



Bielsko-Biała dn. 22.12.2024r.

dr hab. inż. Włodzimierz Biniś, prof. UBB

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej**

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

wykonanej pod kierunkiem **dr hab. Michała Puchalskiego, prof. PŁ**

na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej

Recenzję wykonano w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej **Pana prof. dr. hab. inż. Łukasza Kaczmarka** z dnia 18 października 2024r.

Korespondencja zawierająca powyższe pismo oraz rozprawę doktorską wpłynęła w dniu 14 listopada 2024r.

Informacja wstępna

Materiały polimerowe są wykorzystywane w inżynierii materiałowej praktycznie od początku cywilizacji człowieka. Zaliczają się do nich zwłaszcza materiały roślinne i zwierzęce, które ulegały rozkładowi w sposób naturalny. Natomiast najnowsza historia wynalazków związanych z produkcją materiałów syntetycznych zmieniła diametralnie podejście do zagospodarowania odpadów z tworzyw syntetycznych różnego rodzaju. Sytuacja jest o tyle trudna, że zawrócenie materiałów polimerowych w dotychczasowych rozwiązaniach jest kosztowne lub wręcz niemożliwe. Specyfika polimerów syntetycznych i ich modyfikacje chemiczne i fizyczne powodują występowanie w gospodarce niezliczonych frakcji materiałowych. Chociaż częściowe zastąpienie polimerów syntetycznych polimerami ulegającymi naturalnemu rozkładowi może nieco odciążyć środowisko. Jednym z niewielu polimerów syntetycznych podlegającym rozkładowi do substancji łatwo przyswajalnych przez mikroorganizmy jest polilaktyd. Oczywiście nazwa polilaktyd obejmuje całą rodzinę polimerów, które często różnią się w sposób istotny właściwościami. Podjęcie tematu degradacji pewnej rodziny polimerów jest więc z punktu widzenia rozwoju cywilizacji oraz trendów gospodarki o obiegu zamkniętym szczególnie istotne. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej myślę o produktach rozpuszczalnych procesu degradacji. Nie zostały poddane badaniom składu, ale myślę, że jest w nich zawarty potencjał substancji do powtórnej polimeryzacji.

Wartość naukowa rozprawy

Autorka rozprawy doktorskiej w sposób wystarczający dokonała przeglądu literatury zawierającej 211 pozycji. Tematyka cytowanych źródeł została trafnie dobrana do zagadnień poruszanych w części eksperymentalnej i tłumaczy nie tylko zagadnienia empiryczne ale także prawne, związane z uznaniem określonych materiałów za biodegradowalne. Rozdziały w przeglądzie literaturowym odpowiadają treściom realizowanym w części doświadczalnej, treści związane z formowaniem włókien, co stanowi punkt wyjściowy pracy oraz bardzo szczegółowo opisane zagadnienia związane z rodzajami degradacji polimerów.

Na podstawie szerokiego przeglądu literatury można odnieść wrażenie, że właściwie trudno w tym obszarze znaleźć nowe podejście do tematu degradacji czy też biodegradacji

polilaktydów, ale zakres pracy wnosi nowy ogląd degradacji hydrolitycznej w temperaturze wyższej od stosowanej nominalnie ale również równoległego wpływu innych czynników jak na przykład pH środowiska hydrolitycznego. Pomimo marginalnego wpływu tego czynnika, co wykazała Autorka pracy, jest to dobra informacja dla technologów. Ponadto powiązanie różnych odmian izomerycznych polilaktydów, parametrów formowania oraz struktury wyjściowej pozwoliło Autorce pracy na sformułowanie interesujących wniosków.

Metody badawcze wykorzystane w przebiegu prac badawczych uważam na tym poziomie dociekań za wystarczające i pozwalające na wyciągnięcie wniosków na podstawie zakładanych efektów badań. Oczywiście metody badawcze i ich zakres można rozszerzać, ale dobrą cechą naukowca jest znalezienie optymalnej ilości badań do potwierdzenia założonej tezy. Do tego watku można również zaliczyć ilość badań w poszczególnych seriach, ale tą również uważam za odpowiednią.

