



**POLITECHNIKA POZNAŃSKA**  
Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania  
Instytut Technologii Materiałów  
Zakład Tworzyw Sztucznych  
*Prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński*  
Ul. Piotrowo 3, 60-965 POZNAŃ  
tel.+48.61.6475818., +48.61.6475814  
[tomasz.sterzynski@put.poznan.pl](mailto:tomasz.sterzynski@put.poznan.pl)



## Recenzja

pracy doktorskiej pani mgr inż. Magdaleny WENDY pt. «Struktura i właściwości nanokompozytów drewnopodobnych/krzemionka z immobilizowanymi nanocząstkami srebra» przygotowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem pani profesor dr hab. inż. Reginy Jeziórskiej oraz pani profesor dr hab. Marii Zieleckiej jako promotora pomocniczego.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska zawiera 182 strony, w jej skład wchodzi 3 główne podstawowe rozdziały, wnioski końcowe, spis literatury, 58 rysunków oraz 32 tabele, a także wykaz dorobku naukowego Autorki. W pracy zacytowano 225 pozycje literaturowe takie jak artykuły z czasopism naukowych, książki, patenty oraz nieliczne strony internetowe, przy czym większość z cytowanych pozycji stanowią najnowsze publikacje.

Zasadniczym zadaniem jakie postawiła sobie Doktorantka to wytworzenie, w różnych warunkach technologicznych, kompozytów polipropylenu z napełniaczem drewnopochodnym oraz z krzemionką, modyfikowanych za pomocą dodatków mających na celu uzyskanie efektu biobójczego dla wybranych bakterii. Dodatkowo Doktorantka prowadziła badania mające na celu szeroką charakterystykę wytworzonych kompozytów, w szczególności ich struktury krystalicznej, właściwości przetwórczych oraz aplikacyjnych.

We współczesnej technologii przetwórstwa tworzyw polimerowych, wytwarzaniu kompozytów towarzyszy z reguły możliwość uzyskania zrównoważonych właściwości, tzn. wymaganych właściwości użytkowych przy jednoczesnym wytworzeniu cech pozwalających na specyficzne wykorzystanie tych materiałów. Przykładem mogą być materiały bakteriobójcze, o specyficznych właściwościach mechanicznych, elektrycznych itp. Niezwykle istotnym zagadnieniem technologicznym podczas wytwarzania materiałów kompozytowych jest konieczność uzyskania wymaganej jednorodności rozproszenia dodatku w osnowie, a także przewidywalne oddziaływanie na granicy faz napełniacz/ osnowa. Ważnym elementem towarzyszącym projektowaniu materiałów kompozytowych, decydującym o ich przyszłym zastosowaniu jest dobór ich składu z wszechstronną analizą materiału, technologii jego przetwarzania oraz oceną możliwości i wymagań dotyczących definicji produktu końcowego. Powyższe rozważania stanowią przedmiot badań recenzowanej pracy doktorskiej, jakimi są modyfikowane kompozyty polimerowe o cechach materiału bakteriobójczego, zawierające nanokrzemionkę oraz napełniacz drewnopochodny.

Tworzenie kompozytów posiadających charakter proekologiczny, tzn. zawierających dodatki o znikomej lub żadnej szkodliwości dla otoczenia, w tym dodatki pochodzenia naturalnego w osnowie polimeru termoplastycznego, stanowi istotne współczesne wyzwanie naukowe oraz przemysłowe. Fakt wykorzystywania osnowy termoplastycznej pozwala na pełny recykling materiałowy tego typu kompozytów, a więc ich ponowne celowe wykorzystanie.

Spełnienie proekologicznych warunków, tzn. uzyskanie kompozytowego biobójczego materiału funkcjonalnego, przy wykorzystaniu dodatków ze źródeł odnawialnych, a także przy zachowaniu możliwości ponownego wykorzystania recyklatu materiałowego, stanowi o



nowoczesności pracy, a także o jej aktualności, uwzględniającej współczesne zapotrzebowanie społeczne. Wynika stąd celowość badań zaproponowanych przez Doktorantkę. Na podstawie szerokich studiów literaturowych, zamieszczonych w pierwszej części rozprawy, stwierdzono brak publikacji przedstawiających zaproponowane w pracy kompozyty polimerowe.

