



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

Szczecin, 30.11.2024

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

Katedra Technologii Materiałowych

Al. Piastów 19

70-310 Szczecin

dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, prof. ZUT

tel. 914494589, email: spaszkievicz@zut.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty ZALEWSKIEJ

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

Praca przedstawiona do dyskusji Radzie Dyscypliny Inżynierii Materiałowej, Politechniki Łódzkiej

Promotor: dr hab. Michał Puchalski, prof. uczelni

Podstawa opracowania:

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej z dnia 18.10.2024r.. W ocenie rozprawy zostały przyjęte kryteria, wynikające z obowiązującej Ustawy (art. 187 Ustawy) z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

1. Uwagi ogólne

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy badań prowadzonych w celu określenia wpływu struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej na kinetykę procesu degradacji hydrolitycznej tworzywa włókien z PLA. Oprócz określenia parametrów kinetyki na podstawie zmian masy i lepkości właściwej, przeprowadzono również analizę czasowych zmian parametrów

WIMiM Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie



www.wimim.zut.edu.pl

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki
al. Piastów 19, 70-310 Szczecin
tel.: 091 449 45 51, 091 449 43 46
faks: 091 449 43 46
e-mail: dzwimim@zut.edu.pl



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

opisujących strukturę nadcząsteczkową PLA w trakcie procesu degradacji. Tematyka pracy jest aktualna, gdyż dotyczy istotnego zagadnienia jakim jest analiza procesu degradacji hydrolitycznej włókien z PLA o różnej zawartości izomerów D-laktydu, koncentrując się na zmianach w strukturze molekularnej i nadcząsteczkowej tego materiału. Biodegradowalne tworzywa polimerowe odgrywają kluczową rolę w zrównoważonym rozwoju współczesnego świata, który zmaga się z globalnym kryzysem związanym z nadmiarem odpadów oraz wyczerpywaniem zasobów surowców naturalnych. Jednym z poważnych zagrożeń ostatnich lat jest problem mikroplastiku, czyli drobnych cząsteczek plastiku o wielkości poniżej 5 mm, które trafiają do ekosystemów wodnych i glebowych. Mikroplastik może następnie przenikać do układów pokarmowych organizmów, zarówno morskich, jak i lądowych, prowadząc do bioakumulacji toksycznych substancji, co stanowi potencjalne zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Biodegradowalne polimery stanowią obiecującą alternatywę, która może ograniczyć emisję mikroplastiku do środowiska, minimalizując jego negatywny wpływ na organizmy żywe. Dzięki swoim unikalnym właściwościom, biopochodne biodegradowalne materiały polimerowe znajdują zastosowanie w wielu sektorach przemysłu, w tym w produkcji włókien. Postęp w technologii przetwarzania polimerów otworzył nowe możliwości projektowania i tworzenia struktur włóknistych o zaawansowanych funkcjach użytkowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zatytułowana „Analiza zmian struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien PLA w wyniku procesu degradacji hydrolitycznej” dotyczy zbadania wpływu struktury molekularnej i nadcząsteczkowej na kinetykę degradacji hydrolitycznej włókien z PLA, uwzględniając zmiany strukturalne zachodzące w materiale włókien pod wpływem tego procesu. Obecnie prowadzone są liczne badania nad nowymi oraz istniejącymi już tworzywami polimerowymi, które mogą skutecznie zastąpić materiały produkowane na bazie surowców pochodzących z ropy naftowej, takich jak polipropylen (PP). Jednym z takich materiałów jest polilaktyd (PLA), który, mimo długoletniego zastosowania w przemyśle, wciąż nie został w pełni zbadany. W wielu ośrodkach naukowych prowadzi się analizy dotyczące degradacji produktów opartych na tym polimerze, które w

