

Gdańsk, 23 września 2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Darii Lisewskiej

pt.

Wpływ warunków wytłaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej

wykonanej pod kierunkiem promotora Prof. dr hab. Tomasza Ligora oraz opiekuna pomocniczego dr inż. Andrzej Staśka (Sieć Badawcza Łukasiewicz – IMPiB)

WPROWADZENIE

Parametry przetwarzania polimerów w stanie plastycznym mają znaczący wpływ na degradację termiczną i mechaniczną zachodzącą w różnym stopniu podczas ich przetwórstwa z powodu wysokich temperatur, ścinania mechanicznego i czasu przebywania.

PLA ma znacznie niższą temperaturę degradacji niż LDPE, co sprawia, że kontrola temperatury podczas wytłaczania jest dla PLA bardziej krytyczna. LDPE jest bardziej odporny na degradację termiczną, ale nadal może ulec degradacji, jeśli zostanie przegrzany lub wystawiony na działanie tlenu przez dłuższy czas. Podczas gdy zarówno LDPE, jak i PLA ulegają degradacji podczas wytłaczania dwuślimakowego, PLA jest bardziej wrażliwy na temperaturę, wilgoć i naprężenia mechaniczne niż LDPE. Staranna kontrola parametrów wytłaczania, takich jak temperatura, prędkość ślimaka i czas przebywania, ma kluczowe znaczenie dla zminimalizowania degradacji, szczególnie w przypadku PLA.

Badania przedstawione w pracy wykonano w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, należącym do Sieci Badawczej Łukasiewicz oraz w Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu na Wydziale Chemii, W Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky, a także w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Praca miała na celu opracowanie skutecznej i sprawnej metody oceny degradacji materiału w trakcie przetwórstwa, do czego miało doprowadzić zweryfikowanie czy analiza produktów gazowych wydzielanych w trakcie przetwórstwa LDPE lub PLA przez wytlaczanie w układzie dwuślimakowym pozwala na wychwycenie zmian degradacyjnych.

CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Rozprawa doktorska mgr Darii Lisewskiej została opracowana w ramach II edycji programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „Doktorat wdrożeniowy”. Doktorantka jest zatrudniona w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i barwników w Toruniu.

Rozprawa jest przedstawiona na 180 stronach formatu A4 i podzielona jest w sposób następujący: Część teoretyczna [I. Wstęp (1. Przemysł tworzyw polimerowych, 2. Zastosowanie tworzyw polimerowych, 3. Naturalne tworzywa polimerowe, 4. Syntetyczne tworzywa polimerowe, 5. Biodegradowalne tworzywa polimerowe, 6. Przetwórstwo tworzyw polimerowych, 7. Degradacja tworzyw polimerowych, 8. Metody analizy zmian degradacyjnych tworzyw polimerowych); II Cel pracy; III Materiały i metody) Cześć eksperymentalna (IV. Wyniki: 1. Proces wytlaczania, 1.1. Właściwości mechaniczne PE, 1.2. Właściwości mechaniczne PLA, 1.3. Właściwości struktury materiałowej PE, 1.4. Właściwości struktury materiałowej PLA, 1.5. Analiza produktów gazowych); V. Podsumowanie i wnioski, VI. Opracowanie procedury badawczej analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wytlaczania; VII. Streszczenie: VIII. Abstrakt, IX. Literatura, X załącznik (Tabele z wynikami badań, dodatkowe 26 stron)

OMÓWIENIE CZĘŚCI TEORETYCZNEJ

Część teoretyczna rozprawy zajmuje 39 stron, ale znaczną jej część zajmują informacje o charakterze podstawowym, dotyczące metod otrzymywania tworzyw sztucznych oraz polimerów nie stosowanych w pracy, które można pozyskać z ogólnie dostępnych źródeł.