Przyczyny doboru warunków formowania, oraz cech środowiska hydrolitycznego autorka wyjaśniła w trakcie omawiania moich wątpliwości.

Podsumowując moje uwagi dotyczące kwestii merytorycznych chce wyraźnie zaznaczyć, że są to uwagi dotyczące głównie sposobu prezentacji i opisu wyników i mają charakter polemiczny. Wizualizacja wyników badań może być wykonana na wiele różnych sposobów a ich odbiór jest uwarunkowany indywidualnie. Nie należy więc traktować ich jako merytoryczną krytykę badań tylko jak rodzaj polemiki.

Odnosząc się do wybranych uwag do tekstu oraz formy wizualizacji danych uważam, że Autorka w przeglądzie literatury oraz w części eksperymentalnej często używa słów, które raczej są stosowane w literaturze nienaukowej. Natomiast należy podkreślić, że tego typu zwroty i formy zdań często zdarzają w literaturze naukowej co nie pomniejsza jej wartości merytorycznej. Moim zdaniem, powinniśmy jednak zwracać uwagę formę wypowiedzi, ale jednocześnie nie dopuszczać, aby to miało wpływ na ocenę merytoryczną i wartość naukową zwłaszcza w trakcie recenzji. Pewne moje uwagi w tym zakresie przekazałem Autorce rozprawy do dyskusji.

Szczegółowe uwagi do treści rozprawy.

- Strona tytułowa - w tytule rozprawy raczej nie użył bym skrótu PLA a raczej podkreślił, że dotyczy to izomerycznie różnych polilaktydów.

- W tekście często przewija się termin włókien lub materiałów sztucznych z surowców ropopochodnych. Wywodzę się ze środowiska włókienniczego i terminy: włókna naturalne odnoszą się do tych, które pozyskujemy bezpośrednio ze środowiska naturalnego. W tym także jest azbest; włókna syntetyczne - otrzymywane między innymi z surowców ropopochodnych oraz włókna sztuczne, które były produkowane z surowców (polimerów) naturalnych po ich modyfikacji chemicznej, w tym włókna wiskozowe, octanowe, kazeinowe. Lepiej jest nazywać włókna polietylenowe, poliestrowe itp. włóknami syntetycznymi.

- Rysunek 1 - tabelka wprowadza chaos ponieważ wszystkie wymienione w tabeli rodzaje tworzyw spełniają wszystkie parametry z nagłówek. Proponował bym inny układ graficzny.

- Strona 13 rozdział 1.1.1.1. W tytule podrozdziału użył bym raczej sformułowania "struktura chemiczna i nadcząsteczkowa"

- Strona 15 akapit 2. Sformułowanie " wysoka chiralność łańcuchów" dotyczyło chyba łańcuchów o wysokiej zawartości chiralnych izomerów.

- Strona 17 rys. 5. W rozprawie pisanej w języku polskim powinniśmy używać opisów w języku polskim lub ewentualnie w opisie rysunku przetłumaczyć zwroty obcojęzyczne. Natomiast opis rysunku powinien odpowiadać zawartej treści dość precyzyjnie. W tym opisie troszkę brakuje treści.

- Strona 18 zdanie: "Polilaktyd otrzymywany jest z surowców odnawialnych, w procesie fermentacji cukrów" powinno raczej brzmieć "Polilaktyd otrzymywany jest z surowców odnawialnych otrzymywanych w procesie fermentacji cukrów." Dla Autorki przekazywana treść jest oczywista, ale czytelnik może zrozumieć zdanie nieco inaczej.

- Strona 20 pkt. 2.1. We wszelkich metodach formowania możemy optymalizować uzyskane właściwości wyrobów. Gdybyśmy z góry zdefiniowali właściwości produktu i byli w stanie uzyskać zakładane cechy wyrobu to byłoby wspaniałe, ale niestety tak nie jest. Nieco zmodyfikował bym wymowę zdania.