WIMiM Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie



www.wimim.zut.edu.pl

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki
al. Piastów 19, 70-310 Szczecin
tel.: 091 449 45 51, 091 449 43 46
faks: 091 449 43 46
e-mail: dzwimim@zut.edu.pl



zależności od formy końcowego wyrobu dają różnorodne rezultaty. W związku z tym w niniejszej rozprawie doktorskiej przeanalizowano proces degradacji hydrolitycznej włókien z PLA o różnym udziale izomerów D-laktydu, koncentrując się na zmianach zachodzących w strukturze molekularnej i nadcząsteczkowej materiału włókien. W badaniach wykorzystano modelowe włókna z PLA, różniące się składem tworzywa oraz warunkami produkcji.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest przygotowana w formie monografii naukowej, przedstawiającej rozwiązanie wyżej opisanego problemu badawczego w sposób oryginalny i twórczy. Praca została napisana w sposób przejrzysty, nie budząc istotnych zastrzeżeń zarówno pod względem edytorskim, jak i merytorycznym. Dysertacja składa się z rozdziałów obejmujących przegląd literatury związanej z tematem, szczegółowy opis celów i założeń pracy, wskazanie jej oryginalności, a także metodykę przeprowadzonych badań. Zawiera również analizę i omówienie uzyskanych wyników oraz sformułowanie wniosków wynikających z przedstawionych badań.

2. Cel rozprawy i zadania szczegółowe

Obecnie prowadzone badania dotyczące degradacji produktów bazujących na PLA w zależności od postaci końcowego produktu dają różne wyniki. Dlatego też, w niniejszej rozprawie doktorskiej Doktorantka podjęła się analizy procesu degradacji hydrolitycznej włókien z PLA o różnej zawartości izomerów D-laktydu, zwracając szczególną uwagę na zachodzące zmiany struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzywa włókien.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu struktury molekularnej oraz nadcząsteczkowej na przebieg i kinetykę degradacji hydrolitycznej materiału włókien z PLA. W ramach pracy dokonano nie tylko analizy parametrów kinetycznych, takich jak zmiany masy i lepkości właściwej, ale również przeprowadzono szczegółową ocenę zmian w strukturze nadcząsteczkowej PLA podczas procesu degradacji. Do realizacji tego celu Doktorantka wykorzystwała modelowe włókna PLA, różniące się zarówno właściwościami zastosowanego polimeru (masa cząsteczkowa, zawartość izomeru D-laktydu), jak i warunkami ich formowania, w szczególności stopniem rozciągania.





W związku z tym, przyjęto dwie główne hipotezy badawcze:

- Kinetyka i sposób degradacji włókien PLA są zależne od struktury molekularnej i nadcząsteczkowej polimeru, z którego zostały wykonane.
- Proces degradacji hydrolitycznej jest istotnie determinowany warunkami formowania włókien, zwłaszcza strukturą nadcząsteczkową powstałą podczas procesu ich zestalania i rozciągania.

W ramach weryfikacji hipotez badawczych przeprowadzono:

- proces degradacji hydrolitycznej różnych typów włókien PLA w ustalonych odstępach czasowych i odpowiednich mediach inkubacyjnych;
- analizę zmian w strukturze makro- i mikroskopowej włókien i ich produktów degradacji;
- ocenę kinetyki degradacji na podstawie ubytków masy oraz zmian lepkości właściwej;
- badanie zmian w strukturze chemicznej i nadcząsteczkowej włókien oraz produktów degradacji za pomocą spektroskopii FTIR;
- analizę zmian w strukturze nadcząsteczkowej metodą WAXD;
- analizę zmian właściwości termicznych w trakcie degradacji hydrolitycznej za pomocą analizy DSC.

Cel rozprawy doktorskiej oraz hipotezy badawcze pracy zostały sformułowane jasno i klarownie, a badania wykonane w ramach tych zadań nie budzą zastrzeżeń. Moje jedyne niewielkie wątpliwości w ocenie opisywanej pracy wynikają z zastrzeżeń do staranności procesu redakcyjnego dysertacji (dane np. w Tabeli 4 są w języku angielskim; brak podpisów pod tabeli itp.) niewystarczającego umotywowania zastosowania konkretnych wartości parametrów (temperatur prowadzonych badań), praktycznie dosłownych powtórzeń zdań interpretujących zjawisko (powtórzenia na stronach 87 i 96) itp., które zostaną bardziej szczegółowo opisane w dalszej części recenzji, w punkcie 5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy.