Z drugiej strony, zagadnienia powiązane z tematyką badań, jak degradacja tworzyw polimerowych, degradacja polietylenu, degradacja polilaktydu, degradacja tworzyw podczas wytlaczania, metody analizy zmian degradacyjnych tworzyw polimerowych omówione są na zaledwie ośmiu stronach części teoretycznej. Co prawda, wcześniejsze prace innych badaczy dotyczące degradacji tworzyw sztucznych (głównie polietylenu i polilaktydu) są komentowane

przy omawianiu wyników części eksperymentalnej. W części eksperymentalnej przedstawione jest 55 prac naukowych, które nie były omówione w części teoretycznej, gdzie powinien być podsumowany stan wiedzy na temat wpływu warunków wytlaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej, jak w tytule pracy.

W części teoretycznej szereg stwierdzeń wymaga sprostowania, co jest przedstawione poniżej.

We wstępie, na str. 20 znajdujemy: „Przetworzone i otrzymane materiały analizowano pod względem właściwości mechanicznych, termicznych i reologicznych jakie zaszły w wyniku przetwarzania materiału w porównaniu z materiałem w stanie nieprzetworzonym.” Stwierdzenie o badaniu materiału nieprzetworzonego występuje w wielu miejscach rozprawy. Nie jest to zgodne z prawdą. Materiał w stanie nieprzetworzonym, czyli w postaci granulatu, nie może służyć do badania właściwości mechanicznych. Wtrysk też powoduje degradację polimerów.

Na str 21 polimery są definiowane jako „związki wielkocząsteczkowe, które składają się z makrocząsteczek zbudowanych z powtarzających się jednostek strukturalnych (merów)”. Polimery nie składają się z makrocząsteczek, ale są makrocząsteczkami. Definicja IUPAC jest następująca: „Polimer jest to cząsteczka o wysokiej masie molowej względnej, której struktura zasadniczo obejmuje wielokrotne powtórzenie jednostek pochodzących, rzeczywiście lub koncepcyjnie, z cząsteczek o niskiej masie molowej względnej.

<https://goldbook.iupac.org/terms/view/M03667>

Na str. 22 opis polikondensacji błędnie wprowadza etapy procesu polikondensacji: „W pierwszym przypadku grupy funkcyjne (np. -COOH, -OH, -NH₂) dwóch monomerów reagują ze sobą tworząc najpierw dimer, następnie dimery reagują ze sobą tworząc tetrametry itd.”.

Na str. 22 polimeryzacja przedstawiona jest następująco „Proces polega na łączeniu się cząstek monomeru w łańcuchu.” Polimeryzacja nie polega na ustawianiu się cząstek monomeru w łańcuch a potem w ich łączeniu.

Na str. 23 jest prawdziwa informacja „Za pomocą ROP otrzymywany jest polilaktyd (PLA) [13–15]”, ale odnośnik literaturowy [15] nie dotyczy polimeryzacji PLA [15. Carlmark A, Larsson E, Malmström E. Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review.]

Na stronie 23 prosty proces polimeryzacji rodnikowej przedstawiony jest na przykładzie nietypowej, eksperymentalnej polimeryzacji rodnikowej inicjowanej ultradźwiękami (Mckenzie, T.G., Karimi, F., Ashokkumar, M., Qiao, G.G., 2019. Ultrasound and Sonochemistry for Radical Polymerization: Sound Synthesis. Chemistry – A European Journal 25, 5372–5388. <https://doi.org/10.1002/chem.201803771>), jednak bez wymieniania istotnego

zjawiska kawitacji i nazywając propagację namnażaniem. Można porównać: Str. 23, „Schemat 1. Szereg reakcji związanych z polimeryzacją rodnikową, gdzie można wyróżnić następujące etapy: (1) oddziaływanie monomeru (M) lub rozpuszczalnika (S) z czynnikiem inicjującym polimeryzację (b) generującym aktywne rodniki; (2) inicjacja; (3) namnażanie; (4) terminacja dwucząsteczkowa z wytworzeniem polimeru (P).” Opis reakcji w cytowanej pracy jest bardziej dokładny: „where: (A) interaction of the monomer (M) or solvent (S) with the cavitation bubble (b) to generate active radicals; (B) initiation; (C) propagation; (D) bimolecular termination to yield polymer, P; and (E) interaction of the polymer (P) with the bubble, leading to degradation and forming macroradicals.”.

Str. 23 – czy polimeryzacja ATRP jest rzeczywiście stosowana do produkcji kosmetyków i wydruków atramentowych?