- Strona 22. Sformułowania "przędzenie włókien" z punktu widzenia włókiennika nie jest w tym przypadku zbyt fortunne. Przędzenie raczej powinno się używać do tworzenia przędzy z włókien. Natomiast w przypadku ekstruzji stopu byłbym zwolennikiem słowa formowanie włókien. Być może nie uzyskują w tym etapie ostatecznej "formy" ale jest to bardziej adekwatne określenie.

- Str. 25 Pkt. 3.1. Uważam, że tłumaczenie terminu w tytule nie jest konieczne. Ta sama uwaga w innych przypadkach.

- Strona 36 pkt. 4. Czy ten rozdział w rozprawie doktorskiej jest potrzebny? Długo się nad tym zastanawiałem, ale w istocie rzeczy jest może najważniejszy. Badania naukowe mają prowadzić do uzyskania praktycznych rozwiązań, które mogą być zaaprobowane prawnie. Bez właściwej certyfikacji praktycznie żaden produkt nie powinien być dopuszczony do użytku. Prace przeprowadzone w rozprawie ukierunkowują wyroby z PLA do certyfikacji i dopuszczenia do ewentualnych zastosowań praktycznych oraz gospodarki cyrkularnej lub nie obciążającej nadto środowiska.

- Str 45 pkt. 5.1. W tytule rozdziału użył bym innego słowa niż ocena. Podobnie w innych przypadkach.

- Str.48. Nie wiem, czy opisywanie technik analitycznych, które nie są wykorzystywane w pracy jest zasadne. Nie jest na pewno błędne, ale wpływa na objętość pracy.

- Str 53. W opisie funkcji energii przejścia kwantowego (19) zabrakło opisu długości fali. Nie jest to znaczący błąd w odniesieniu do ostatnich odkryć fizyków zajmujących się spektrofotometrią w czasie ostatnich miesięcy, które dowodzą, że światło nie jest falą i nie ma długości fali. Być może jest to nieświadome potwierdzenie tej informacji.

- Str. 62. Tabela 1. W tabeli moim zdaniem zabrakło kolumny z krotnością rozciągu. W nazwie próbek postawił bym kreskę po D.

- Str. 62. Czy możliwe było przygotowanie wszystkich roztworów 24%? Czy stężenie 29% wynikało z właściwości technologicznych i było optymalne do formowania?

- Str 62. Opis metody – chlorek metylenu słabo rozpuszcza się w wodzie. Płukanie w wodzie będzie raczej zatrzymywać rozpuszczalnik niż go usuwać. Moim zdaniem suszenie byłoby wystarczające.

- W tabeli 2 w kolumnie rozciąg brakuje określenia pochodzenia wartości liczbowych.

- W tabeli 3 w kolumnie Xc brakuje formuły określającej wartości liczbowe.

- Str. 67. Moim zdaniem umieszczenie w tym miejscu tabelki z nazwami próbek oraz kolumnami wskazującymi określone warunki degradacji pozwoliły by czytelnikowi na usystematyzowanie czynności analitycznych i wyników badań. Natomiast są one wyjaśnione w tekście i stanowią odrębne serie wyników.

- Str. 68. Opis obserwacji mikroskopowych. Moim zdaniem opis powinien się znaleźć po przedstawieniu obserwacji mikroskopowych, tak, żeby czytelnik miał już jakieś wyobrażenie komentowanego materiału. Rysunki 19 do 21 zawierają w wierszu „Przed” te same fotografie. Jest oczywiste, że materiał wyjściowy jest ten sam, ale próbki pobrane do badań na pewno wyglądały inaczej. Jest to taka mała niekonsekwencja logiczna, z której wynikało by, że te same próbki były hydrolizowane w różnych warunkach. Szkoda, że nie ma zdjęć z mikroskopu optycznego, który może „zajrzeć” do wnętrza włókna. Obserwacje w świetle spolaryzowanym i w ciemnym polu mogą ujawnić sporo informacji na temat orientacji wewnętrznej tworzywa, krystaliczności, nieciągłości optycznej lub efektów korowych. Jednocześnie zdają sobie sprawę, że takie badania są czasochłonne i są trudne do zwizualizowania. Nie można też mnożyć badań ponad miarę o czym już wspominałem.