Badania zaproponowane przez panią mgr inż. Magdalenę Wendę należą do nurtu prac obejmujących zagadnienia naukowe i technologiczne, co stanowi niewątpliwie o jej znacznej wartości, a także o interdyscyplinarności pracy badawczej. Kompleksowa ocena przedmiotu badań pozwala na prowadzenie analiz zarówno materiałowych jak i przetwórczych oraz aplikacyjnych.

We wstępnej części pracy pani mgr inż. Magdalena Wenda szeroko przedstawia materiały stosowane do wytwarzania kompozytów polimerowych, metody uzyskiwania tych kompozytów, omawia zagadnienie nanokompozytów polimerowych oraz kompozytów drewnopodobnych, dezaktywację mikroorganizmów, biodegradację tworzyw polimerowych, a także problematykę nanokrzemionek jako jednych z głównych składników badanych materiałów.

Charakteryzując tworzywa poliolefinowe Doktorantka zwraca uwagę na ich wytwarzanie, rodzaje stosowanych polimerów, a także na charakterystykę chemiczną i fizyczną. W kolejnym rozdziale przedstawiono problematykę nanokompozytów polimerowych, omawiając między innymi sposób ich otrzymywania na drodze rozpuszczania, polimeryzacji in-situ, mieszania w stanie stopionym. Obszernie omówiono wytwarzanie metodą rozpuszczalnikową, polimeryzacji in-situ oraz ujednorodniania nanokompozytów poliolefinowych w procesie przetwórczym w stanie stopionym. Przedstawiając zagadnienie kompozytów drewnopochodnych Doktorantka omawia w szczególności kompozyty o osnowie poliolefinowej oraz stosowane coraz częściej kompozyty trójskładnikowe zawierające krzemionkę, środki obniżające palność itp. Dezaktywacja mikroorganizmów oraz biodegradacja polimerów stanowią treść kolejnego podrozdziału opracowanego w oparciu o szeroki przegląd literatury.

Zakończeniem części literaturowej jest szeroka charakterystyka krzemionek wraz z omówieniem metod ich wytwarzania. Zagadnienie to wraz z charakterystyką nanokrzemionki zawierającej nanocząstki srebra stanowi szczególny przedmiot zainteresowania Doktorantki, ponieważ materiały te zostały zastosowane w głównych badaniach recenzowanej pracy doktorskiej. W kolejnej części rozprawy doktorskiej przedstawiono cel i tezy badawcze pracy oraz materiały i metody badawcze. Doktorantka wyraźnie stwierdza, że **celem pracy jest opracowanie oryginalnej metody wytwarzania nanokrzemionki i jej zastosowanie w kompozytach polipropylenowych zawierających mączkę drzewną, co uzasadnia zapotrzebowaniem na funkcjonalne kompozyty polimerowe o unikalnych właściwościach.**

Formułując tezy badawcze zwraca szczególną uwagę na **możliwość immobilizacji nanocząstek srebra na powierzchni nanokrzemionek, z możliwością wykorzystania takich materiałów jako środków bakteriobójczych o osnowie z kompozytu polipropylenu modyfikowanego mączką drzewną.**

Zarówno cel pracy jak i tezy badawcze sformułowane są w sposób prawidłowy, stanowiąc dobrze zdefiniowaną podstawę do realizacji części badawczej rozprawy doktorskiej.