Str. 27: „Chityna naturalnie występuje w egzoszkielecie bezkręgowców, takich jak mięczaki, skorupiaki, owady, grzyby i algi.” Grzyby i algi nie należą do bezkręgowców.

Na str. 29 umieszczono „Rysunek 6. Szkielety węglowe najbardziej rozpowszechnionych tworzyw polimerowych: a) LDPE, b) HDPE, c) PP, d) PVC, e) PET.” W przypadku polimerów o zdefiniowanej budowie wystarczające jest przedstawienie struktury chemicznej meru, zapewne więc zamierzano przedstawić rozgałęzienia łańcuchów węglowych, jednak nie wykonano tego właściwie. LDPE przedstawiono na rys 6. jako makrocząsteczkę zawierającą najwyżej cztery grupy CH₂ pomiędzy punktami rozgałęzień. Jest to dalekie od rzeczywistości. Stopień krystaliczności LDPE jest rzędu 50%, więc polimer ten musi zawierać długie, liniowe segmenty. W pracy „Analysis of Chain Branch of Polyolefins by a New Proton NMR Approach” <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.5b04357>, podano, że rzeczywiste ilości łańcuchów bocznych w LDPE są rzędu kilkunastu na 1000 atomów węgla. Dla porównania, HDPE wykazuje wysoki stopień krystaliczności, rzędu 95% , co wynika z minimalnej ilości rozgałęzień, tak małej, że ogólnie przyjmuje się, że HDPE ma budowę liniową i dlatego schemat łańcucha węglowego HDPE, Rys 6. B, jest również błędny. Zawartość trzeciorzędowych atomów węgla w polietylenie wpływa na jego podatność na degradację termooksydacyjną i mechanotermiczną. Powyższe uwagi dotyczą też rysunku 7 na str. 30, mającego przedstawić struktury polietylenu - LDPE i HDPE.

Tabela 1 na str. 30 „Porównanie wybranych wartości LDPE i HDPE” , wartości właściwości wytrzymałościowych w MPa podaje z dokładnością do setnych miejsc po przecinku. Jeśli w tabeli mają być przedstawione informacje ogólne, to wartości parametrów powinny być charakteryzowane przez odpowiednie zakresy liczbowe. W tejże tabeli wydłużenie przy rozciąganiu podane jest w MPa. Powinno być wydłużenie względne przy

rozciąganiu, a jednostką jest %. Nie jest to tylko pomyłka dotycząca jednostki, gdyż wartość wydłużenia względnego przy rozciąganiu LDPE wynosi przykładowo 450% w przypadku folii rozciąganej w kierunku wzdłużnym (Malen E FABS 23-D022, stosowany w pracy, dane producenta).

Na str. 30 jest napisane, że „Str. 30 LDPE jest mieszaniną krótkich i długich rozgałęzionych łańcuchów polimerowych o różnej długości.”. Podkreślenie obecności tylko długich i krótkich łańcuchów polimerowych jest błędne, co udowadniają liczne badania rozkładu mas molowych LDPE, na przykład „Molecular weight distribution in low-density polyethylene polymerization; impact of scission mechanisms in the case of a tubular reactor” DOI: [10.1016/j.ces.2004.02.002](https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.02.002).

Str. 32. „Obecnie reaktory rurowe są częściej stosowane niż autoklawy ze względu na ich zalety, takie jak szybsza polimeryzacja [61]”. Główną zaletą reaktorów rurowych jest łatwość odprowadzania ciepła, a pozycja literaturowa [61] nie dotyczy polimeryzacji etylenu (61. Evode N, Qamar SA, Bilal M, Barceló D, Iqbal HMN. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. Case Stud Chem Environ Eng. 2021;4:100142.)

Str. 34 „Obecnie DuPont jest czołowym producentem PLA pod marką Nature Works [36,77].” Nature Works nie jest marką PLA, ale producentem polilaktydu, np. pod marką Ingeo™ Biopolymer 4032D.

