

**Prof. dr hab. Beata Podkościelna**

Katedra Chemii Polimerów  
Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,  
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin  
tel: +48 81 524 22 51 w. 131

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Darii Lisewskiej

pt.

*„Wpływ warunków wytlaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej”*

**Podstawa:** uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz pismo Pani Dziekan Wydziału Chemii UMK w Toruniu prof. dr hab. Iwony Łakomskiej z dnia 15 lipca 2024 r.

**Podstawa prawna:** art. 190 ust. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami).

### Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr Darii Lisewskiej wykonana została w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Sieć Badawcza Łukasiewicz w Toruniu pod opieką naukową prof. dr hab. Tomasza Ligora oraz promotora pomocniczego dr inż. Andrzeja Staśka. Badania powstały w wyniku realizacji projektu „Doktorat wdrożeniowy”.

Zasadniczym celem naukowym przedstawionej do recenzji dysertacji była ocena wpływu procesu wytlaczania różnych warunkach przetwórczych, dwóch komercyjnie dostępnych polimerów: polietylenu małej gęstości i polilaktydu. Do tego celu zastosowano wytlaczarkę dwuślimakową współbieżną. Użyto następujące zmienne parametry:

-temperatura procesu,



- prędkość obrotowa ślimaków i
- konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego.

Dla otrzymanych, przetworzonych materiałów zbadano i oceniono właściwości mechaniczne, termiczne i reologiczne. Dokonano również porównania otrzymanych wyników do materiału wyjściowego. Ważny element pracy stanowiły badania, w których dokonano analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wytłaczania.

W swojej pracy Autorka wyznaczyła sobie szereg szczegółowych celów badawczych, wśród których można wymienić:

- Optymalizacja i dobór warunków procesu wytłaczania LDPE i PLA.
- Opracowanie metodyki pobierania i identyfikacji produktów gazowych wydzielających się podczas procesu wytłaczania.
- Ocena właściwości mechanicznych, reologicznych i termicznych tworzywa polimerowego po procesie wytłaczania na podstawie przeprowadzonych analiz m.in. wytrzymałościowych, ciężaru cząsteczkowego czy DSC.
- Ocena wpływu warunków procesu wytłaczania na wydzielające się gazowe produkty powstałe podczas tego procesu.

Tematyka rozprawy doktorskiej przedstawiona przez mgr Darię Lisewską jest ciekawa i ma wyraźny aspekt praktyczny. Dotyka ona takich tematów jak przetwórstwo polimerów oraz jego wpływ na właściwości otrzymywanych tworzyw. Polimery oraz inne materiały otrzymane na ich bazie, czyli tworzywa, kompozyty czy blendy są powszechnie stosowane w przemyśle, budownictwie, transporcie, medycynie czy w życiu codziennym. Wyroby z polimerów powstają w procesach przetwarzania tworzyw sztucznych. Z uwagi na ogromną skalę „konsumpcji” przez wymienione wcześniej branże, materiały te są otrzymywane w milionach ton i stosowane do coraz bardziej zaawansowanych zastosowań. Proces ich wywarzania powinien być jak najbardziej racjonalny, ekonomiczny, ekologiczny i bezpieczny. Podczas procesów przetwórstwa zachodzą w tworzywach złożone zjawiska fizyczne a często i chemiczne których celem jest uzyskanie pożądaných wyrobów. Zrozumienie jaki jest wpływ warunków przetwórstwa na przebieg tych zjawisk, a następnie na właściwości otrzymywanych wyrobów ma istotne znaczenie



dla przetwórstwa tworzyw. Wszystkie opracowania w tym temacie są bardzo cenne i wpisują się w aktualne nurty badań naukowych.

