

RECENZJA

pracy doktorskiej mgra inż. Łukasza Majewskiego pt. "Badania procesu wytlaczania oraz wybranych właściwości biokompozytowych folii polietylen/skrobia termoplastyczna"

Podstawa opracowania:

Recenzję opracowałem na podstawie pisma z-cy Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Wydziału Mechanicznego Politechniki Lubelskiej z dnia 10 stycznia 2023 roku.

Uwagi wstępne:

Podjąłem się oceny naukowej pracy doktorskiej mgra inż. Łukasza Majewskiego pt. "Badania procesu wytlaczania oraz wybranych właściwości biokompozytowych folii polietylen/skrobia termoplastyczna" gdyż: zagadnienia przetwórstwa tworzyw polimerowych, właściwości materiałów przetwarzanych w tym tworzyw modyfikowanych, wchodzą w zakres moich zainteresowań naukowych i były przedmiotem krajowych i zagranicznych publikacji własnych i zespołu.

Oceny dokonałem na podstawie przekazanego mi maszynopisu rozprawy wraz z ilustracjami, obejmującego:

- 285 stron formatu A4 z 62 tabelami, 73 rysunkami, 389 poz. Literatury w tym 104 pozycje od 2017 roku i 7 współautorskich publikacji doktoranta,
- 4 rozdziały merytoryczne.

Ocena formalno – merytoryczna:

W ocenie rozprawy przyjęto kryteria wynikające z obowiązującej Ustawy 2.0 regulującej postępowania dotyczące stopni naukowych i tytułów naukowych.

Oceniana rozprawa składa się z części literaturowej i badań własnych obejmując 4 rozdziały merytoryczne w tym rozdział stanowiący podsumowanie pracy. Ponadto w pracy zamieszczono obszerny spis literatury, streszczenia w języku polskim i angielskim. Autor poszczególnym głównym rozdziałom nadał wynikające z przyjętego zakresu pracy następujące tytuły:

1. Aktualny stan literatury
 - 1.1. Wprowadzenie
 - 1.2. Wytlaczanie z rozdmuchiwaniem swobodnym folii
 - 1.3. Problemy stabilności procesu wytlaczania folii
 - 1.4. Kompozycje polietylen/skrobia termoplastyczna do wytlaczania z rozdmuchiwaniem
 - 1.5. Wnioski i ustalenia
2. Program, metodyka i technika badań
3. Badania doświadczalne
 - 3.1. Właściwości kompozycji polietylen/skrobia termoplastyczna
 - 3.2. Charakterystyka procesu wytlaczania z rozdmuchiwaniem swobodnym
 - 3.3. Właściwości folii
4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Znaczenie pracy, polega przede wszystkim, na poszerzeniu wiedzy o zjawiskach występujących w procesie przetwórstwa metodą wytlaczania z rozdmuchiwaniem swobodnym, kompozycji polietylen/skrobia termoplastyczna. Jest to szczególnie ważne, w związku z wzrostem zainteresowania użytkowaniem materiałów biodegradowalnych. Jak stwierdził Autor, proces wytlaczania z rozdmuchiwaniem swobodnym PE-LD jest już dość dobrze rozpoznany (str.10), natomiast złożoność przyjętego do rozwiązania problemu, wynika z potrzeby pogodzenia znacznej podatności na zakłócenia a także wpływ czynników zewnętrznych, na możliwość wystąpienia degradacji termicznej i mechanicznej przyjętego w badaniach kompozytu polietylenu i skrobi

termoplastycznej. Znaczenie pracy polega także na wzbogaceniu wiedzy o metodyce badań materiałów polimerowych, uwzględniającej ocenę efektywności procesu komponowania tych materiałów w zależności od zastosowanych modyfikatorów procesowych, warunków przetwórstwa i oczekiwanych właściwości użytkowych folii.

Treść pracy jest zgodna z jej przedmiotem, tytułami rozdziałów i podrozdziałów. Obszerna i aktualna literatura została dobrana zgodnie z tematem i zakresem pracy oraz przetworzona zgodnie z przyjętą koncepcją rozwiązania problemu naukowego, a także użyta w ramach dyskusji otrzymanych wyników badań własnych. Wybór programu badań, został poprawnie uzasadniony z punktu widzenia przyjętych do realizacji celów badawczych. Rozdziały są zaplanowane prawidłowo i kończą się syntetyzującymi uogólnieniami, a zakończenie pracy ogólną syntezą i podsumowaniem o istotnym ładunku poznawczym i praktycznym.

Oryginalnym osiągnięciem Autora pracy jest potwierdzenie możliwości efektywnego zastosowania procesu wyłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym kompozytu polietylenu i skrobi termoplastycznej. Dzięki temu uzupełniono podstawy przetwórstwa tworzyw w zakresie relacji jakie występują pomiędzy warunkami wyłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym i właściwościami materiałowymi przetwarzanego kompozytu a w końcu podatnością na użytkowanie. W szerokim eksperymencie, na każdym jego etapie dobrano zbiór wskaźników, które posłużyły do kompleksowej oceny podatności badanego kompozytu na przetwórstwo. Uzyskane rezultaty zostały zweryfikowane z użyciem analizy statystycznej, dobranej zgodnie z przyjętą metodyką badań.

Wśród wartości poznawczo-porządkujących pracy należy zauważyć przede wszystkim, konsekwentną i skuteczną próbę oceny wpływu rodzaju kompozytu i warunków przetwórstwa z rozdmuchiwanym swobodnym, mającą na celu zwiększenie udziału skrobi termoplastycznej do folii PE. Podsumowując w pracy zaproponowano oryginalną metodykę badań, w tym przede wszystkim metodę modyfikowania polietylenu skrobią termoplastyczną, wytworzenie próbek granulatów użytych do wytworzenia folii w warunkach technologiczno laboratoryjnych w procesie wyłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym.