Str. 35 „Niższe zużycie energii oraz wytwarzanie z naturalnych surowców odnawialnych powoduje, że produkcja PLA jest korzystniejsza niż produkcja konwencjonalnych tworzyw polimerowych [77].” W pozycji literaturowej 77 (Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. Adv Drug Deliv Rev. 2016;107:367-392.) PLA jest porównywany do innych biopolimerów, nie do konwencjonalnych tworzyw. PLA pozostaje polimerem znacznie droższym od polietylenu, czy polipropylenu.

Str. 39. „Rysunek 18. Typy układów uplastyczniających w wylączarkach dwuślimakowych [92].” Pozycja [92] jest zacytowana niedokładnie jako: „Bienioszek, G., et al. Wpływ warunków wylączania w wylączarce dwuślimakowej na ujednorodnienie kompozytu. 2015.” Prawidłowe cytowanie jest następujące: Bienioszek, G., Krzysteczko, J, Matula, G. Wpływ warunków wylączania w wylączarce dwuślimakowej na ujednorodnienie kompozytu, Prace Studenckich Kół Naukowych, zeszyt nr 37/2016, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W rzeczywistości rysunek ten pochodzi z

innej publikacji, cytowanej w źródle [92] jako: 2. J.W. Sikora, Selected problems of polymer extrusion, Politechnika Lubelska, Lublin, 2008.

Str. 40 „Formowanie wtryskowe jest jednym z najważniejszych procesów przetwórczych stosowanych w przemyśle od 1973 roku.” Oczywiście pomyłka, pierwsza wtryskarka została opatentowana w 1872 roku, a pierwszą wtryskarkę z uplastycznianiem ślimakowym zbudowano w 1946 roku. <https://nbplastics.com/resources/brief-history-plastic-injection-molding/>

Str. 42 : „Degradacja tworzyw polimerowych polega na stopniowej defragmentacji tworzywa pod wpływem zjawisk abiotycznych i biotycznych. Proces ten trwa, aż do momentu, w którym wielkość cząstek wg badaczy staje się potencjalnie niebezpieczna dla ludzi poprzez wytworzenie cząstek mikroplastiku [110,111].” Lepiej określać degradację tworzyw polimerowych jako defragmentację łańcuchów polimerowych i proces ten nie zatrzymuje się w momencie, kiedy powstają cząstki mikroplastiku.

Str. 48: „zmiany liczby falowej próbki polimeru określone za pomocą techniki podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)” Próbka nie ma liczby falowej.

Str. 48: „Pomiar stopnia krystaliczności jest istotny ze względu na proces degradacji, który rozpoczyna się w fazie amorficznej, gdzie wnikanie tlenu jest łatwiejsze niż w uporządkowanej strukturze krystalicznej” Jeśli proces degradacji rozpoczyna się w fazie amorficznej, to nie będzie wpływał na stopień krystaliczności, dotyczący fazy uporządkowanej. Procesy degradacyjne fazy amorficznej polietyleny mogą prowadzić do pojawienia się krótszych liniowych łańcuchów, zdolnych do krystalizacji, co będzie wpływać na ogólny stopień krystaliczności.

Str. 48: „Oprócz tego metodą DSC można dokonać analizy termicznej, która umożliwia określenie zawartości środków pomocniczych (takich jak napelniacze, plastyfikatory, barwniki, uniepalniacze) w tworzywie polimerowym.” Środki pomocnicze wpływają na kształt krzywych DSC, ale niestety metoda DSC nie pozwala na określenie zawartości środków pomocniczych.

OMÓWIENIE CZĘŚCI EKSPERYMENTALNEJ

Wyodrębniony rozdział III rozprawy pt. „Materiały i metody” tematycznie należy do części eksperymentalnej, toteż zostanie omówiony w tej części recenzji.