3. *Krótkie omówienie rozprawy doktorskiej*

Badania prowadzone w ramach przewodu doktorskiego realizowano etapowo, co pozwoliło na skuteczne osiągnięcie wyznaczonego celu. Przeprowadzone prace eksperymentalne zostały poprzedzone wyczerpującym przeglądem literatury przedmiotu, gdzie Doktorantka opisała szczegółowo budowę oraz metody otrzymywania polilaktydu, jego właściwości, zastosowanie, metody przetwarzania oraz sposoby degradacji. Następnie wyjaśniła w jaki sposób formowane są włókna z PLA po czym przedstawiła metody degradacji tworzyw polimerowych, w tym, m.in. degradacje w masie, degradacje powierzchniową, proces degradacji termicznej, hydrolitycznej, procesy fotodegradacji, degradacji chemicznej oraz biodegradacji. Na koniec opisany został proces certyfikacji materiałów biodegradowalnych oraz metody instrumentalne służące do oceny efektów degradacji.

Warto zaznaczyć w tym miejscu, że część teoretyczna została opracowana w sposób rzetelny i szczegółowy, a układ pracy płynnie wprowadza czytelnika w tematykę badawczą.

W pracach badawczych skupiono się na ocenie wpływu struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej poliestru na tempo degradacji hydrolitycznej, wspomaganą termicznie oraz zmiany struktury nadcząsteczkowej podczas tego procesu. Biopolioester zastosowano do wytworzenia włókien metodą przędzenia z roztworu na mokro, przy wykorzystaniu laboratoryjnego stanowiska technologicznego. W tym celu, z komercyjnie dostępnego polimeru, PLA INGENIO™ wykonano włókna. Materiały były zróżnicowane pod kątem zawartości izomeru D-laktydu w użytym poli(L-laktydzie) oraz wartością całkowitego współczynnika wydłużenia włókien. Doktorantka, aby przeprowadzić założoną analizę zmian w strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien PLA w wyniku degradacji hydrolitycznej oraz zweryfikować postawioną hipotezę, zastosowała dwa typy włókien z każdego polimeru. Były to włókna o minimalnym i maksymalnym stopniu rozciągu, przy jednoczesnym zapewnieniu stabilności procesu i uniknięciu zrywania włókien elementarnych. Zastosowanie włókien o skrajnie różnych właściwościach fizykochemicznych umożliwiło Pani mgr inż. przeprowadzenie porównawczej analizy nie tylko pod kątem różnic w budowie





polimeru, ale także między włóknami o odmiennych strukturach i właściwościach. Przeprowadzone badania były starannie zaplanowane, a uzyskane wyniki zostały poparte zastosowaniem różnorodnych metod analitycznych. Zdobyta w ich ramach wiedza umożliwiła realizację założonego celu rozprawy doktorskiej.

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna z punktu widzenia pozyskania informacji na temat wpływu struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej na kinetykę procesu degradacji hydrolitycznej włókien z PLA, w tym zmiany ich struktury tworzywa wywołanych tym procesem. Kluczowym elementem rozprawy doktorskiej, który podlega szczegółowej analizie, są zaprezentowane w niej wyniki badań. Powinny one stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że zaprezentowane wyniki badań spełniają wskazane wymagania, świadcząc o zdolności Doktorantki do samodzielnego prowadzenia badań naukowych, krytycznego analizowania uzyskanych wyników oraz formułowania na ich podstawie istotnych wniosków. Potwierdzeniem tego są: szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów, omówienie uzyskanych rezultatów oraz wyciągnięte wnioski, które wskazują na właściwe zaplanowanie i realizację badań, prowadzące do osiągnięcia głównego celu rozprawy doktorskiej.

Pani mgr inż. Małgorzata Zalewska posiada w swoim dorobku aż osiem, wieloautorskich publikacji naukowych, przy czym w dwóch jest główną autorką i obie te prace są stricte związane z tematyką rozprawy doktorskiej, tj. Giełdowska, M.; Puchalski, M.; Szparaga, G.; Krucińska, I. Investigation of the Influence of PLA Molecular and Supramolecular Structure on the Kinetics of Thermal-Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibres. *Materials* 2020, 13, 2111 oraz Giełdowska, M.; Puchalski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. Evolution of the Molecular and Supramolecular Structures of PLA During the Thermally Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibers. *Macromolecules* 2022, 55, 10100–10112. W pierwszej wymienionej publikacji, analizowano różnice w kinetyce procesu degradacji hydrolitycznej włókien z PLA ze względu na