### **Ocena układu rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr Darii Lisewskiej została napisana w języku polskim i przygotowana w układzie typowym dla prac eksperymentatorskich. Praca składa się z 10 części i obejmuje: krótki *Wstęp* wprowadzający w idee badań, *Część teoretyczną* obejmującą przegląd literatury ilustrującej aktualny stan wiedzy w temacie przetwórstwa i badań polimerów oraz zawiera opis właściwości najważniejszych stosowanych w przemyśle polimerów oraz ich degradację (146 pozycji literaturowych, 29 stron); *Cel i Zakres* realizowanej pracy; *Materiały i metody* z danymi technicznymi zastosowanych tworzyw polimerowych oraz użytej metody wyłaczania, oraz z opisem przeprowadzonych badań; *Część eksperymentalną* z opisem otrzymanych wyników m.in. właściwości mechanicznych PE i PLA, właściwości materiałowych tj, DSC, szybkość płynięcia, GPC, analiza gazów (84 strony), następnie przedstawione jest *Podsumowanie i wnioski* (4 strony) wraz z informacją o opracowaniu procedury badawczej dotyczącej analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wyłaczania; kolejną część pracy stanowi *Streszczenie* oraz wykaz cytowanych odnośników literaturowych (210 pozycji). Całość pracy kończą złączniki (tabele z danymi, 26 tabel).

Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Całość dysertacji obejmuje 206 stron maszynopisu i zawiera 72 tabele, 53 rysunki oraz spis używanych w pracy oznaczeń i skrótów.

Praca napisana jest dosyć starannie jedynie to co zaburza estetykę pracy to jakość i styl części rysunków umieszczonych w cz. teoretycznej np. rys. 2, 4, 7, 8, 9, 22. Brak jest jednolitego stylu tzn. czcionka, wielkość atomów i długość wiązań. Część wzorów jest na tyle prostych, że można je narysować samodzielnie korzystając z prostych programów do rysowania wzorów chemicznych, tak aby uzyskać lepszą jakość rysunków. W przypadku części rysunków przedstawiających np. fragmenty struktury brak jest odnośnika literaturowego (lub informacji, że Doktorantka jest Autorką rysunku).

Analizując układ pracy zdaniem Recenzenta informacje takie jak życiorys czy spis dorobku zwyczajowo przedstawia się na końcu dysertacji jako dodatkowe informacje.



### Ocena merytoryczna rozprawy

Dysertację mgr Darii Lisewskiej rozpoczyna wprowadzenie w zagadnienia dotyczące wzrostu zapotrzebowania na tworzywa sztuczne oraz ich wpływu na środowisko z uwagi na ich degradację. W ramach części teoretycznej Doktorantka opisała zwięźle historię tworzyw polimerowych, które zaczęto masowo produkować po II wojnie światowej. Odgrywają one kluczową rolę we współczesnym przemyśle, a ich produkcja stale rośnie. Następnie Autorka skupiła się na polimerach, podając ich definicję oraz wybrane metody otrzymywania. Kolejny podrozdział poświęcony jest katalizatorom, opisując głównie te najpopularniejsze, czyli katalizatory Zieglera-Natty.

Rozdział drugi pracy to *Zastosowanie tworzyw polimerowych* w którym wymienione są sektory gospodarki, w których stosuje się tworzywa sztuczne.

Rozdział trzeci opisuje *Naturalne tworzywa polimerowe* i tutaj mam pewien dysonans jako osoba zajmująca się polimerami. Słowo „tworzywo” zazwyczaj stosuje się w kontekście materiałów wytworzonych przez człowieka. Ewentualnie możemy użyć zwrotu „tworzywo naturalne” w przypadku, gdy użyty materiał może być przystosowany do praktycznego użycia tylko poprzez proste procesy takie jak m.in.: cięcie, skrawanie, mielenie. Autorka opisuje w tym Rozdziale celulozę i chitozan, oba te biopolimery zazwyczaj są używane po obróbce chemicznej. Lepszym określeniem byłoby użycie nazwy *Naturalne polimery* lub po prostu *Biopolimery*, takie określenia są jednoznaczne.