Uzasadnienie podjęcia się tematu

Najważniejsze zalety związane ze stosowaniem tworzyw polimerowych wynikają z pozytywnych uwarunkowań zarówno ekonomicznych, technicznych a także środowiskowych przetwórstwa. Należy podkreślić tu wysoką podatność na przetwórstwo a także potencjalnie duży, szczególnie w grupie tworzyw termoplastycznych, potencjał materiałowy po okresie użytkowania (PCR). Problemem który utrudnia w pełni realizowanie korzystnego dla środowiska zamkniętego obiegu surowca, jest względnie niska cena tworzywa i ciągły brak dobrego rozwiązania systemów nawracania tworzyw w zamkniętym obiegu (GOZ). Brak jest także poszanowania tworzywa jako surowca, w tym niedostatki w kulturze użytkowania. Trudno jednak sobie dziś wyobrazić produkcję żywności bez opakowań barierowych, czy też instalacji do przesyłania wody, gazu, informacji (światłowody) bez PE czy PP. Zastosowanie materiałów polimerowych i kompozytów, zdecydowanie zmniejsza także masę pojazdów i przewożonego towaru, co istotnie wpływa na redukcję zużycia energii i emisji CO₂. Atmosfera wokół opakowań jednorazowych (SUP) i sytuacja, która wyniknęła w związku z pandemią Covid 19, wykazała paradoksalnie, że bez elementów jednorazowego użytku z tworzyw (strzykawki, rękawiczki i inne środki ochrony osobistej) trudno byłoby zachować niezbędne środki bezpieczeństwa sanitarnego. Z wielu badań wynika, że niemożliwe byłoby, choćby ze względu na całkowity bilans ekologiczny, wykonanie tych wyrobów z innych alternatywnych materiałów. **Nowatorskie propozycje i rozwiązania w zakresie tworzenia kolejnych modyfikacji materiałów polimerowych, w pewnym stopniu mogą ograniczyć skutki środowiskowe, wynikające z ich użytkowania, a ich dodatkowym wzmocnieniem może być wdrożenie programu Rozszerzonej Odpowiedzialności Producentów.**

Wzrost zastosowania wytworów z materiałów polimerowych, praktycznie we wszystkich ważnych obszarach gospodarki, a także intensywny rozwój procesów ich przetwarzania, generuje potrzebę poszukiwania optymalnych warunków oddziaływania tworzyw, w tym kompozytów termoplast materiał biodegradowalny na środowisko. Istnieje zatem potrzeba takiego projektowania wytworów z tworzyw, a więc doboru cech materiałowych i konstrukcyjnych (geometrycznych), które powinny być uwzględnione, wyznaczając ich podatność na użytkowanie, również w przypadku przetwórstwa

tworzyw biodegradowalnych. Przypadkiem szczególnym jest, sytuacja gdy zastosowano do modyfikacji tworzyw opartych na surowcach petrochemicznych, surowce biodegradowalne. W tym przypadku powinno się uwzględnić także konieczność wyznaczenia (poznania) podatności tych tworzyw (kompozytów) na recykling i ich funkcjonowanie w zamkniętym cyklu życia. Coraz częściej w przetwórstwie stosuje się elementy wykonane z materiałów pochodzenia naturalnego i całkowicie biodegradowalnego. **Kompozyty bazujące równocześnie na polimerach petrochemicznych i biodegradowalnych, stanowią szczególny, kolejny przypadek materiału polimerowego o odmiennej podatności na procesy przetwórstwa, segregacji i recyklingu.**

Folie polimerowe najczęściej stosowane są w opakowalnictwie, dlatego w przypadku materiałów biodegradowalnych, należy dążyć do poznania dość szerokiego zbioru właściwości przetwórczych i użytkowych (m.in. podatności na pakowanie, odporności na UV, na degradację). W pracy opisano szczegółowo jeden z stosowanych przypadków wytłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym (z dołu do góry), znane są też inne technologie, w których w celu uzyskania struktury amorficznej polimeru, proces wytłaczania realizowany jest z góry do dołu, wykorzystując możliwość intensywnego chłodzenia wytłaczanego rękawa wodą. Szeroki zakres właściwości użytkowych folii uzyskuje się także w przypadku wytłaczania z rozdmuchiwanym folii wielowarstwowych, gdzie występuje potrzeba doboru parametrów procesowych, uwzględniających odmienną podatność na przetwórstwo kilku przetwarzanych jednocześnie polimerów. Zbiór oczekiwanych właściwości użytkowych folii determinowany jest m.in. przyjętym systemem pakowania, dlatego nie **stosuje się wymagań uniwersalnych**, czy odpowiadającej temu metodyki badań. Część z wskazań procesowych dotyczy eliminacji odkształceń typu wybrzuszenia i fałdy, odpowiedniego poślizgu folii, zapewniających niezakłóconego przesuw wstęgi folii, minimalizacji podatności na ładowanie elektrostatyczne, czy odpowiednią sztywność. Jednym ze sposobów minimalizowania części z zasygnalizowanych w opisie wad, jest stosowanie w warunkach technologicznych w linii do wytłaczania z rozdmuchiwanym, obrotowych lub oscylacyjnych głowic wytłaczarskich. Ma to wpływ na równomierne rozłożenie na szerokości zwoju dopuszczalnych odchyłek grubości folii, które w przypadku nawarstwiania się mogą prowadzić do deformacji zwoju.

Jakość wytworów z tworzyw biodegradowalnych, czy też kompozytów z ich udziałem, w zakresie warunków przetwórstwa i użytkowania nie powinna istotnie odbiegać od tworzyw standardowych, ze względu na uwarunkowania technologiczne. Ważnym jest zatem poszukiwanie takich rozwiązań i relacji procesowych które uwzględniają specyfikę nowo konstytuowanych kompozytów.