W badaniach zastosowano LDPE, typ Malen E FABS 23-D022 produkcji Basell Orlen Polyolefins z Płocka oraz PLA typ Luminy LX175 produkowany przez holenderską firmę Total Corbion w Rayong w Tajlandii. Tworzywa wytłaczano i granulowano na laboratoryjnej linii technologicznej zbudowanej wokół wyłaczarki dwuślimakowej współbieżnej typu BTSK 20/40 D. Podczas wytłaczania otwory do odgazowania były otwarte i przy nich przy pomocy pompy perystaltycznej każdorazowo przez 30 min i przy przepływie 24 ml/min pobierano próbki wydzielanych substancji gazowych, absorbując je na węglu aktywnym umieszczonym w specjalistycznych próbnikach szklanych o kształcie rurek. Proszę Doktorantkę o podanie w trakcie publicznej obrony pracy doktorskiej zasady doboru odpowiedniego typu węgla aktywnego oraz jego charakterystyki. Badania produktów gazowych wykonano na chromatografii gazowej Agilent 7820A sprzężonym ze spektrometrem mas MSD 59772. Rozkład mas molowych PLA badano metodą chromatografii wykluczania SEC (dawniej chromatografia żelowa, GPC) stosując chromatograf cieczowy Agilent 1260 Infinity wyposażony w odpowiednią kolumnę GPC/SEC Phenogel.

Wytłaczanie LDPE i PLA prowadzono przy trzech prędkościach obrotowych ślimaków: 200 min⁻¹, 400 min⁻¹ lub 600 min⁻¹ stosując dwie konstrukcje ślimaków układu uplastyczniającego, z dwiema lub z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi. W podrozdziale 2.3. przedstawiono konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego do procesu wytłaczania LDPE, a w podrozdziale 2.4. konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego do procesu wytłaczania PLA, chociaż rysunki 25 i 26 przedstawiają identyczne konfiguracje segmentów ślimaków, stosowane zarówno przy wytłaczaniu PLA, jak i przy wytłaczaniu LDPE. Powielanie informacji było zbędne. Czy zastosowana konfiguracja była optymalna dla obu polimerów?

Wytłaczanie prowadzono przy ustawieniu takich samych temperatur dla wszystkich stref wyłaczarki i głowicy: w przypadku LDPE 140 °C, 200 °C lub 300 °C, a w przypadku PLA 210 °C, 230 °C lub 250 °C. Jak wyglądało wytłaczanie przy najwyższych stosowanych temperaturach? Czy LDPE nie spływał z głowicy, gdyż dla celów badawczych znacznie przekroczono temperatury przetwórstwa zalecane przez producenta (170-220 °C) dla typu Malen E FABS 23-D022?

Po wytłaczaniu z otrzymanych granulatów formowano metodą wtrysku próbki do badań właściwości mechanicznych (udarność z karbem, statyczne rozciąganie, zginanie) termicznych

(DSC) i reologicznych (MFR). Wtrysk jest metodą przetwórstwa, więc nie można określać próbek otrzymywanych bezpośrednio z pierwotnego granulatu, jako próbek nieprzetworzonego LDPE lub PLA, jak to znajdujemy w tekście rozprawy.

Uwagi do części eksperymentalnej są następujące:

Na stronie 80 czytamy: „Ponadto polimery bardziej rozgałęzione (jak w przypadku LDPE) wykazują małą wrażliwość na degradację podczas przetwarzania [156], a na stronie 137: „W procesie wytłaczania w warunkach niekorzystnych dla tworzywa bardziej podatne na degradację są struktury nieuporządkowane oraz rozgałęzione.” Jakie jest więc znaczenie struktur rozgałęzionych w odniesieniu do degradacji podczas przetwarzania?

Str. 97: „Pierwsze i drugie ogrzewanie próbek PLA pozwala na obserwację endotermicznego pikę zeszklenia”. W pomiarach DSC nie ma pikę zeszklenia, a przejście szkliste można zaobserwować jako skok w linii bazowej krzywej pomiarowej. Charakteryzuje się ono temperaturą początkową, środkową, przegięcia i końcową. Temperatura przegięcia jest określana jako temperatura zeszklenia. Widoczny przy końcu przemiany czasem mały pik endotermiczny związany jest z entalpią relaksacyjną; nie określa on temperaturę zeszklenia.

Str. 116: „Degradację polimerów można przyspieszać przez rozerwanie łańcucha na mniejsze fragmenty w celu obniżenia wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego [126,140,184,190,192–196].” Zbyt dużo odnośników literaturowych, a stwierdzenie nadal jest mało zrozumiałe.

