydrolizy, zastosowana wartość temperatury była o tyle niekorzystna, że w jej zakresie występują jednocześnie trzy zjawiska: (i) intensywna degradacja fazy amorficznej w wyniku zrywania pojedynczych łańcuchów (*chain-scission*), (ii) zimna krystalizacja oraz (iii) zjawiska relaksacyjne powodujące zmiany w orientacji makrocząsteczkowej badanych włókien. Brak realizacji pomiaru dla próbki w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia fazy amorficznej, jak również niewykonanie badań dla próbki referencyjnej poddanej jedynie oddziaływaniu temperatury 90°C oraz niepoddanej oddziaływaniu środowiska wodnego, powoduje, że uzyskane wyniki badań są składową wszystkich trzech zjawisk i nie jest możliwe jednoznaczne wyciągnięcie wniosków na podstawie uzyskanych wyników badań odnosząc się do zmian w strukturze krystalicznej polimeru. Opracowane dane badawcze stanowią jednak mimo to wartość dodaną, ale odnoszą się jedynie do rozpatrywanego przypadku nie pozwalając na ich implementację przez innych badaczy.

Autorka na Rysunku 25 przedstawia wyniki analizy mikroskopowej dla wybranych serii próbek poddanych procesowi degradacji w cieczy o pH 3,5 i temperaturze 60°C. Temperatura ta wydaje się bardziej odpowiednia dla analizy kinetycznej procesów degradacji hydrolitycznej, ze względu na zmniejszenie ryzyka współistnienia wcześniej wspomnianych zjawisk mogących powodować zmiany w strukturze krystalicznej polimeru. Czy dla tej serii materiałowej wykonano dodatkowe badania rentgenowskie lub spektroskopowe? Pytanie to jest o tyle zasadne, że do tej próby Autorka odnosi się również we wnioskach na str. 123.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy i opisane w literaturze zjawiska degradacji hydrolitycznej PLA oraz zależności pomiędzy czynnikami je wywołującymi i współtowarzyszącymi, niezrozumiałe jest pominięcie aspektów, które faktycznie zostały zrealizowane i stanowią nowość naukową pracy względem obecnego stanu wiedzy. W rozprawie zabrakło bowiem próby skwantyfikowania zjawisk orientacji makrocząsteczkowej towarzyszących procesowi wytwarzania włókien. Za pomocą zastosowanych metod badawczych lub przy niewielkiej modyfikacji metodyki, możliwe jest bowiem wyznaczenie ilorazu dichroicznego (FTIR) lub współczynnika orientacji Hermana (WAXD). Oznaczanie wartości liczbowych opisujących stopień orientacji włókien, przy jednoczesnym wyznaczeniu zawartości fazy krystalicznej dla próbek referencyjnych umożliwiłoby skorelowanie uzyskanych wartości z kinetyką procesów degradacji w sposób, który pozwoliłby na głębszą interpretację wyników. Zastosowanie w/w procedur pozwoliłoby na dokładniejsze opisanie materiałów niż poprzez użycie zaproponowanej przez Autorkę wartości rozciągu.

Sorpcja wody w przypadku PLA w znaczny sposób zależy zarówno od temperatury, jak i stopnia krystaliczności polimeru. Pomimo, że materiały pozostawały w roztworze przez dłuższy czas, to jednak brak uwzględnienia charakterystyki tego zjawiska dla materiałów wyjściowych, tj. niepoddanych procesowi kształtowania, pozostaje pewnym niedociągnięciem. Nawet niewielkie stężenia absorbowanej wody przez polimer powodować będą istotne zmiany w jego strukturze oraz wpływają na oznaczone właściwości. Pomimo dość obszernej analizy spektroskopowej FTIR, Autorka nie zastosowała jej do oceny ilości zaabsorbowanej wody

przez sam polimer. O ile zmiany intensywności pasm absorpcji powiązanych z wiązaniami wodorowymi rozciągającym ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) i zginającymi ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ), nie mogą być proporcjonalnie powiązane ze stężeniem wody w samej badanej próbce, to w literaturze przesunięcia pasm absorpcyjnych związanych z drganiami zginającymi są korelowane z oddziaływaniem wody zawartej w badanych próbkach i zmianami struktury PLA.