Podjętym się rozwiązaniem części z zasygnalizowanych w literaturze problemów, Autor zaproponował własny eksperyment, polegający na zmieszaniu dwóch składników (PELD i skrobia termoplastyczna) który to kompozyt poddano granulowaniu metodą na zimno. Uzyskany w ten sposób materiał następnie weryfikowano wytłaczając z rozdmuchiwanym swobodnym folię, której właściwości oceniano na ostatnim etapie badań. Zaproponowany w pracy program i metodyka badań, dobrze wpisują się w aktualny trend poszukiwania nowych rozwiązań, minimalizujących zagrożenia środowiska naturalnego od nadmiaru odpadów polimerowych, pochodzących szczególnie z obszaru opakowań.

Spostrzeżenia i uwagi wynikające z analizy poszczególnych rozdziałów:

W rozdziale 1 pracy dotyczącym analizy literatury, w sposób wyczerpujący dokonano przeglądu stanu wiedzy, z równoczesną oceną dokonań światowej i krajowej nauki, pod kątem sformułowanego problemu badawczego. Autor zamieścił szczegółową charakterystykę technologii wytłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym folii, z uwzględnieniem najważniejszych elementów struktury technologicznej, analizowanej w trakcie przeprowadzanych eksperymentów. Szeroko przeanalizował wpływ cech geometrycznych głowicy wytłaczarskiej, funkcji związanej z chłodzeniem rękawa foliowego, dopełnionych opisem zadania podzespołu odbierającego i nawijającego folię, na wybrane właściwości folii a także efektywność procesu. Ważnym elementem opisu są wskazania procesowe w kierunku zapewnienia stabilności procesu wytłaczania. Scharakteryzował także materiały kompozytowe stanowiące kanwę przyjętego do analizy kompozytu, z szczegółowym opisem roli stosowanych materiałów pomocniczych modyfikujących strukturę materiałów podstawowych, biopolimerów i biokompozytów.

W tej części pracy omówiono zasady doboru materiałów podstawowych (polimerów) i dodatków modyfikujących, uplastyczniających, sieciujących, napelnaczy, a także stosowaną do ich oceny metodykę badań. Wskazano na kierunki poszukiwania warunków niezbędnych do realizacji efektywnego komponowania materiałów i przyjęto założenie, że **zastosowanie modyfikacji polietylenu z użyciem skrobi termoplastycznej taką rolę może spełnić**. Jak zauważył Autor, w dostępnej literaturze opisano szereg wyników badań z zakresu modyfikowania polietylenu skrobią termoplastyczną, brakuje natomiast wiedzy o zastosowaniu tej kompozycji w technologii wytłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym. W pracy opisał istotne wady, w tym niestabilności procesu, ale także podał sposoby ich minimalizacji, poprzez wykorzystanie zmiennych cech geometrycznych i parametrów procesowych. Opisał złożoność czynników determinujących właściwości skrobi (budowa amylozy i amylopektyn) które powodują ograniczenia w standardowych technologiach na skutek odmiennych właściwości przetwórczych i użytkowych. Dlatego ważne jest ażeby uplastycznianie skrobi, polegające na przemianie formy spiralnej skrobi w liniową i porządkowania łańcuchów amylozy w micelle, przebiegało w sposób kontrolowany. Przyjęto, że poprawny proces plastyfikacji przebiega przy zawartości plastyfikatora między 20% a 40%. Cytując Autora „**Zapewnienie stabilności procesu wytłaczania rękawa foliowego jest złożonym zagadnieniem wymagającym kontroli zarówno licznych parametrów charakteryzujących sam proces wytłaczania, jak również właściwości przetwarzanego materiału oraz czynników zewnętrznych**”. Te uwarunkowania po szczegółowej analizie literatury, stanowiły podstawę do sformułowania własnego problemu naukowego pracy.

W części literaturowej pracy, Autor nie ustrzegł się pewnych błędów o charakterze formalnym i stylistycznym, częściowo dyskusyjnych np.:

str. 7 wykaz symboli i oznaczeń – brak jednostek wielkości fizycznych,

str. 13 – rys. 2, jak na ogólnie znany schemat budowy wytłaczarki rysunek wydaje się być zbędny,

str. 14 – akapit 1g – 10g – jest powtórzeniem ze strony 12, podobnie jak część kolejnych opisów charakteryzujących wytłaczanie z rozdmuchiwaniami dość powszechnie znanych, często występuje dublowanie treści,

str. 22 – niektóre opisy są zbyt ogólne i dla czytelności całej rozprawy nawet zbędne,

str. 22 ,14d – (styl) rozplątywanie splecionych makrocząsteczek,

str. 25 10g – jest ...stopienia... powinno być ...stopnia rozdmuchiwania....,

str. 28 rys. 7 brak oznaczenia lub opisu na rysunku narzędzia (głowicy), folii,

str. 30 stabilność wytłaczanego rękawa, szczególnie w przypadku stosowania filtrów zapewnia się m.in. przez stosowanie pompy zębatej (grzanego układu dławiącego).

Wymieniony zbiór uwag i uzupełnień, w dużej części dotyczy warstwy językowej i porządkowej, czasem zbyt wielu uproszczeń szczególnie w warstwie graficznej nie zmienia faktu, że ta część pracy została przygotowana wnikliwie i interesująco i spełnia oczekiwania służące wypracowywaniu zakresu i metodyki badań własnych.

Rozdział 2 stanowi jeden z najważniejszych elementów pracy, ze względu na opisanie jej celów a także metodyki badań i pomiarów. Na uwagę zasługuje zaplanowanie bardzo szerokiego i złożonego programu badań, z wykorzystaniem autorskiej metodyki, w ramach której Autor dokonał adaptacji linii technologicznej do wytłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym do warunków laboratoryjnych. Z zaproponowanej tezy pracy wynika, że „**Istnieje potrzeba indywidualnego doboru warunków przetwórstwa w procesie wytłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym kompozytu polietylen/skrobia termoplastyczna odbiegających istotnie od tych charakteryzujących proces standardowy z użyciem samego polietylenu**”.