Rozdział 4 dysertacji poświęcony jest *Syntetycznym tworzywom polimerowym*. I tutaj również można było zastosować krótszą nazwę np. Polimery czy Syntetyczne polimery. Użycie słowa *tworzywo* w kontekście „czystych” polimerów typu polietylen czy polipropylen, polichlorek winylu czy politereftalan etylenu jest nieprecyzyjne. Należy odróżnić tutaj tworzywo sztuczne od polimeru, które to nazwy w mowie potocznej stosowane są zamiennie co jest błędem. Na stronie 29 Autorka podaje: „*Syntetyczne tworzywa polimerowe wytwarzane są z surowców kopalnych. Posiadają wysoką odporność na degradację*” Proszę uszczegółwić, na degradację termiczną i UV również? W tym rozdziale Doktorantka opisuje krótko trzy polimery syntetyczne tj. polietylen, polipropylen, poli(tereftalan etylenu).

Kolejny Rozdział 5 zawiera informacje na temat *Biodegradowalnych tworzyw polimerowych*. Autorka prezentuje m.in. budowę i charakterystykę polilaktydu - jednego z najczęściej produkowanych komercyjnie tworzyw biodegradowalnych; budowę i



właściwości polikaprolaktonu oraz coraz częściej stosowane polihydroksyestry typu PHA. Następny Rozdział zawiera charakterystykę przetwórstwa polimerów w tym proces wytlaczania z budową wytłaczarki, formowanie wtryskowe, formowanie z rozdmuchem. Rozdziały 7 i 8 dotyczą degradacji polimerów ze szczególnym naciskiem na PE i PLA. Ostatnim zagadnieniem opisanym w cz. teoretycznej pracy jest temat degradacji tworzyw podczas wytłaczania oraz metody analizy pozwalające na określenie zachodzących zmian w tworzywie.

Kolejną część dysertacji stanowi zwięzły *Cel pracy* który ogólnie dotyczy określenia wpływu warunków procesu wytłaczania tworzyw polimerowych na właściwości oraz gazowe produkty powstałe podczas procesu wytłaczania. To czego zabrakło mi w tej części pracy to postawionej jasno hipotezy badawczej. Mieści się ona w zaprezentowanym *Celu pracy*, ale wymaga samodzielnego doszukiwania się w dysertacji. Część eksperymentalną pracy Autorka rozpoczęła od przedstawienia właściwości fizycznych stosowanych, handlowych polimerów LDPE i PLA oraz parametrów stosowanej wytłaczarki. Opisany został także dokładnie sam proces wytłaczania. Autorka zamieściła zestawienie parametrów procesów wytłaczania dla LDPE i PLA. Procesy te prowadzono w zakresach temperaturowych 140-300 °C dla LDPE i 210-250 °C, proszę o informację czym kierowano się przy wyborze tych temperatur?

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawiła badania właściwości mechanicznych tj. uduarność z karbem, statyczne rozciąganie, zginanie trzypunktowe. Badania prowadzono na kształtkach wykonanych zgodnie z normą PN-EN ISO 294-1. Kolejne przeprowadzone badania to analiza DSC, badania reologiczne przy użyciu plastometru. Wyznaczono liczbowo i wagowo średnią masę cząsteczkową, stopień polidispersyjności oraz przeprowadzono badania produktów gazowych wydzielanych podczas procesu wytłaczania na chromatografie gazowym ze spektrometrem mas. Dla uzyskanych oznaczeń wykonano także analizę statystyczną.

Kolejny rozdział liczący 85 stron zawiera analizę i omówienie wyników. Autorka na wstępie przedstawia tabelę z opisem wszystkich 36 próbek. Następnie, po kolei konsekwentnie prezentowane są wyniki badań mechanicznych dla PE a następnie dla PLA. Po każdej części Autorka przedstawia krótkie podsumowanie właściwości co jest bardzo przydatne do rozeznania się w dużej ilości prezentowanych danych w formie słupków (ponieważ zestawienia tabelaryczne dla tych badań umieszczone są na końcu dysertacji). Kolejne wykonane badania to skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).



Doktorantka dokonała bardzo szczegółowej analizy otrzymanych wyników, w swoich wnioskach wspomagała się fachową literaturą co świadczy o dobrym przygotowaniu teoretycznym do badań. Jest to szczególnie istotne, gdy otrzymane wyniki nie wykazują znaczących różnic, tak jak to miało miejsce w przypadku analizy DSC dla polietylenu (*....przetwarzanie PE w różnych warunkach procesu wylączania nie wpływa na jego właściwości termiczne*).