Wyniki pomiarów z ich omówieniem zamieszczono w trzecim głównym rozdziale pt. „Wyniki badań i ich omówienie”. W tym obszernym, liczącym ponad 70 stron, rozdziale Doktorantka przedstawia wyniki pomiarów zrealizowanych w trzech etapach. W etapie



pierwszym omówiono sposób wytwarzania, strukturę oraz właściwości nanokrzemionek wytworzonych na potrzeby dalszych części eksperymentalnych pracy doktorskiej. Określono między innymi wpływ szybkości mieszania oraz warunków temperaturowych syntezy krzemionek, a także wpływ warunków ich suszenia na strukturę i właściwości. Ocena krzemionek przeprowadzono metodą BET, mikroskopii skaningowej oraz za pomocą pomiaru potencjału elektrokinetycznego, zyskując nową wiedzę z zakresu oddziaływania warunków procesu zol-żel na charakterystykę nanokrzemionek.

Drugi etap badań własnych zawiera wyniki pomiarów w układzie nanokrzemionka z immobilizowanymi nanocząstkami srebra. W rozdziale tym omówiono otrzymywanie nanokrzemionek z nanocząstkami srebra, ich charakterystykę fizykochemiczną, strukturalną, krystalograficzną oraz skuteczność oddziaływań mikrobiologicznych. Wyniki licznych badań pozwoliły między innymi na wytypowanie najkorzystniejszych metod wytwarzania tych układów, a przede wszystkim na ocenę ich efektu biobójczego wobec różnych badanych organizmów. Etap ten, podobnie jak i pozostałe kończy się wyczerpującym podsumowaniem.

Etap trzeci to omówienie polipropylenowych kompozytów drewnopodobnych z nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra. Oprócz metody wytwarzania tych kompozytów, szczegółowo przedstawiono wyniki pomiarów struktury, właściwości mechanicznych, charakterystyki termicznej i dynamicznej, a także właściwości mikrobiologicznych, co stanowiło spełnienie celu pracy. Zakończenie pracy stanowi podsumowanie wraz z wnioskami końcowymi, spis literatury oraz zestawianie dorobku naukowego Autorki pracy. Dodatkowo rozprawę rozpoczyna zwięzłe streszczenie w języku polskim oraz w języku angielskim.

Pozytywnie ocenić należy zarówno zawartość merytoryczną części teoretycznej jak i jasny oraz precyzyjny sposób jej prezentacji, przygotowany w oparciu o szeroki przegląd aktualnej literatury naukowej. Na szczególne podkreślenie zasługuje szeroki zakres prezentowanych wyników badań. Praca napisana jest przejrzysto, scharakteryzowano głównie te pojęcia i wielkości, które znajdują następnie zastosowanie w opisie części eksperymentalnej oraz w analizie wyników pomiarów. Doktorantka prowadziła badania nanokrzemionek immobilizowanych nanocząstkami srebra oraz przygotowanych z ich użyciem kompozytów polipropylenu z cząstkami drewna, uwzględniając wpływ warunków kolejnych stosowanych procesów na ich strukturę i właściwości. Należy stwierdzić, że zarówno część teoretyczna jak i część doświadczalna przygotowane są starannie. Doktorantka systematycznie przedstawia wyniki obserwacji i pomiarów, opatrując każdy rozdział odpowiednim omówieniem wyników i komentarzem.

Dyskusyjne uwagi i wątpliwości jakie nasuwają się przy uważnej lekturze rozprawy doktorskiej to:

- na stronie 27 Autorka stwierdza, że „materiał pod wpływem temperatury ulega uplastycznieniu i wymieszaniu”; należałoby stwierdzić, że uplastycznienie odbywa się pod wpływem dostarczonego ciepła, natomiast wymieszanie wynika z występującego układu sił stycznych,
- nie jest jasne stwierdzenie na stronie 30 mówiące, że „nanocząsteczki po przekroczeniu pewnych krytycznych wymiarów zmieniają właściwości układu”,
- na stronie 60 Doktorantka stwierdza, że „wzmocnienie polimerów nanonapełniaczami pochodzenia naturalnego przynosi korzyści .... ekologiczne. Dodatkową zaletą kompozytów zawierających napełniacze naturalne jest możliwość łatwiejszego recyklingu”; prosiłbym o wyjaśnienie tej części wypowiedzi w odniesieniu do kompozytów z innymi napełniaczami,
- wykres na stronie 78 dotyczy zależności  $\text{Ph}$  roztworu od wielkości cząstek, a nie odwrotnie jak stwierdzono w tekście powyżej wykresu,