Za główny cel rozprawy Autor przyjął zatem określenie wpływu modyfikacji PE-LD skrobią termoplastyczną oraz parametrów technologicznych, na charakterystykę procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym i właściwości otrzymywanych biokompozytowych folii rękawowych. Celem pracy jest także poszukiwanie warunków niezbędnych do wytworzenia folii rękawowej, w tym ich opisu i wyznaczenie relacji oraz modeli matematycznych, które na akceptowalnym poziomie opiszą zależności pomiędzy przyjętymi czynnikami.

Do poznania właściwości kompozycji polimer skrobia termoplastyczna, w ramach przyjętego programu badań zaproponowano: strukturę chemiczną (FTIR, DSC), gęstość, MFI, zależność pvT, właściwości cieplne a także zawartość wilgoci a więc wskaźniki które umożliwiają prawidłową ocenę materiału kompozytowego i analizę uzyskanych relacji. Do oceny procesu wytłaczania przyjęto z kolei standardowe wskaźniki przetwórcze takie jak: masowe natężenie przepływu tworzywa, temperatura wytłoczyny, charakterystyczną dla tego procesu wysokość linii krzepnięcia tworzywa, natężenie przepływu powietrza chłodzącego, ciśnienie powietrza wewnątrz rozdmuchiwanej rękawa foliowego a także jednostkowe zużycia energii. Do ostatecznej oceny procesu przyjęto zbiór właściwości charakteryzujących wytłoczoną folię, takich jak: struktura chemiczna, cechy geometryczne, barwa i połysk, właściwości cieplne, wytrzymałość na rozciąganie odporność na przebicie a także chropowatość powierzchni.

W oparciu o analizę literatury i własne doświadczenie, Autor zmodyfikował stanowisko badawcze, przyjął oryginalną konfigurację ślimaków przetwórczych do wytworzenia granulatów kompozycji, zapewniających dobrą homogenizację mieszanych składników i dobrą warunki procesowe do wytworzenia folii z kompozycji polietylen skrobia termoplastyczna. Ważnym dokonaniem w pracy było również zmodyfikowanie stanowiska do wytłoczenia folii, szczególnie układu chłodzącego.

Badania wstępne umożliwiły poznanie podstawowych uwarunkowań procesowych i ograniczeń technologicznych, użytej w badaniach linii do wytłaczania z rozdmuchiwaniem swobodnym. Przyjęto do badań następujące wielkości: stopień rozdmuchiwania (1,5 – 2,5) prędkość walców odbierających folię (14-46 min⁻¹), temperaturę głowicy wytłaczarskiej (155 – 175 C), procentowy udział skrobi w kompozycji (0 – 50%). Badania wstępne umożliwiły ponadto zidentyfikowanie zakłóceń procesu wytłaczania, na skutek zjawisk autotermicznych, wynikających z obecności skrobi w stopie tworzywa. Zaobserwowano również potrzebę eliminowania zjawisk pojawiających się na skutek drgań samowzbudnych rękawa foliowego. Scharakteryzowano zbiór zjawisk przyściennych wpływających na stabilność procesu i jakość rękawa foliowego. **Należy stwierdzić, że Autor podjął się analizy bardzo trudnego procesu, charakteryzowanego przez wiele zmiennych w przypadku dość niestabilnej i nieprzebadanej kompozycji.**

Jak wynika z przeprowadzonej przez Autora analizy, złożoność wpływu czynników determinujących właściwości skrobi (budowa amylozy i amylopektyny) może powodować duże ograniczenia w standaryzowaniu właściwości przetwórczych i użytkowych kompozytów z jej udziałem. Przy rozległym zakresie zmienności właściwości skrobi, trudno jest zaproponować powtarzalny proces o charakterze masowym. Duże ograniczenia w standaryzowaniu właściwości przetwórczych i użytkowych kompozytów mogą powodować, cytując Autora (str. 46) że „**Nawet warunki uprawy mogą mieć wpływ na stosunek amylozy i amylopektyny**”).

W rozdz. 2 Autor podkreślił wagę warunków mieszania składników kompozycji, mających decydujący wpływ na uzyskanie oczekiwanej homogeniczności kompozytu, dlatego zastosowano w badaniach układ uplastyczniający wytłaczarki dedykowany procesom granulacji kompozytów. W oparciu o wyniki badań wstępnych, dość ograniczone informacje od producenta a także doniesienia literatury, opisał przyjęte warunki modyfikacji skrobi w celu nadania jej właściwości termoplastycznych. Opisał proces destrukuryzacji skrobi umożliwiający kolejne jej przetwarzanie, poprzez dodawanie plastyfikatorów

Na tym etapie opracowano zbiór parametrów procesowych zapewniających stabilność procesu wytłaczania rękawa foliowego, a także kontrolę parametrów charakteryzujących sam proces wytłaczania. Umożliwiło to w konsekwencji uzyskanie z rękawa próbek do dalszych badań wskaźników użytkowych. W części metodycznej pracy brakuje przejrzystego schematu postępowania, (algorytmu) często stosowanego w pracach badawczych o charakterze technologicznym, który moim zdaniem pozwoliłby na większą czytelność pracy. W opisie brakuje również wskazań dotyczących potencjalnej podatności na recykling tak zaprojektowanych materiałów, co obecnie jest nieodłącznym elementem analizy cyklu życia każdego nowego materiału.