- Rys. 22, 23 i 24 stanowią zestawienie fotografii SEM. Pobieżna analiza zdjęć daje nam wyobrażenie o szybkości fizycznego rozpadu włókien. Właściwie od 5 dnia degradacji różnice między próbkami są niewielkie. Może wykonanie zdjęć z większymi powiększeniami pozwoliło by na ujawnienie fizycznego postępu degradacji. Ciekawe były by zdjęcia przelomów włókien. Poprzeczny rozpad włókien jest dla mnie dość dziwny i nie wiem jak go wyjaśnić. Ponadto interesujące jest silne pęcznienie włókien w pierwszych etapach hydrolizy. Czy jedynym wyjaśnieniem jest amorficzna struktura czy również zróżnicowanie radialne kohezji tworzywa?

- Rys. 25. Właściwie jest on wyjaśnieniem przyjęcia w pracy wyższej temperatury degradacji niż standardowa opisywana w literaturze. Efekt jest oczywisty. Natomiast pęcznienie włókien jest widoczne a nie jest opisane. Pomimo widocznych wzdłużnych struktur na powierzchni włókien pękają w poprzek. Może kiedyś uda się rozwiązać tą zagadkę? Być może odpowiedzialny jest proces koagulacji włókien w kąpieli i radialna dyfuzja rozpuszczalnika w ilości ponad około 75% masy roztworu?

- Rys. 26. Uwagi odnośnie tego rysunku można przenieść do pozostałych prezentacji. Interpretacja danych na tych zestawieniach jest praktycznie niemożliwa. Nakładające się na siebie duże znaczniki utrudniają na przykład porównanie trendów zmian w po określonym czasie degradacji. Ponadto opis wszystkich trzech rysunków zawiera te same znaczniki dla różnych parametrów procesu. Na przykład czerwonym kółkiem jest oznaczone pH=3.5 jak i 5 oraz 10. Rozumiem, że Autorka pracy wielokrotnie analizowała wszystkie przebiegi i zależności i są one dla niej oczywiste, to jednak czytelnik staje przed sporym wyzwaniem. Rozprawa doktorska nie

jest ograniczana objętościowo i każdy z tych trzech rysunków mógł zostać pokazany w większej skali z dodaną linią trendu lub połączonymi punktami pomiarowymi. Można również zastanawiać się nad innym zestawieniem danych pomiarowych na przykład zestawiając trzy różne polilaktydy o tych samych pozostałych parametrach procesu hydrolizy. Może były by łatwiejsze do oceny i interpretacji. Ale to oczywiście jest kwestia umowna.

- Tabela 4. Opisy kolumn powinny być w języku polskim. Natomiast dziwi mnie trochę odwrócenie typowej do tej pory kolejności wymieniania i prezentacji próbek od najmniejszej zawartości izomeru D do największej.

- Tabela 5. Oprócz wcześniejszych uwag można by usunąć w wierszach powtarzające się nazwy próbek w kolumnie 1. Tabela moim zdaniem byłaby czytelniejsza.

- Omówienie wyników pomiarów lepkości jako parametru wskazującego na zmiany masy cząsteczkowej jest dla mnie dyskusyjny. Dlaczego? Ponieważ nie ujmuje sumarycznie tej części masy próbek, która w wyniku degradacji rozpuściła się w wodzie (kąpeli hydrolitycznej). Badanie lepkości wskazuje jedynie jaki jest stan pozostałego materiału w formie stałej. Tak jak wspomniałem na początku recenzji może powinno się zainteresować substancją pozyskaną z roztworu kąpeli hydrolitycznej. Na tej podstawie powinno się wyciągnąć wnioski co do postępu degradacji - czy jest statystyczna czy bardziej nosi znamiona depolimeryzacji. Powiązanie tych obserwacji ze stopniem krystaliczności pozostałości po hydrolizie dało by szerszy obraz przebiegu procesu. Natomiast wyciągnięte przez Autorkę rozprawy wnioski końcowe są jak najbardziej właściwe.