zmiennosc materiału w początkowej strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej. Natomiast, w publikacji w *Macromolecules* przedstawiano przegląd eksperymentalny degradacji rzeczywistych obiektów PLA i stworzono pole do dalszych analiz teoretycznych. Porównanie treści pierwszego wymienionego artykułu z przedstawioną do recenzji dysertacją wykazało, że część wyników, właściwie jest powieleniem tego co w publikacji, na przykład rysunek 1 w publikacji (*Figure 1. Photographic documentation of the thermal-supported hydrolytic degradation of fibres obtained from PLA*), jest właściwie identyczny z wynikami zaprezentowanymi na rysunkach 19-21. Podobnie tyczy się dyskusji wyników. W mojej ocenie, biorąc pod uwagę wkład poszczególnych autorów w tej pracy, przytoczone wyniki, rysunki oraz interpretacja wyników, powinny odnosić się do obu tych prac, zwłaszcza że Doktorantka jest jej główną (pierwszą) współautorką. Z tego względu można uznać ten brak odniesienia do ww. publikacji za jeden z wielu błędów redakcyjnych tej pracy.

Przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej rezultaty badań wnoszą wg mnie elementy nowości w rozwoju nauki dotyczącej procesu degradacji hydrolitycznej włókien z biobazującego i jednocześnie biodegradowalnego poliestru termoplastycznego, tj. PLA z wykorzystaniem szeregu technik analitycznych. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczyłabym:

1. Opracowanie materiałów które uległy fragmentacji już po trzech dniach inkubacji, przy czym zachodzące zmiany na powierzchni włókien i w masie obserwowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.
2. Przedstawienie zależności między czasem rozpoczęcia degradacji materiału w zależności od struktury cząsteczkowej oraz zawartości D-laktydu.
3. Ustalenie zależności między profilami erozji i pseudo-pierwszo-rzędowego tempa erozji od struktury początkowej powierzchni włókien.
4. Wykazanie brak wpływu lub nieznacznego wpływu pH medium inkubacyjnego na kinetykę procesu degradacji włókien.





5. Ustalenie zależności między początkową budową nadcząsteczkową a tempem degradacji polimeru.
6. Wykazanie wpływu temperatury procesu na strukturę cząsteczkową i nadcząsteczkową PLA.
7. Ustalenia bardzo ciekawej koncepcji, iż tworzenie krystalitów potwierdza powstawanie w procesie degradacji struktur trwałych i trudnych do dalszej degradacji, co może sugerować tworzenie mikrokrystalitów stanowiących zagrożenie dla środowiska w formie tzw. mikroplastików.

Do przedstawionych wyników w pracy mam jednak kilka uwag i komentarzy, które nie wpływają znacząco na moja ogólną ocenę rozprawy doktorskiej:

1. Na stronie 17 Doktorantka pisze „Temperatura topnienia PLA mieści się w zakresie od 150 °C do 180 °C, a temperatura zeszklenia wynosi od 55 °C do 65 °C [78]. Takie zakresy temperatur mają wpływ na to, iż PLA nie jest odporny na działanie wysokich temperatur, w których dochodzi również do jego odkształcania.” Rozumiem, że miał być to pewien skrót myślowy, jednak nie do końca wiadomo, czy chodzi tu o wąski zakres temperatur topnienia, czy zeszklenia które miałyby sprawiać, iż PLA nie jest odporny na działanie wysokich temperatur. Ponadto co Doktorantka rozumie tutaj pod pojęciem „wysokich temperatur” – jak dla poliestrów, czy materiałów „bio”. Warto by było to wytłumaczyć.
2. Na stronie 26, użyto sformułowania „podczas degradacji masowej”. W mojej ocenie użycie słowa masowy, odnosi się do zjawisk które są badane w dużej masie zdarzeń wykazujących właściwą sobie prawidłowość statystyczną. W tym przypadku, raczej powinno się użyć sformułowania „degradacja w masie”, z resztą tak jak Doktorantka używa w dalszej części pracy.
3. Na stronie 28, stwierdzono, „tracie tych reakcji powstają nowe grupy funkcyjne, takie jak kwasy karboksylowe, węglowodory nienasycone oraz aldehydy”, moim zdaniem, raczej powinno być grupy karboksylowe, karbonylowe, aldehydowe itd.