Uwagi do rozdziału 2

str. 44 Tytuł podrozdziału mógłby być krótszy: „Otrzymywanie kompozycji polietylen/skrobia termoplastyczna,

str. 61. Rys. 11 „Wyłaczanie rękawa z polietylenu małej gęstości, rękaw ociera o elementy pierścienia chłodzącego” – tego na rysunku nie widać.

str. 63 rys. 12 i 13 w opisie brak oznaczenia i przywołanych wielkości.

str. 65 Rys. 14 Wygląd rękawa ... brak opisu

str. 80 rys. 15 Problem skalil!, dużo mniej ważne od strony przekazywanej informacji obiekty, były większe niż zamieszczony na tym rysunku,

str. 82 - Na czym polegało zaprojektowanie i wykonanie wymuszonego odgazowania specjalnie dla biokompozycji polietylen skrobia,

str. 85 Zamiast opisu bardziej istotne dla pracy byłby rysunek głowicy z zaznaczeniem opisywanych cech geometrycznych,

str. 97 Dlaczego wyznaczano tylko chropowatość Ra, skoro w badaniach wstępnych opisywano możliwość falistości powierzchni folii jako występującą wadę powierzchniową.

W rozdziale 3 Autor zgodnie z przyjętym programem i metodyką, opisał wyniki badań własnych a także zaproponował do ich oceny kompletną analizę statystyczną. Zgodnie z przyjętym programem badań wyróżniono trzy podstawowe, ściśle ze sobą powiązane etapy. Pierwszy dotyczył charakterystyki właściwości kompozycji polietylen/skrobia termoplastyczna, drugi charakterystyki procesu wyłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym oraz trzeci właściwości wytworzonej folii. Na każdym etapie wyróżniono zbiór wskaźników, charakteryzujących wytwór przed i po procesie modyfikacji, a przyjęta do realizacji sekwencja badawcza umożliwiła wykazanie istotnego efektu wynikającego z zastosowania przyjętego w celach pracy zakresu modyfikacji.

Podczas analizy widma FTIR poszczególnych kompozytów, zaobserwowano typowe pasma charakteryzujące budowę strukturalną użytej w badaniach skrobi termoplastycznej, wraz z użytymi do jej plastyfikacji modyfikatorami. Potwierdzono w strukturze udział zarówno amylozy jak i amylopektyny. Z kolei widmo FTIR polietylenu małej gęstości scharakteryzowano typowym dla tego polimeru zbiorem pasm charakteryzujących strukturę PE LD. W przypadku granulatów kompozytowych w zależności od udziału skrobi w kompozycji stwierdzono pasma absorpcyjne charakterystyczne dla obu materiałów, ze zmianą intensywności zależnej od udziału skrobi.

W przypadku widma FTIR folii wykonanej z przygotowanych wcześniej granulatów, nie zaobserwowano istotnych pasm wskazujących na ewentualną degradację jako skutku procesu wyłaczania z rozdmuchiwaniami, czy też występowania nowych wiązań i oddziaływań pomiędzy polietylenem a cząsteczkami skrobi. Zaobserwowane pasma absorpcji oraz ich maksima są analogiczne jak w przypadku analizowanych granulatów. **Potwierdza to prawidłowo przyjęte parametry procesu wyłaczania z rozdmuchiwaniami.**

Wyznaczając gęstość kompozytów potwierdzono w badaniach masowy udział składników wynikający z proporcji ich użycia, co było powiązane z statystycznym udziałem materiałów składowych.

Wyniki wyznaczonego w badaniach wskaźnika szybkości płynięcia, stwarzają ciekawy obszar do dyskusji nad wpływem dodatków uplastyczniających skrobię, co można przypuszczać powodowało to, że wskaźnik dla 100% skrobi był najmniejszy z wszystkich analizowanych granulatów. Właśnie obecności kompatybilizatora, to zjawisko Autor przypisuje obecności polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym. Opiera się tu na doniesieniach literatury, gdzie zapisano, że dodatek skrobi termoplastycznej do 20% wpływa na poprawę przetwarzalności i zmniejszania lepkości polietylenu. **Jest to na tyle ważne zaobserwowane w badaniach zjawisko, że należało by je dalej analizować i szczegółowo wyjaśnić.**

W badaniach pvT Autor wykazał zmiany i intensywność procesu krystalizacji kompozytu, zależnie od udziału skrobi termoplastycznej. Wynika z nich, że obecność skrobi powoduje spadek objętości właściwej granulatów kompozytowych, przez co istotnie wpływa na przebieg procesu wyłaczania swobodnego folii kompozytowych. **Uzyskane rezultaty wskazują również na potrzebę prowadzenia dalszych badań w celu potwierdzenia tych wyników.**

W badaniach DSC, poprzez wyznaczenie temperatury zeszklenia, na uwagę zasługuje zweryfikowanie dominującego wpływu skrobi na temperaturę zeszklenia i obniżenie jej wartości. Autor wskazał, że może to sugerować powstanie mieszaniny dwufazowej i niezadawalającą homogenizację kompozycji. W tym przypadku cząstki skrobi termoplastycznej są zdyspergowane w polietylenie a

kompatybilizacja chemiczna zachodzi jedynie na granicy międzyfazowej. Dodatkowe zakłócenia (zmiennosc) przebiegu krzywych DSC może wynikać również, z pochodzenia botanicznego, a więc zawartości amylozy i amylopektyny, ale głównie od rodzaju środka plastyfikującego użytego do destrukuryzacji skrobi natywnej. Część z uzyskanych różnic w wartości stopnia krystaliczności badanych granulatów, Autor przypisuje technologii wytwarzania granulatów (LDPE – granulacja na gorąco, pozostałe granulaty – granulacja na zimno). **Efekt ten można wyeliminować, poprzez regranulację LDPE metodą na zimno** i podobnie jak w przypadku DSC (II grzanie) te wątpliwości rozwiązać.

W przypadku oceny zawartości wilgoci w analizowanych granulatach wykazano, że wbrew ogólnie przyjętym oczekiwaniom, większą wilgotnością charakteryzował się granulat LDPE, co skorelowano z zastosowanymi środkami do restrukturyzacji skrobi i ich intensywności absorpcji wody.

Na podstawie badań własnych Autor potwierdził w granulacie $u=100\%$ niewielki udział polilaktydu, kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego oraz polietylenu, można przyjąć więc, że z wykorzystaniem pomiarów DSC, FTIR, pVT uzyskano szczegółową charakterystykę użytych do modyfikacji środków uplastyczniających, przede wszystkim ich obecność. Umożliwiło to właściwą interpretację mechanizmów i zjawisk zaobserwowanych w przetwórstwie badanego kompozytu.