W jaki sposób rozdrabniano próbki na potrzeby badania spektroskopowego? Jeżeli nie było to rozdrabnianie mechaniczne w warunkach obniżonej temperatury, to w przypadku amorficznych odmian PLA zastosowanie niewłaściwego procesu prowadzi do uplastyczniania materiału i w efekcie zmian w strukturze nadcząsteczkowej, która była przedmiotem oceny przez Autorkę.

Wyniki badań prezentowane w rozprawie doktorskiej w dużej mierze zostały już wcześniej opublikowane w pracy wyszczególnionej w dorobku Doktorantki jako pozycja 2 (str. 125), której autorką wiodącą jest Doktorantka, a autorem korespondencyjnym Promotor. Praca nie ma formy przewodnika do publikacji, zatem niepowołanie się na wcześniej opublikowane wyniki prac badawczych, w tym przedstawienie ponownie tych samych obiektów graficznych wymaga co najmniej odpowiedniego komentarza. W takim przypadku o ile nie konieczne, co oczekiwane byłoby przedstawienie jako załącznika do rozprawy doktorskiej informacji o wkładzie autorskim do wymienionej publikacji.

Powstawanie mikrometrycznych domen i wykruszeń polimerowych, które dostają się do środowiska i opisywane są jako *mikroplastik* jest stwierdzonym zjawiskiem wymagającym uwzględnienia na etapie badań związanych z degradacją polimerów, w szczególności prowadzonej w środowisku wodnym. Podjęcie dyskusji w tym zakresie przez Doktorantkę jest istotne z punktu widzenia tematu realizowanej pracy. Autorka na stronie 109 pisze "*Tworzenie kryształitów potwierdza powstawanie w procesie degradacji struktury trwale i trudnych do dalszej degradacji, co mogłoby sugerować tworzenie mikrokryształitów stanowiących zagrożenie dla środowiska w formie tzw. mikroplastików*". W dalszej części można przeczytać stwierdzenia o „*doskonaleniu się struktury*”. Oba te sformułowania budzą pewne zastrzeżenia, są dość niejasne i wymagają uszczegółowienia. Podobnie rzecz ma się do sformułowania przedstawionego na stronie 109 i odnoszącego się do wykresu obrazującego średnią wielkość obszarów krystalicznych wyznaczonych na podstawie równania (33). Autorka wskazuje na ryzyko powstawania "*kryształków*" o wielkości do 30 nm, wielkość ta nie stanowi dziesiątej, jak napisano, a setną część mikrometra. Oznaczanie wielkości domen krystalicznych metodą WAXD i korelowanie ich z potencjalnym wydzieleniem obszaru tej wielkości do środowiska jest dość sporym nadużyciem i również wymaga komentarza. Jeżeli natomiast zjawisko to było stwierdzone przez Autorkę, pojawia się pytanie czemu nie zostały zrealizowane odpowiednie badania i podjęta dyskusja o wydzieleniu tych domen do środowiska wodnego stanowiącego ciecz immersyjną, którym dysponowała doktorantka po procesie starzenia.

W rozdziale 4.1 stanowiącym najistotniejszą z punktu widzenia realizacji pracy część badawczą, pomimo zaprezentowania wyników związanych z wpływem pH cieczy, nie zamieszczono komentarza dotyczącego wpływu tej zmiennej. Skrótowy komentarz znajduje się dopiero w podsumowaniu podrozdziału 4.2.

W przypadku opisu metod badawczych, słowo „*metodologia*” (str. 63) odnoszące się do metody oceny ubytku masy jest słowem niewłaściwym, sama metodyka badawcza jest opisana ponadto zbyt lakonicznie. Pomimo, że informacje te znaleźć można częściowo w na str. 65, nie

jest zdefiniowane w jaki sposób próbki były filtrowane (rodzaj filtra), czy z ilu pomiarów wykonywane były analizy. Jest to o tyle istotne, że w przypadku defragmentacji wynikającej z degradacji badanych materiałów, błąd pomiarowy może znacząco zwiększać się w przypadku niewłaściwie zastosowanej procedury pomiarowej, w tym filtracji.