4. Strona 29, przy sformułowaniu „adsorpcja cząsteczek wody przez strukturę polimeru”, moim zdaniem, jeśli następuje sorpcja przez strukturę możemy tu już mówić o absorpcji; adsorpcja to raczej proces wiązania się cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz. Chyba że taki miał być sens tego sformułowania, to wystarczyło doprecyzować.
 5. Pomiar lepkości właściwej Doktorantka przeprowadziła zgodnie z procedurą opisaną w J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 63–69 i zastosowała jako rozpuszczalnik, dichlorometan. Ponadto stałe K i α są dla PLLA. Czy Doktorantka rozważała przeprowadzenie pomiaru w, raczej częściej stosowanym rozpuszczalniku dla PLA, czyli chloroformie? Czy również wybór warunków pomiaru a tym samym stałych w równaniu Marka–Houwinka–Sakuraby, dla PLLA podyktowany był właśnie niewielką zawartością izomeru D-laktydu? Czy można by tu zastosować procedurę jak w J Polym Environ 2010;18:532–8 lub J Polym Sci Part A-2 Polym Phys 1973;11:1139–50, gdzie metodyka dotyczy PLA, stanowiącego mieszaninę obu izomerów, jednakże prowadzonej w chloroformie.
 6. Na stronie 76, Doktorantka omawia wyniki dotyczące oceny wpływu temperatury procesu degradacji na zamiany zachodzące podczas tego procesu. Wybrane zostały dwie, 60 °C oraz 90 °C. Czym był podyktowany wybór takich temperatur? Czy są to standardowo stosowane temperatury do tego typu procesów, czy może wynikało to z wartości temperatur przemian fazowych PLA?
 7. Na stronie 91, Doktorantka, wyjaśnia iż pasmo przy 1267cm^{-1} uległo rozszczepieniu na dwa, 1293 cm^{-1} i 1304 cm^{-1} , jednakże w tym przypadku zaszło to dopiero po 5 dniach. Czym może być spowodowane to przesunięcie w czasie?
 8. Na stronie 101, Doktorantka wyjaśnia, że „że forma semikrystaliczna PLA jest bardziej odporna na procesy degradacyjne w kontekście zmian na poziomie nadcząsteczkowym”. Czy był to spodziewany efekt, czy takie wyniki były niespodziewane dla tych materiałów?
- Inne drobne uwagi oraz komentarze zostały zawarte w punkcie "Ocena formy redakcyjnej rozprawy".





5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy

Pomimo staranności Doktorantka nie uniknęła błędów edytorskich, stylistycznych ani drobnych merytorycznych. Poniżej wskazuję przykłady takich uchybień:

1. W niektórych miejscach wartości powinny być w indeksie dolnym/górnym, np. strona 5, Spis używanych skrótów, CO₂- powinno być CO₂, czy dla cynowodoru: Sn(Oct)₂ – powinno być Sn(Oct)₂, itp.
2. W niektórych miejscach nie odmieniono słów zgodnie z przypadkiem/sensem zdania, np. strona 7, powinno być zgodnie z zaznaczonymi na czerwono miejscami, początek streszczenia: „Z uwagi na rosnący stan zanieczyszczenia środowiska”, lub koniec streszczenia „Dodatkowo przeprowadzono analizę zmian struktury na poziomie cząsteczkowym i nadcząsteczkowym metodami: spektroskopii w podczerwieni z transformantą Fouriera (FTIR), szerokokątową dyfraktometrią rentgenowską (WAXD) i różnicową kalorymetrią skaningową (DSC)”, itp.
3. Na rysunku 4, widoczne są podkreślenia (falowaną linią), które mogłyby by zostać usunięte w procesie edytorskim rysunku.
4. Na stronie 17, „kryształiczny” PLA można by zamienić raczej na „semikryształiczny” PLA.
5. Na stronie 18, Doktorantka pisze, iż „granulat polimerowy zostaje termicznie uplastyczniony pod wpływem wysokiej temperatury” – tu również moim zdaniem dość niefortunnie użyte jest słowo „wysokiej” temperatury. Może wystarczy właśnie – temperatury plastyczności, uplastycznienia, podwyższonej itp.
6. Strona 19 – druk 3D jest raczej kolokwializmem, i w tym przypadku lepiej było użyć pojęcia FDM/FFF.
7. Strona 19, podpunkt e – czy powinno być tylko rozdmuchiwanie, czy wtrysk z rozdmuchem?
8. Strona 32, nazwa polistyren pojawia się po raz pierwszy, w związku z czym po nazwie polimeru można by dodać jego skrót, który nota bene pojawia się w spisie skrótów.