Na tej podstawie Autor mógł również potwierdzić, że w procesie wytwarzania kompozycji metodą granulacji na zimno, nie uzyskano materiałów w pełni homogenicznego, gdyż zaobserwowano występowanie struktury dwufazowej, co oczywiście ma wpływ na podatność na przetwórstwo. W pracy przyjęto, że skrobia pełni w polietylenie rolę promotora krystalizacji, przy jednoczesnym ograniczaniu wzrostu krystalitów.

W procesie wytlaczania z rozdmuchiwanym swobodnym do analizy przyjęto: masowe natężenie przepływu uplastycznionego tworzywa, maksymalną temperaturę rękawa foliowego, wysokość linii krzepnięcia tworzywa, natężenie przepływu powietrza chłodzącego przez pierścień chłodzący, ciśnienie powietrza wewnątrz rozdmuchiwanego rękawa foliowego oraz jednostkowe zużycie energii doprowadzonej do linii wytlaczania folii.

Na podstawie wyników pomiarów masowego przepływu tworzywa, wykazano wyraźny wpływ gęstości użytych granulatów i tak największą wartością charakteryzował się granulat $u=50\%$ a najmniejszą wartość uzyskano w przypadku $u=0\%$. Również z oceny statystycznej i przyjętego modelu matematycznego wynika, że największy wpływ na wartość tego wskaźnika ma zawartość skrobi termoplastycznej. Mniejszy wpływ zaobserwowano w przypadku temperatury głowicy, natomiast pewne nierównomierności przypisuje się zjawiskom autotermicznym, które rosną wraz ze wzrostem udziału skrobi w kompozycie. **Dobrze byłoby ażeby część zjawisk wskazujących na efekty autotermiczne próbować zidentyfikować oceniając materiał w stanie sypkim (granulat), wyznaczając takie wskaźniki jak związane z tarciem wewnętrznym, kątem usypu czy masą usypowa.**

Część zmian temperatury, występujących na skutek zjawisk autotermicznych, udokumentowano na termogramach z procesu wytlaczania i potwierdzono dodatkowo w postaci wyników pomiarów w tabeli 16. Również w tym przypadku, zaobserwowano najwyższą temperaturę dla folii z granulatu $u=50\%$, co należy konsekwentnie wiązać z zjawiskami autotermicznymi. Mniejszy wpływ miał tu stopień rozdmuchiwania rękawa, a także wartość natężenia przepływu powietrza chłodzącego w celu wyeliminowania ewentualnego kontaktu rękawa z elementami pierścienia.

Ostatni etap pracy, polegał na uzyskaniu próbek badawczych z folii wytworzonych w opisanym wcześniej procesie wytlaczania z rozdmuchiwanym swobodnym. Część z analizowanych wskaźników ściśle powiązana była z tymi, które zastosowano do oceny granulatów. Były to struktura, właściwości cieplne (FTIR, DSC). Pozostałe dotyczyły charakterystyki samego procesu wytlaczania z rozdmuchiwanym a także cech geometrycznych rękawa folii, właściwości optycznych oraz właściwości mechanicznych w tym chropowatości powierzchni.

Istotnym wskaźnikiem oceny procesu, ze względów procesowych ale również użytkowych, zaproponowanych przez Autora, okazała się wysokość tworzenia linii krzepnięcia tworzywa. Wykorzystano tu także pomiary termograficzne. Stabilizując proces wytlaczania z rozdmuchiwanym, potwierdzono kolejny raz, że największy wpływ na wysokość linii krzepnięcia ma zawartość skrobi. Najwyższą wysokość uzyskano w przypadku $u=50\%$ w zestawieniu z najmniejszym stopniem

rozdmuchiwania. W badaniach wykazano, że przy najmniejszej wartości czynnika wejściowego n zwiększenie stopnia rozdmuchiwania przyczynia się do obniżenia wartości h , a przy największej wartości n wielkość h najpierw maleje do połowy zakresu stopnia rozdmuchiwania a później rośnie. **W przyszłych badaniach warto byłoby szczegółowo wyjaśnić zależności wysokości usytuowania linii krzepnięcia od udziału skrobi i możliwość występowania zjawisk destabilizujących proces, polegających na niestabilności rękawa.**

Natężenie przepływu powietrza chłodzącego jest jednym z tych technologicznych parametrów procesowych, który decyduje o prawidłowym przebiegu procesu, a jedno z ważniejszych ograniczeń w wartości tego parametru wynika z zapewnienia braku kontaktu rękawa foliowego z elementem pierścienia chłodzącego. Ostatecznie Autor stwierdził, że to właśnie efektywność chłodzenia determinuje maksymalny możliwy do uzyskania stopień rozdmuchiwania. Wpływ pozostałych czynników wejściowych czyli prędkości obrotowej walców odbierających n , oraz temperatury głowicy t wywierają umiarkowany ale dodatni wpływ na natężenie przepływu powietrza chłodzącego.

Na podstawie pomiaru ciśnienia powietrza wewnątrz rozdmuchiwanego rękawa foliowego zaobserwowano, że wpływ skrobi termoplastycznej na wartość tego ciśnienia, zmienia swój charakter w badanym przedziale zawartości skrobi. Osiąga maksimum w przypadku $u=25\%$ i obniża swoją wartość dla $u=50\%$, pozostaje jednak wyższa niż w przypadku $U=0\%$. Można przyjąć, że jest to kolejne uzasadnione przypuszczenie, że w strukturze kompozytu występuje układ dwu fazowego, co zaobserwowano już podczas wyznaczania charakterystyki granulatów.