Opisując i analizując badania GPC Autorka pisze: *Przeprowadzona analiza GPC dla PLA wykazała spadek wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego wraz ze wzrostem wszystkich trzech zmiennych: temperatury wylączania, prędkości obrotowej ślimaków oraz przy zastosowaniu układu uplastyczniającego składającego się z większej ilości stref ugniatająco-mieszających*. Proszę podać jakie jeszcze inne czynniki mogą wpływać na ten trend.

Dużo uwagi w swojej pracy Doktorantka poświęciła analizie gazowych produktów degradacji. Degradacja w wyniku procesów przetwórczych jest niezwykle ważna, ponieważ prowadzi do nieodwracalnych zmian w strukturze polimerów co ma wpływ na właściwości użytkowe otrzymanych produktów. Degradacja tworzyw polimerowych zachodząca podczas procesu wylączania jest skutkiem jednoczesnego działania wielu czynników, wśród których wymienić można: temperaturę, naprężenia mechaniczne, a także czas oddziaływania. Do oceny gazowych produktów degradacji tworzyw sztucznych bardzo użytecznym narzędziem jest analiza termogravimetryczna sprzężona z analizą gazów. Dlaczego nie zastosowano pomocniczo tej metody? Jakie wady/zalety wskazałaby Pani w porównaniu do analizy zaproponowanej przez Panią przy użyciu GC/MS.

Podsumowując część eksperymentalną dysertacji mgr Darii Lisewskiej mogę stwierdzić, że została poprawnie zaplanowana i w pełni zrealizowana. Wszystkie badania zaprezentowane są w sposób zrozumiały a wyciągnięte wnioski są logiczne i podparte danymi literaturowymi.

Reasumując, do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej należy zaliczyć:

1. określenie wpływu zmiennych warunków przetwarzania tworzyw polimerowych na zmiany właściwości mechanicznych, reologicznych i termicznych handlowo dostępnych, popularnych polimerów (LDPE i PLA) w wyniku obróbki przy użyciu wylączarki dwuślimakowej współbieżnej.





2. Opracowanie metody pobierania i analizy produktów gazowych w trakcie procesu wylączania.

Chciałabym jednak wyraźnie podkreślić, że żadna z przedstawionych powyżej uwag czy sugestii nie umniejsza wartości merytorycznej prezentowanych badań, jest tylko polem do dyskusji, jak również nie wpływa na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Nakreślone przez Autorkę cele badawcze zostały w pełni wykonane, a uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej, czego najlepszym dowodem są artykuły naukowe opublikowane w czasopismach z IF. Widać, że Pani mgr Daria Lisewska jest już doświadczonym i świadomym badaczem co przejawia się w szczegółowym opisie i analizie prezentowanych badań.

#### **Całkowity dorobek naukowy:**

Pani mgr Daria Lisewska posiada w swoim dorobku naukowym 8 publikacji z IF=ok. 18 oraz jeden rozdział w monografii. Uczestniczyła w 8 konferencjach naukowych, gdzie zaprezentowała wyniki badań w 21 prezentacjach (posterowych lub komunikatach niestety nie jest to doprecyzowane). Jest współautorką 5 zgłoszeń patentowych. W ramach pracy w Łukasiewicz-IMPIB była wykonawcą w 9 projektach badawczych i badawczo-rozwojowych oraz była kierownikiem 4 projektów działalności statutowej w Łukasiewicz-IMPIB. Dorobek naukowy pani mgr Darii Lisewskiej jest moim zdaniem wyróżniający.

#### **Wniosek końcowy:**

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez

**Panią mgr Darię Lisewską** dysertacja pt:

*„Wpływ warunków wylączania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej”*

spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, ujęte w art. 13 pkt. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia



2018 r. poz. 1668 z późn. zm.), dlatego też kieruję do *Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu* wniosek o **dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.**

Podkościelna Beata

Lublin, 02.09.2024