W pracy napotkać można wiele błędów nazewniczych, takich jak „*prawo Braggów*”, stosowania określenia „*kryształy*” i „*kryształki*” w odniesieniu do struktury krystalicznej PLA, „*silne*” i „*średnie*” drgania rozciągające, „*rozszczep pików*” w odniesieniu o analizowanego pasma absorpcyjnego przy długości falowej  $1267\text{ cm}^{-1}$ , „*tworzywa włókien*”, podpis osi na rys. 60 „*czar*” zamiast czas. Ponadto użycie na stronie 66 sformułowania, mówiącego że próbki po procesie termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej były „*całkowicie zdegradowane*” jest również nie do końca zgodne z prawdą. Informacje podane we wstępie rozdziału 4 „*W szczególności, przeanalizowano rozwój i erozję fazy krystalicznej oraz dynamikę transformacji strukturalnych*”, również budzą szereg zastrzeżeń, z punktu widzenia zrealizowanych badań. Obecność w/w stwierdzeń i terminów nie ogranicza czytelności pracy oraz możliwości jej zrozumienia, niemniej świadczy o konieczności bardziej skrupulatnego doboru słów i sformułowań w przypadku przygotowania tekstów naukowych, polskojęzycznych przez Autorkę, stanowią bowiem one błędy również merytoryczne.

Mając na uwadze powyżej przedstawione komentarze należy podkreślić, że pomimo ich krytycznego charakteru, nie negują one wartości zrealizowanych prac badawczych w zaproponowanym zakresie. Wskazują jednak na konieczność uwzględnienia w przyszłych badaniach naukowych przez Doktorantkę nie tylko wieloaspektowego podejścia w dobre metod oceny efektów materiałowych, ale i w planowaniu eksperymentu oraz większej uwagi w trakcie redagowania tekstu. Pomimo szeregu uwag krytycznych założenia dysertacji o przeprowadzeniu prac eksperymentalnych w zakresie oceny struktury włókien PLA i opisie przebiegu procesu ich hydrolizy w zdefiniowanych warunkach, zostały zrealizowane. Doktorantka wykonała i opisała wyniki prac doświadczalnych oraz w syntetyczny sposób podsumowała całość zrealizowanych działań. Największą wartością niniejszej pracy są zrealizowane pomiary strukturalne, które można mieć nadzieję zostaną udostępnione w otwartych repozytoriach lub posłużą Autorce do dalszych prac badawczych.

## **6. Podsumowanie**

Cel pracy w zdefiniowanym zakresie i przedstawiony w recenzowanej rozprawie został osiągnięty przez Doktorantkę. Jego realizacja wiązała się z koniecznością wykazania wiedzy z różnych obszarów nauki, zarówno fizykochemii polimerów, zastosowania zaawansowanych metod analizy termicznej i strukturalnej, jak i zagadnień w zakresie procesów degradacyjnych i chemii polimerów. Osiągnięcie celów wiązało się z koniecznością zastosowania szeregu narzędzi wielokryterialnej oceny wybranych zjawisk fizycznych. Mając na względzie jakość zastosowanych analiz, pomimo uwag dotyczących zaplanowania eksperymentu, możliwe było właściwe przygotowanie przez Doktorantkę niniejszej rozprawy. Na podstawie wszystkich składowych recenzowanej rozprawy, w tym uwzględnieniu przedstawionego dorobku naukowego stwierdzam, że Doktoranta, posiada wiedzę z zakresu dyscypliny inżynieria materiałowa, jak również przygotowana jest do prowadzenia badań naukowych na dalszych etapach kariery.

Podsumowując stwierdzam, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej pt. „*Analiza zmian struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien PLA w wyniku procesu degradacji hydrolitycznej*” **spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** wynikające z Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) oraz Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). W związku z powyższym **wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie** Pani mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej jej obrony.

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP