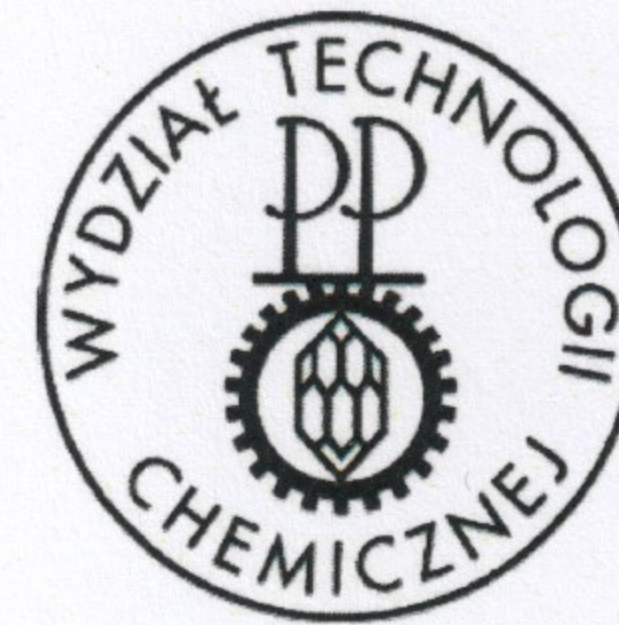




WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

dr hab. inż. Ewa Kaczorek, prof. nadzw.

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3649, fax +48 61 665 3649

e-mail: office_tce@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, dn. 14.05.2018r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani **mgr inż. Magdaleny Paluch**

pt. *„Wpływ procesu plastyfikacji na wybrane właściwości skrobi termoplastycznej -
odnawialnego surowca do produkcji tworzyw”*

Recenzowana praca została wykonana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie - Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem Pani dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. UMCS oraz w Instytucie Nowoczesnych Syntez Chemicznych w Puławach.

Przemysł tworzyw sztucznych, w tym sektor opakowań, należą do bardzo ważnych gałęzi gospodarki intensywnie rozwijających się i mających zastosowanie w różnych dziedzinach, co przekłada się na ogromne korzyści społeczne. Pociąga to jednak za sobą problemy związane z nagromadzeniem odpadów, które charakteryzują się dużą trwałością i niejednokrotnie słabą biodegradowalnością. Pomimo wzrostu świadomości ekologicznej społeczeństwa i stosowania nowoczesnych rozwiązań pozwalających na recykling tworzyw sztucznych problemy wynikające z zanieczyszczenia tymi związkami są nadal aktualne. Stąd kwestie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju są ważne i często poruszane. Powoduje to, że zagadnienia dotyczące tworzyw biodegradowalnych bazujących na surowcach odnawialnych są niezmiennie istotne. W dalszym ciągu poszukuje się plastyfikatorów nowej generacji, które umożliwią otrzymanie materiałów o dobrych właściwościach nie tylko przetwórczych, ale i użytkowych, a przy tym atrakcyjnych cenowo i, co bardzo istotne, kompatybilnych ze środowiskiem. W nurt tych badań doskonale wpisuje się tematyka przedstawionej do oceny dysertacji doktorskiej.

Celem pracy mgr inż. Magdaleny Paluch było określenie wpływu procesu plastyfikacji skrobi natywnej na właściwości otrzymanej skrobi termoplastycznej, która posłużyła następnie do otrzymania tworzyw biodegradowalnych. Autorka w swoich badaniach wykorzystwała różne układy plastyfikujące i określiła dla nich zmiany we właściwościach strukturalnych oraz termicznych. Zbadała także wpływ układu plastyfikującego skrobię na

właściwości reologiczne i termiczne jej mieszanek z poli(bursztynianem butylenu). Podjęła także próbę analizy właściwości mechanicznych i sorpcyjnych w stosunku do wybranych jonów metali przez uzyskane folie biodegradowalne. Cel pracy został poprawnie sformułowany a do jego realizacji Autorka zastosowała szeroki wachlarz nowoczesnych metod badawczych, co zasługuje na szczególną uwagę.

Struktura oraz treść rozprawy doktorskiej

Przedłożona do recenzji praca liczy 169 stron, zawiera 76 rysunków i 17 tabel. Z przeglądu literatury, który obejmuje 32 strony wypływa jasno sprecyzowany cel pracy z wyszczególnieniem obszernego zakresu podjętych prac badawczych. Opisy materiałów wykorzystywanych w badaniach, przygotowanie próbek i metodyka badań zajmują 18 stron. Na kolejnych 72 stronach Autorka omawia uzyskane wyniki badań i przeprowadza ich dyskusję. W dalszej części znajdują się podsumowanie i wnioski, spis tabel i rysunków oraz bogaty wykaz literatury - 195 pozycji.

Część literaturowa bardzo dobrze wprowadza w zagadnienia dotyczące realizowanej pracy badawczej. W tej części Pani mgr inż. Magdalena Paluch przedstawiła klasyfikację materiałów biodegradowalnych, jak również opisała polimery biodegradowalne wykorzystane w badaniach. Ponadto praca zawiera charakterystykę poli(bursztynianu butylenu) (PBS), skrobi natywnej oraz otrzymywaną z niej w procesie plastyfikacji skrobię termoplastyczną. Omówione zostały także stosowane dotychczas plastyfikatory skrobi oraz ich wpływ na wybrane właściwości otrzymywanej skrobi termoplastycznej. Ważny element przeglądu literaturowego stanowi opis tworzyw biodegradowalnych na bazie skrobi i ich potencjalne zastosowania. Ze względu na to, że badania dotyczące technologii otrzymywania polimerów biodegradowalnych są nadal prowadzone, dobrze byłoby w tym miejscu zasygnalizować najważniejsze trendy dotyczące przetwórstwa tworzyw biodegradowalnych.

Część badawcza dysertacji zawiera cel i zakres prowadzonych prac badawczych oraz dorobek naukowy Doktorantki. W dalszej części Autorka prezentuje materiały do badań oraz kompozycje skrobi i plastyfikatorów zastosowanych w eksperymentach. W tym miejscu warto by było zamieścić szerszą charakterystykę wykorzystywanych surowców. Ponadto w tej części mogłyby zostać także zamieszczone informacje znajdujące się na stronie 130, a opisujące handlowe koncentraty nawozowe: Insol U, Insol V, Insol W. Kolejny rozdział poświęcony jest preparatyce skrobi termoplastycznej, preparatyce mieszanek skrobi z poli(bursztynianem butylenu oraz otrzymaniu folii biodegradowalnych na bazie skrobi

metodą wytłaczania z rozdmuchem. Następnie zamieszczony został opis metod badawczych zastosowanych do badań właściwości strukturalnych, termicznych oraz reologicznych uzyskiwanych granulatów oraz właściwości mechanicznych i sorpcyjnych folii. Najobszerniejszą część rozprawy stanowi opis wyników badań, bogato zilustrowany rysunkami i tabelami. W pierwszym etapie Doktorantka dokonała analizy zawartości wody w granulatach TPS i otrzymanych z nich mieszanek PBS/TPS oraz wyznaczyła wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia badanych mieszanek. Wykorzystując spektroskopię w podczerwieni (FTIR), dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD), chromatografię żelową (GPC) oraz termograwimetrię (TGA) dokonała oceny zmian w strukturze skrobi natywnej i poddanej procesowi plastyfikacji. W drugim etapie badań mieszanki skrobi plastyfikowanej wytypowanymi układami plastyfikującymi z poli(bursztynianem butylenu) analizowano pod kątem właściwości reologicznych (wyznaczenie masowego wskaźnika płynięcia, MFR) oraz wykorzystując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) zbadano ich właściwości termiczne. Ostatni etap badań związany był z wytworzeniem folii biodegradowalnych metodą wytłaczania z rozdmuchem oraz zbadanie jej właściwości mechanicznych. Na podkreślenie zasługują także badania właściwości sorpcyjnych uzyskanych folii względem wybranych jonów metali, w kontekście ich możliwości zastosowania do otoczkowania nawozów o powolnym kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych. W ostatnim rozdziale pracy Autorka przedstawiła podsumowanie najważniejszych osiągnięć pracy i sformułowała wnioski końcowe. Wykorzystanie szerokiego wachlarza metod badawczych z zastosowaniem specjalistycznej i nowoczesnej aparatury świadczy o bardzo dobrych zdolnościach badawczych Doktorantki.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Paluch zaliczam:

1. Określenie wpływu zastosowanego układu plastyfikującego na wybrane właściwości skrobi termoplastycznej.
2. Analiza właściwości mechanicznych oraz sorpcyjnych biodegradowalnych folii wytwarzanych metodą wytłaczania.
3. Zaproponowanie najbardziej korzystnych układów plastyfikujących skrobię.

W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdalena Paluch przeprowadziła liczne prace eksperymentalne, co świadczy o dużym zaangażowaniu, pracowitości

i umiejętności organizacji warsztatu badawczego. Wartość naukową pracy potwierdza bogaty dorobek naukowy mgr inż. Magdaleny Paluch, zarówno ten związany z prowadzonymi w ramach doktoratu badaniami, jak i pozostały. Doktorantka jest między innymi współautorką 5 patentów, 2 zgłoszeń patentowych, 4 oryginalnych prac naukowych z listy filadelfijskiej w takich czasopismach jak: *Nanoscale Research Letters*, czy *Przemysł Chemiczny*, 2 artykułów wysłanych do recenzji, 2 rozdziałów w monografii oraz 18 recenzowanych, pełnotekstowych komunikatów w materiałach konferencyjnych. Należy podkreślić także dużą aktywność mgr inż. Magdaleny Paluch na konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym, gdzie wielokrotnie zaprezentowała wyniki swoich badań.

Ze względu na to, że pojawiły się pewne nieścisłości, mam kilka uwag i pytań w celu doprecyzowania niektórych fragmentów pracy:

1. W jaki sposób oceniano efektywność mieszania i dobierano parametry mieszania skrobi natywnej z układami uplastyczniającymi? W opisie preparatyki skrobi termoplastycznej podana jest informacja, że mieszanie odbywało się przy obrotach 50-150 rpm przez 60 minut. Tutaj nasuwa się pytanie, dlaczego został zastosowany tak duży zakres szybkości obrotowej mieszalnika. Ponadto można by było zastosować skrót jednostki szybkości obrotowej obr./min, stosowany w pracy skrót jest skrótem anglojęzycznym.

2. Nie jest w pełni zrozumiałe, co Doktorantka miała na myśli pisząc „Nitki tworzywa..”? Zastosowanie właściwego nazewnictwa tzn.: wytłoczyna/-y lub struga/-i polimeru, pozwoliłoby na przekazanie informacji o rodzaju zastosowanej głowicy. Czy użyta głowica była pojedyncza, czy wielokrotna? Zastosowany w tym miejscu opis jest mało precyzyjny. Z rysunku 11. wynika, że w skład linii wytłaczania wchodził także system chłodząco-odciągowy, w opisie stanowiska brak jednak tej informacji.

3. W punkcie 8.3. Doktorantka przedstawia charakterystykę linii technologicznej wytłaczania folii z rozdmuchiwaniami swobodnym oraz parametry procesu, zastosowane podczas wytłaczania. Nie wspomina jednak, jaki parametr folii przyjęto za stały. Czy parametry dobierano tak, aby uzyskać stały stopień rozdmuchu (BUR - blowup ratio), czy aby uzyskać stałą grubość folii? Jak wiadomo wielkości te wpływają bezpośrednio na właściwości folii, a szczególnie na jej grubość.

4. W punkcie 9.2. Doktorantka opisuje pomiary masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). W opisie metody brak jest informacji na jakiej podstawie została wyznaczona temperatura tego pomiaru. Wytyczne dla doboru właściwej temperatury pomiaru MFR można uzyskać w oparciu o analizę TGA. Technika ta została zastosowana w pracy, jako jedna z metod badawczych, dlatego należałoby wykorzystać dane w niej uzyskane, w celu określenia najlepszych warunków pomiarowych dla oceny masowego wskaźnika płynięcia.

5. W punkcie 9.6. Doktorantka opisuje technikę badawczą, jaką jest termograwimetria (TGA). Brak jednak informacji w jakiej atmosferze prowadzono pomiar. Czy zastosowano atmosferę gazu szlachetnego, tlenu, czy powietrza? Atmosfera pomiaru, ma bowiem bezpośredni wpływ na przebieg zmian masy próbki, czy jej stabilność.

6. W pracy brak jest informacji na temat analizy statystycznej uzyskanych wyników badań. W ilu powtórzeniach wykonywano poszczególne pomiary?

7. Wyniki analizy zawartości wody i wskaźnika szybkości płynięcia powinny być przedstawione w formie tabelarycznej albo w formie wykresów. Dzięki temu uniknęłoby się przedstawienia tych samych danych w podwójny sposób. Tabela zawierająca wartości liczbowe przedstawione na wykresie mogła by zostać wówczas zamieszczona w aneksie.

W pracy znalazłam także nieliczne błędy literowe i stylistyczne. Chciałabym w tym miejscu jedynie zwrócić uwagę na zapis jednostek szczególnie w przypadku podawania wyników procentowych. Wytyczne Rady Języka Polskiego zalecają, aby symbol procentu znajdował się bezpośrednio za wartością liczbową bez stosowania spacji.

Przedstawione powyżej pytania i uwagi mają charakter dyskusyjny i nie obniżają mojej wysokiej oceny pracy doktorskiej.

Reasumując, cel pracy został osiągnięty, a Autorka wykazała, że charakteryzuje się dużymi zdolnościami eksperymentatorskimi. Zrealizowana praca wymagała od Pani mgr inż. Magdaleny Paluch nie tylko znacznej wiedzy związanej z projektowaniem składu układu plastyfikującego skrobię, tak aby można było ją wykorzystać jako składnika biodegradowalnych granulatów do wytwarzania elastycznych folii, ale także zrealizowania bardzo dużej liczby eksperymentów. Dyplomantka dobrała odpowiednie metody badawcze w celu realizacji zamierzonego celu i we właściwy sposób przeprowadziła interpretację

uzyskanych wyników badań. Praca zawiera bogaty i oryginalny materiał badawczy przedstawiony w logiczny sposób.

WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Paluch nt. *„Wpływ procesu plastyfikacji na wybrane właściwości skrobi termoplastycznej - odnawialnego surowca do produkcji tworzyw”* stwierdzam, że recenzowana praca całkowicie spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. z 2003 r. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Paluch do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wartość naukową, jak również aspekt praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników badań, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