Str. 116 : „Bardziej złożonym parametrem jest stopień polidispersji (PD). Na podstawie analizy PD można wywnioskować, z jakiej długości łańcuchów składa się polimer.” Stopień polidispersji jest wartością względną i nie można użyć tej wartości do wyliczenia stopnia polimeryzacji. Na tej samej stronie znajduje się słuszne stwierdzenie, że stopień polidispersji jest miarą rozkładu mas cząsteczkowych.

Str. 156: „Degradacja „rozpoczyna się od rozerwania dłuższych łańcuchów ze względu na większe prawdopodobieństwo splątania. Krótsze łańcuchy są bardziej mobilne i szepiają makrorodniki, zwiększając masę cząsteczkową poprzez rozgałęzienia łańcuchów. Wyższe profile temperaturowe zwiększają te efekty. Następstwem tego jest redukcja zarówno dłuższych, jak i krótszych łańcuchów, zawężenie polidispersyjności i zwiększenie średniej masy cząsteczkowej” Wyniki zamieszczone w rozprawie nie wskazują na zawężenie polidispersyjności i zwiększenie średniej masy cząsteczkowej w wyniku wytłaczania przy najwyższych stosowanych temperaturach.

Str. 162 – „Wykazano, że przyczyną powstawania dużej ilości odpadów poprodukcyjnych oraz degradacji tworzyw polimerowych są najczęściej źle dobrane warunki procesu wytłaczania” – Takie badania nie zostały przedstawione w rozprawie.

UWAGI DYSKUSYJNE

Str. 159 „Zmiany degradacyjne najszybciej można ocenić za pomocą analizy produktów w trakcie procesu wytłaczania przy użyciu GC/MS. Natomiast analiza MFR oraz analiza masy cząsteczkowej są najlepszymi badaniami do pomiaru degradacji stałych produktów wytłaczania”

Podczas przetwórstwa zawsze dochodzi do ograniczonej degradacji tworzywa. Jak można ocenić zakres zmian degradacyjnych na podstawie np. Tabeli 14. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytłaczania polietylenu (PE-KŚ2-140-200) lub Tabeli 32. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-230-200)? Wydaje się to możliwe przy korelacji zawartości określonego produktu gazowego lub stosunku zawartości różnych produktów gazowych w odniesieniu do zmian degradacyjnych określanych inną metodą badawczą.

Jak potraktowano ten problem przy opracowaniu procedury badawczej analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wytłaczania? Proszę o wypowiedź na ten temat podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Dlaczego opracowana procedura nie została włączona do rozprawy?

Str. 50: „Celem było opracowanie skutecznej i sprawnej metody oceny degradacji materiału w trakcie przetwórstwa”. Str 161: „Celem pracy było opracowanie optymalnych warunków procesu wytłaczania LDPE i PLA, co pozwoli w przyszłości na ograniczenie powstawania dużej ilości odpadów produkcyjnych w trakcie procesów przetwórstwa.”

Jaki był ostateczny cel pracy? Na czym oparte jest twierdzenie o dużej ilości odpadów produkcyjnych?

UWAGI EDYTORSKIE

Wykaz skrótów: ABS - akrylonitryl-butadien-styrenu – Prawidłowo: poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) lub terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy albo Kopolimer akrylonitrylo-butadienowo-styrenowy

W rozprawie używany jest termin chromatografia żelowa (GPC), obecnie stosowana jest nazwa chromatografia wykluczania (SEC).

Str. 11. „Po czym rozpoczęłam studia”; Str. 25. „Natomiast w początkowej fazie polimery” - Zdania nie rozpoczynają się od „Po czym” , „Natomiast”. Te wyrazy są spójnikami i służą do wprowadzania kontrastu lub przeciwstawienia między dwiema częściami zdania

Str. 23: „Jednak konwencjonalna polimeryzacja rodnikowa zapewnia ograniczoną kontrolę nad wzrostem łańcucha, co skutkuje wytwarzaniem martwych łańcuchów polimerowych niezdolnych do dalszego wydłużania łańcucha [17].” W polskiej nomenklaturze nie stosuje się terminu „martwe łańcuchy polimerowe”.