Ważnym wskaźnikiem o dużym znaczeniu utylitarnym jest jednostkowe zużycie energii, które w tym przypadku dotyczyło przede wszystkim pracy grzejników układu uplastyczniającego oraz silnika napędzającego walce odbierające. Przywoływany w innych rozdziałach pracy efekt nagrzewania autotermicznego, przyczyniał się do zmniejszenia jednostkowego zużycia energii, co powiązano wcześniej ze wzrostem udziału skrobi w badanym kompozycie.

Ważnym ze względu na cel przetwórstwa, którym jest otrzymanie w sposób najbardziej racjonalny, ekonomiczny i ekologiczny gotowych do użytkowania w określonych warunkach wytworów gotowych lub półfabrykatów, w tym przypadku rękawa foliowego (Prof. R. Sikora) są jego cechy geometryczne i właściwości mechaniczne. Cechy geometryczne rękawa, w zależności od zastosowanego materiału charakteryzowały się dość wysokim rozrzutem wartości, świadczącym o znacznej fluktuacji grubości folii. Grubość folii w oczywisty sposób wpływała na wartość siły koniecznej do jej rozciągania. Część zaobserwowanych różnic grubości w zależności od lokalizacji pomiaru na obwodzie rękawa foliowego, zdaniem Autora wynika z zastosowania głowicy wylączarskiej zasilanej bocznie. **W warunkach przemysłowych w celu wyeliminowania tej wady stosuje się głowice obrotowe. Typowym dla linii wylączania z rozdmuchiwaniem jest obrotowy lub oscylacyjny ruch głowicy wylączarki. Ma to na celu równomierne rozłożenie na szerokości zwoju plusowych i minusowych odchyłek grubości folii.**

Charakterystykę wizualną folii Autor oparł na analizie barwy w przestrzeni CIELab, wykorzystując pośrednią ocenę, polegającą na pomiarach przepuszczania światła spektrofotometru przez próbkę folii na wzornik. W badaniu tym nie uwzględniano wpływu grubości próbki, (a przecież Autor wspominał o fluktuacji grubości folii), a jest on istotny przy wyznaczaniu parametrów w przestrzeni CIELab. **W przypadku wyznaczania barwy elementów transparentnych w tym folii, stosuje się albo zwielokrotnioną grubość takiej folii, albo też wyznaczanie parametrów, bazujących na tle wzorca bieli i czerni a następnie oszacowanie kontrastu.** Jak wiadomo ze wzrostem stopnia krystalizacji (udziału skrobi), zmienia się charakter przechodzenia promieni przez próbkę i rośnie udział światła odbitego i odmienne postrzeganie barwy. Nie precyzyjne jest stwierdzenie, że „Wpływ skrobi termoplastycznej na barwę tła można zniwelować jedynie wylączając odpowiednio cienką folię”. – skrobia nie ma przecież żadnego wpływu na barwę tła! (str. 180) chyba barwa tła była stała, oceniano natomiast efekt pośredni jakim jest przepuszczalność ocenianych folii.

Charakterystyka mechaniczna zarówno podczas rozciągania w kierunku wzdłużnym i poprzecznym, umożliwiła wyznaczenie granicznych wartości naprężenia powyżej którego, następuje trwałe odkształcenie plastyczne polimerów. Należy przyjąć, że pewne zaburzenia procesu orientowania struktury polietylenu wynikają z obecności rozproszonych cząstek skrobi. Odkształcenie folii w kierunku wzdłużnym rośnie wraz ze wzrostem zawartości skrobi termoplastycznej. Fakt wzrostu

odkształcalności badanych folii świadczy o osiągnięciu satysfakcjonującego poziomu kompatybilizacji i silnych oddziaływaniach polietylen/skrobia na granicy międzyfazowej, co potwierdzają wyniki badań innych autorów opisane w przywołanej literaturze.

Charakteryzując stan powierzchni wytłoczonych próbek folii kompozytowych, zastosowano wyłącznie chropowatości Ra szkoda, bo przecież wobec sygnalizowanej w pracy falistości powierzchni folii, można było wyznaczyć jeszcze inne wskaźniki.

W badaniach potwierdzono duże podobieństwo większości wskaźników charakteryzujących granulaty i folie np. FTIR i dużą przydatność tego wskaźnika do oceny wpływu zarówno samej skrobi jak i użytych do jej modyfikacji dodatków. Na podstawie widma FTIR, jak również niskiej zawartości wilgoci, zidentyfikowano sorbitol jako główny plastyfikator skrobi, który charakteryzuje się zdolnością do wypierania wody ze struktury skrobi i prowadzi do uzyskania jednorodnej struktury amorficznej.

Przywołując jako możliwą przyczynę śladów na powierzchni folii na skutek rys po obróbce skrawaniem, wydaje się, że na tak istotnym narzędziu jakim jest głowica wytłaczarska, takie niedoskonałości nie powinny występować. Ponadto jest to wielkość, którą można zweryfikować, wyznaczając chropowatość powierzchni głowicy. **Interesujące byłoby, natomiast, czy na podstawie topografii powierzchni folii można ocenić jednorodność kompozycji?**

Dość istotnym niedopatrzeniem jest brak w pracy próby zaproponowania niezbędnych wskazań dotyczących wyznaczenia podatności na recykling nowej kompozycji polietylen / skrobia termoplastyczna.

Uwagi do rozdz. 3:

str. 147 3d – „Zawartość skrobi termoplastycznej do około 30% powoduje wzrost ciśnienia wewnątrz rękawa z uwagi na umocnienie plastycznego polietylenu rozproszonymi cząstkami kompatybilizowanej skrobi.” W programie badań do analizy przyjęto $u=25$ i 50% skrobi skąd nagle 30%?

str. 149. rys. 38 stanowi potwierdzenie, że eksperyment zrealizowano zgodnie z programem badań, natomiast „informatywność” tego zdjęcia nie umożliwi wskazać co te folie wyróżnia, z tego powodu rysunek wydaje się być zbędny,

str. 164 – Proszę uzasadnić sens takiego pomiaru „suma wartości grubości folii uzyskana dla przeciwległych punktów pomiarowych jest stała, dzięki tej zależności grubość spłaszczony rękawa foliowego na całej szerokości pozostaje stała”.