9. Strona 49, M_w – to raczej wagowo średni ciężar cząsteczkowy, warto by tu raczej użyć skrótu M_v , i dopisać iż jest to lepkościowo średni ciężar cząsteczkowy.
10. Pod tabelami brakuje troszkę oznaczeń skrótów, co znacznie ułatwiłoby śledzenie dyskusji oraz samych wyników, np. w tabeli 2, można by wyjaśnić pod tabelą skróty V_0 , V_1 itd.
11. Strona 64, Doktorantka pisze o „zmianach entalpii zimnej krystalizacji podczas podgrzewania” – może lepiej brzmiałoby „grzania”
12. Strona 81, zamiast słowa „dyspersyjność”, rozumiem, że chodziło o polidispersyjność.
13. W tabeli 5, nazwy kolumn są w języku angielskim.
14. Przy interpretacji wyników z analizy FTIR raczej stosowane jest sformułowanie „pasmo” a nie pik, tłumaczone bezpośrednio z angielskiego.
15. Sformułowanie użyte na stronie 88, iż „amorficzne regiony degradowane są jako pierwsze,” raczej lepiej by brzmiało w postaci „amorficzne regiony ulegałyby degradacji są jako pierwsze”.
16. Dyskusja ze strony 87 „Zmiany te mogą być związane z tworzeniem się grup winylowych w wyniku degradacji (1304 cm^{-1}), które prawdopodobnie pochodzą z grup ketonowych ($-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_2$) oraz jednoczesnym selektywnym uporządkowaniu struktury PLA, jako wzrost intensywności piku przy 1293 cm^{-1} ” – jest praktycznie identyczna z tą na stronie „Zmiany te wskazują na tworzenie się grup winylowych w wyniku degradacji (1304 cm^{-1}), prawdopodobnie pochodzących z grup ketonowych ($-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$) oraz jednoczesne selektywne uporządkowanie struktur PLA; wzrost intensywności pasma przy 1293 cm^{-1} ”. Rozumiem, że to powielenie wynikało z tożsamyh obserwacji.
17. Na stronie 106, Doktorantka użyła sformułowania „tworzywa badanych próbek”. Moim zdaniem bardziej odpowiednim byłoby użycie jedynie „badanych próbek” lub „analizowanych materiałów”.
18. Kilka źródeł literaturowych jest błędnie opisanych (np. 15 [Crossref], lub brak doi.
19. Na stronie 123, przy wartości temperatury $60\text{ }^\circ\text{C}$ brakuje symbolu stopnia.





Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

Pomimo wspomnianych nieścisłości, pracę należy ocenić pozytywnie pod względem edytorskim, szaty graficznej oraz wykorzystanego piśmiennictwa.

6. Podsumowanie recenzji

Na zakończenie recenzji chciałabym podkreślić, iż rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej „Analiza zmian struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien PLA w wyniku procesu degradacji hydrolitycznej”, przedstawia wyraźną wartość naukową oraz aplikacyjną, co jest szczególnie ważne przy awansie naukowym na stopień doktora nauk technicznych. Moja ostateczna ocena rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej jest bardzo pozytywna. Otrzymane wyniki badań wzbogacają wiedzę na temat procesu degradacji hydrolitycznej różnego typu włókien z PLA co wskazuje na możliwość dostosowania warunków prowadzenia tego procesu w zależności od budowy chemicznej, jak i struktury nadcząsteczkowej materiału wyjściowego. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia wykorzystywanych w przemyśle włókienniczym włókien o różnym stopniu orientacji. Doktorantka zaprezentowała umiejętności w zakresie obsługi nowoczesnej aparatury analitycznej, planowania eksperymentów, analizy i interpretacji uzyskanych wyników, a także formułowania trafnych wniosków.

Uważam że rozprawa doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane doktorantom określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sondra Posduć