- Str. 85 akapit 2. Autorka rozprawy w interpretacji wyników powołuje się do degradacji na poziomie cząsteczkowym i niewielkim wpływie początkowej struktury. Natomiast degradacja na poziomie cząsteczkowym przejawia się właśnie na etapie rozpadu cząsteczek do postaci rozpuszczalnej. Pozostałość po degradacji może mieć podobne właściwości fizykochemiczne, które utrudniają dyfuzję czynników hydrolitycznych lub mają zwartą budowę nadcząsteczkową.

- Rys. 28. Opis rysunku jest nieco nieprecyzyjny. Przede wszystkim jest to zestawienie widm. Przy okazji poruszę temat związany z porównywaniem widm i zestawianiem ich na wspólnej skali absorbancji. Jak wiadomo widma charakteryzują się pewnym tłem optycznym oraz absorpcyjnym wynikającym z nakładania się pasm. Trudno jest zestawić widma bez ingerencji w ich przebieg i intensywność. Praktycznie nigdy nie spotykam w literaturze precyzyjnego opisu czynności związanych z preparatyką, techniką pomiarową, doborem

parametrów pomiarowych a przede wszystkim obróbki widm, która pozwoli na racjonalne porównanie ich kształtu. Wszystkie wymienione parametry, oraz te, których nie wymieniałem, wpływają istotnie na interpretację wyników badań spektrofotometrycznych. Na razie nie spotkałem dobrego schematu takich działań. Porównanie intensywności pików bez powołania na odpowiednie działanie normalizujące widma jest dość wątpliwe. Lepiej powołać się na proporcje pasm w widmach. W opisach badań spektrofotometrycznych pojawiło się nieco błędów liczbowych z przywołaniem różnych położenia maksimum lokalnego pasm. Pomiar intensywności zjawiska rezonansu fotonów z ugrupowaniem jest praktycznie niemożliwy. Nakładanie się pasm położonych w sąsiedztwie wpływa na położenie maksimum wierzchołka. Nawet rozkład widm na pasma składowe jest obarczony wieloma czynnikami zależnymi od chwilowego wyboru parametrów rozkładu. Jak na razie optymalne jest całkowanie powierzchni widm i ich zestawianie po sprowadzeniu do jednakowych wartości pól.

- Rys. 51. Pochodne widm są dobrym narzędziem do obserwacji blisko położonych lub nakładających się pasm. Taka analiza jest rzadko spotykana w literaturze i umieszczenie jej w tekście i analizie widm zasługuje na uznanie. Natomiast w każdym z przypadków wynik różniczkowania jest zależny od parametrów tego procesu, w tym doboru funkcji, zakresu różniczkowania i stopnia wielomianu. Dla wnikliwego czytelnika, jakim z reguły bywa recenzent, było by wskazane podanie tych parametrów i ich uzasadnienie. Natomiast domyślam się, że Autorka rozprawy kierowała się jak najlepszym "odwzorowaniem" przebiegu załamania linii widma pozycjami i proporcjami przebiegu drugiej pochodnej i musi być przede wszystkim powiązane z rozdzielczością pomiarową. Nie jest to zadanie proste i wymaga sporego doświadczenia. Taka uwaga praktyczna: druga pochodna "odwraca do góry nogami" przebieg widma. Pomnożenie drugiej pochodnej przez -1 pozwoli na dopasowanie położenia maksimum drugiej pochodnej do maksimum widma.

- Punkt 4.5. Analiza dyfraktogramów jest dość bliska analizie widm w podczerwieni. Rozpoczynając opis wyników dobrze byłoby pokazać przykładowy rozkład na poszczególne refleksy z podaniem zastosowanych funkcji i rozkładu tła. Znormalizowanie intensywności "surowych" dyfraktogramów również byłoby wskazane.

- Punkt 4.6. Opis wyników badań DSC jest wręcz karkołomny. Olbrzymia ilość danych i przebiegów ujęta w różnych porównaniach i zestawieniach. Ponadto opis i interpretację komplikuje proces drugiego grzania materiału w badaniach DSC. Wyjściowe próbki zostały

uformowane z roztworu oraz procesami hydrolitycznymi a drugie przebiegi ogrzewania są efektem badania materiału zestalonego ze stopu. Oba procesy formowania struktur nadcząsteczkowych różnią się od siebie. Ich porównanie Autorka wykorzystuje bardzo dobrze i logicznie. Może, gdyby opis był przeplatany zestawami termogramów to czytelnik mógłby nadażyć za wiedzą i umiejętnościami Autorki rozprawy. Uważam, że zbiorcze zestawienie parametrów DSC ułatwiło by zrozumienie zjawisk termodynamicznych.