Specyfika pomiaru odporności na przebicie sprawia, że jest to wielkość zależna w znacznej mierze od orientacji makrocząsteczek osnowy i rozproszonych cząstek skrobi. Zdjęcia z rysunku 69, bez dodatkowego opisu i zaznaczenia analizowanych obszarów słabo oddają treść opisanych zjawisk, może lepszą próbą było by zastosowanie w tym przypadku, próby rozrywania folii?

Podsumowując potwierdzeniem wysokich kompetencji Autora jako badacza, jest przeprowadzenie na każdym etapie badań szczegółowej oceny statystycznej i opracowanie dobrze zweryfikowanych modeli matematycznych a także merytoryczna interpretacja oryginalnych wyników potwierdzających przyjętą do weryfikacji tezę.

Rozdział 4: „Podsumowanie i wnioski” Autor przedstawił w formie obszernego ale też syntetycznego opisu poszczególnych etapów badań, z zamieszczeniem wniosków końcowych (poznawczych i użytkowych). Z wniosków poznawczych chciałbym odnieść się do tych, które potwierdzają przyjętą tezę, a więc uzasadniających prawidłowe dobranie zarówno cech materiałowych kompozytu polietylen/skrobia termoplastyczna jak i dobrze zaprojektowany zbiór warunków przetwórstwa umożliwiających wytworzenie folii o akceptowalnym zbiorze właściwości użytkowych, na skutek zastosowania modyfikatora w postaci skrobi termoplastycznej. W pracy wyczerpująco opisano i udokumentowano uzyskane rezultaty badań na wszystkich etapach bardzo złożonego eksperymentu, co stanowi niewątpliwie oryginalne i najważniejsze osiągnięcie Autora. Rosnące wymagania stawiane procesom technologicznym i elementom wykonanym z tworzyw biodegradowalnych, często specyficzny zakres ich zastosowania, upoważniają do zaliczenia osiągnięć pracy do istotnych obszarów, uzupełniających podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych.

Materiał zamieszczony w rozdziałach 2 i 3 jest opracowaniem oryginalnym i stanowi istotną część rozwiązanej przez Autora zagadnienia naukowego, sformułowanego w tezie rozprawy.

Wskazuje jednocześnie Jego bardzo dobrą wiedzę teoretyczną z materiałoznawstwa polimerowego, przetwórstwa tworzyw polimerowych, szczególnie procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniami.

Przeprowadzone obszerne i kompleksowe badania wybranych właściwości w trzech wydzielonych obszarach; materiał wejściowy do procesu, sam proces przetwórczy i ocena produktu finalnego - folii, w pełni potwierdzają rozwiązanie problemu naukowego o właściwym udziale problemów poznawczych i użytecznych.

Słabszą stroną pracy jest jej zbyt rozbudowana objętość, a także część graficzna (rysunki a szczególnie zdjęcia) jako, że moim zdaniem w ograniczony sposób informują o szczegółowo opisanych w tekście przemianach czy zjawiskach. Bez szkody dla przejrzystości pracy odbyłoby się również przeniesienie większości analiz statystycznych do załącznika na końcu pracy.

W ramach dyskusji podczas publicznej obrony bardzo proszę odnieść się do zasygnalizowanych w recenzji następujących zagadnień:

1. **Dotyczące metodyki pomiaru:** zasygnalizowane w recenzji i dotyczące odporności folii na przedarcie, a także wyznaczania jej transparentności,
2. **Możliwości oceny** podatności kompozytu PE/skrobia termoplastyczna na recykling,
3. **Interpretacja wyników badań:** wpływ zjawiska autotermicznego na przebieg procesu wytłaczania a także tego zjawiska związanego z tarciem wewnętrznym i możliwością jego weryfikacji w przypadku materiałów sypkich (granulatów).

Wniosek końcowy:

W oparciu o przeprowadzoną ocenę pracy doktorskiej stwierdzam, że Autor rozwiązał w sposób właściwy sformułowane w pracy zadania;

- wykazał się bardzo dobrą znajomością wiedzy teoretycznej, niezbędnej do realizacji tematu, wiedzę tą wykorzystał w należyтым stopniu podczas analizy i syntezy wyników oryginalnych badań,
- wykazał się umiejętnością zaprojektowania oraz przeprowadzenia złożonego eksperymentu w warunkach technologiczno-laboratoryjnych,
- zawarte w pracy wyniki badań eksperymentalnych rozszerzają wiedzę o procesach przetwarzania materiałów polimerowych, w specyficznych warunkach wytłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym biokompozytowych folii polietylen/skrobia termoplastyczna,
- uzyskane przez Autora wyniki badań eksperymentalnych umożliwiły zweryfikowanie szerokiego zbioru wskaźników materiałowych, przetwórczych i użytkowych przyczyniając się do lepszego poznania tego procesu, w warunkach zbliżonych do przemysłowych.

Wkład Doktoranta w rozwój dyscypliny inżynieria mechaniczna stanowi oryginalne opracowanie technologii wytwarzania biokompozytów polimerowych o podwyższonej podatności na wytwarzanie metodą rozdmuchiwania swobodnego, zaproponowanie i zweryfikowanie na poszczególnych etapach badań wskaźników weryfikujących stan wejściowy i efekty wynikające z modyfikacji polietylenu skrobią termoplastyczną.

W związku z powyższym uważam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska mgr inż. Łukasza Majewskiego pt. "Badania procesu wytłaczania oraz wybranych właściwości biokompozytowych folii polietylen/skrobia termoplastyczna" spełnia kryteria wynikające z obowiązującej Ustawy 2.0 stawiane pracom doktorskim w stopniu wyróżniającym, wnoszę więc o dopuszczenie Autora do publicznej obrony.