Str. 27 Chitozan jest drugą najbardziej rozpowszechnioną formą polimeru występującego w przyrodzie, po celulozie. – Formą jakiego polimeru jest chitozan? Powinno być ” Chitozan jest drugim, najbardziej rozpowszechnionym polimerem występującym w przyrodzie, po celulozie.

Str. 30, Tabela 1. Porównanie wybranych właściwości LDPE i HDPE. – Podano wartości z bardzo wysoką dokładnością, a w tabeli poglądowej powinny być podane zakresy wartości tych właściwości. Wydłużenie przy rozciąganiu podane jest w MPa, a nie w procentach. Ponadto właściwą nazwą jest „wydłużenie względne przy rozciąganiu”.

Str. 31: „PE jest syntetyzowany w reakcji polimeryzacji identycznych cząsteczek etylenu. Obecnie najczęściej otrzymywanie polietylenu odbywa się przez modyfikację i ulepszenia katalizatora Zieglera-Natty.” – Cząsteczki etylenu zawsze są identyczne. Otrzymywanie polietylenu odbywa się przez odpowiednie procesy polimeryzacji, a w przypadku polietylenu wysokiej gęstości stosowane są zmodyfikowane i ulepszone katalizatory Zieglera-Natty.

Str. 33. „Dzięki swoim kompostowalnym właściwościom” – Właściwości nie są kompostowalne, kompostowalne są określone materiały, odpady.

Str. 46, Rysunek 21: Na górze rysunku zamiast „kwas mlekowy” powinno być poli(kwas mlekowy) lub PLA.

Str. 46: W podpisie rysunku jest „kwasu polimlekowego”, powinno być poli(kwasu mlekowego).

Str. 51, Tabela 3: Basell Orlen Polyolefins to nazwa prawidłowa (nie Bassel Orlen, jak w pracy).

Strona 60: zginanie trzypunktowe – na ogół stosowany jest termin „zginanie trójpunktowe”.

Str. 81: Ogrzewanie ścinające powoduje również zmniejszenie lepkości, a tym samym mniejsze naprężenia ścinające działające na stopiony materiał [159–164]. – Czym jest ogrzewanie ścinające?

Str. 88. Podobnie jak w PE właściwości mechaniczne dla PLA były w wąskim zakresie. –
Prawidłowo: Podobnie jak w przypadku PE, właściwości mechaniczne PLA mieściły się w wąskim zakresie wartości.

Str. 156 Rys 53. Przedstawia przykładowy chromatogram GC/MS produktów gazowych. Oś Y nie jest opisana (powinno być Liczność, ang. Abundance); na osi czasu brak jednostek (min.)
W jakich jednostkach jest przedstawiane w odnośnych tabelach pole powierzchni pod pikiem?

Str. 165 - IX LTERATURA – ma być LITERATURA

PODSUMOWANIE

Doktorantka prawidłowo przeprowadziła zaplanowane badania i w zadawalającym stopniu osiągnęła zaplanowane rezultaty. Wyniki pracy są wartościowe; publikacja powiązana z rozprawą (Kosmalska, D., Janczak, K., Stasiak, A., & Ligor, T. (2022). Polylactide as a Substitute for Conventional Polymers—Biopolymer Processing under Varying Extrusion Conditions. *Environments*, 9(5), 57. <https://doi.org/10.3390/environments9050057>) była dotychczas cytowana 11 razy i szerzej omówiona w pracy: Velghe, I., Buffel, B., Vandeginste, V., Thielemans, W., & Desplentere, F. Review on the Degradation of Poly(lactic acid) during Melt Processing. 2023;9(15):2047 (pozycja 184 w spisie literatury rozprawy). Opracowanie przydatnej procedury badawczej analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wytłaczania może wymagać przeprowadzenia dodatkowych badań z uwzględnieniem próbek polimerów o wyższym stopniu degradacji.

W pracy zawodowej i naukowej Doktorantka wykazuje przykładową aktywność. Jest współautorką ośmiu publikacji, jednej monografii i pięciu zgłoszeń patentowych.

WNIOSEK KOŃCOWY

Stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz. U. 2017 poz. 1789 wraz z późniejszymi zmianami) i zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne na Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy doktorskiej mgr Darii Lisewskiej i dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.