Podsumowanie.

Temat rozprawy doktorskiej i wszystkie podjęte działania empiryczne, analityczne i naukowe wpisują się w obecny klimat oszczędności materiałowych oraz szacunku dla otoczenia.

Czy Dyscyplina Inżynierii Materiałowej jest odpowiednia do podjętych zadań, prowadzonych badań i ich potencjalnych zastosowań? Odpowiedź jest oczywista. Jak tłumaczę studentom - inżynieria materiałowa jest matką wszystkich nauk oraz podstawowym napędem cywilizacji.

Podjęty temat pozwala na głębokie zrozumienie procesów hydrolitycznych polimerów jakimi są odmiany polilaktydów. Co ważne, w tym procesie powstają zapewne cząsteczki pochodne kwasu mlekowego lub sam kwas mlekowy. Ten natomiast może być bezpośrednio wykorzystany do produkcji celulozy bakteryjnej - również biodegradowalnego polimeru.

Głęboka analiza wpływu parametrów chemicznych jak i nadcząsteczkowych polilaktydów może umożliwić projektowanie wyrobów o założonym czasie "życia" w określonych warunkach użytkowania. Przyczyni się również do produkcji wyrobów, które mogą uzyskać odpowiedni certyfikat jakości i recyklingu. Wyzwania te są nie tylko wymysłem ekologów ale przede wszystkim przyszłością produkcji wyrobów jednorazowego użytku, opakowaniowych a chyba najważniejszych zastosowań w medycynie jako elementy implantów lub nici chirurgicznych i opatrunków.

Na uwagę zasługuje umiejętność Autorki rozprawy do planowania, prowadzenia i interpretacji wyników zwłaszcza w powiązaniu z innymi technikami analitycznymi. Ilość informacji i wniosków pozyskanych z tych badań jest imponująca. Ponadto Autorka publikacji jest w stanie ogarnąć ogromne macierze wyników i wyciągnąć z nich logiczne wnioski. Myślę, że być może w pracy zostało wprowadzonych zbyt wiele zmiennych.

Merytoryczna ocena pracy jest więc jak najbardziej pozytywna.

Uwagi krytyczne (oczywiście podlegające polemice) są zawsze indywidualnym podejściem recenzenta do tekstu. Forma i budowa zdań może być bardzo różna, natomiast uważam, że tekst techniczny powinien być bardziej suchy w ozdóbki i zapożyczenia z mowy potocznej. Pojawiły się również błędy gramatyczne, składniowe i logiczne - ale, co chce podkreślić, w niewielkim stopniu wpływają na odbiór tekstu przez czytelnika.

Kolejnym elementem, który chciałbym ująć w recenzji jest forma prezentacji wyników badań. W tym tekście, moim zdaniem, nie wygląda to najlepiej - co przekazałem doktorantce jako jedne z uwag do pracy i poprosiłem o bardziej czytelne prezentowanie wyników w trakcie prezentacji pracy w trakcie obrony.

Podsumowując moją recenzję chcę zaznaczyć, że wiele moich uwag ma charakter polemiczny i niekoniecznie muszą być właściwe i odpowiednie do recenzowanej pracy. Praca jest wartościowa nie tylko pod względem poznawczym ale przede wszystkim jest dowodem na umiejętności poruszania się w obszarze inżynierii materiałowej a w tym w szczególności zrozumienia procesów i zależności w całym zakresie struktur materiałowych i technologii ich modyfikacji.

Po zapoznaniu się z pracą doktorską uważam, że rozprawa spełnia ustawowe wymogi stawiane doktorantom i określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018r. - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2024r. poz. 1571 z późniejszymi zmianami.).

W związku z tym zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Zalewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

22 grudzień 2024r.

data sporządzenia recenzji



.....
podpis recenzenta