- na stronie 79 Autorka stwierdza, że „szybkość mieszania ma większego wpływu na wielkość cząstek zolu krzemionkowego”, nasuwa się tutaj pytanie jaki mógłby być hipotetycznie wpływ szybkości mieszania?
- Autorka kilkakrotnie używa określenie „procentowe zmniejszenie”, prawidłowo powinno być „zmniejszenie względne wyrażone w procentach”,
- w pracy zawarto szereg wyników tabelarycznych oraz wykresów. Poza wynikami badań właściwości mechanicznych, dla pozostałych wyników nie określono przedziałów ufności dla wartości średnich; czy są to wyniki pojedynczych pomiarów, czy też wartości średnie?
- widmo XRD na rysunku 20 (strona 108) przedstawiono w innej skali intensywności dyfrakcji (od 0 do 300), co utrudnia jego analizę; dla pełnej analizy strukturalnej, na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, należałoby np. ocenić szerokość połówkową pików w celu wyznaczenia wielkości kryształitów,
- należałoby uszczegółwić stwierdzenie mówiące o „występowaniu obszarów o wysokim stopniu uporządkowania” (strona 110), a także odnieść stwierdzenie „zmniejszenie intensywności linii dyfrakcyjnych” do zastosowanej skali intensywności,
- w celu pełnej analizy pomiarów XRD dobrze byłoby przeprowadzić podstawowe obliczenia, między innymi stopnia krystaliczności, na podstawie wyznaczonych pól charakterystycznych dla obszarów krystalicznych oraz amorficznych. Stwierdzenie na stronie 112 o „uzyskaniu wyższego stopnia krystaliczności” wymagałoby przeprowadzenia odpowiedniej analizy matematycznej wielkości pól pod pikami XRD. Również stwierdzenie, że „na podstawie analizy intensywności .... stwierdzono, że udział fazy srebra... jest zdecydowanie większy” wymaga szczegółowego analitycznego opracowania widma dyfrakcyjnego, którego nie przeprowadzono, przedstawiając jedynie przebiegi zależności intensywności dyfrakcji od kąta dyfrakcji.
- wyjaśnienia wymaga stwierdzenie na stronie 124 mówiące o tym, że „mniejsza wartość masowego współczynnika płynięcia .... może świadczyć o zmianie oddziaływań międzycząsteczkowych .. powodując polepszenie właściwości użytkowych”. Jakiego typu zmiany oddziaływań miała Doktorantka na myśli oraz jakie właściwości mogłyby ulec polepszeniu? W jaki sposób natomiast wytłumaczyć można trzykrotny wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz przy zginaniu dla kompozytu PP/WF 60/40, w stosunku do wyjściowego polipropylenu? Podobne wyniki zamieszczono w tabeli 25.
- oceniając zdjęcia SEM (rys. 45) trudno jest jednoznacznie sformułować wniosek o tworzeniu aglomeratów (strona 126)
- wyjaśnienia wymaga opis wyników oceny właściwości termicznych (str. 127, pkt 1.3), gdzie obserwowane zjawiska odnosi się do „zbyt krótkiego czasu potrzebnego do osiągnięcia .... zadanej temperatury i zbyt dużej szybkości ogrzewania”.
- nie jest jasne stwierdzenie (strona 129) mówiące o tym, że „wyższa stabilność termiczna kompozytów .....świadczy o regularnej budowie łańcucha .... spowodowanej tworzeniem usieciowanej przestrzeni ....”. Jakiego typu usieciowane występuje w tym przypadku?
- co oznacza określenie „grubość kryształitów” (strona 137) i w jaki sposób się ją wyznacza?
- na stronie 141 Doktorantka interpretuje „wzrost stopnia krystaliczności .... wzrostem fazy krystalicznej”, co „spowodowane jest obecnością małych .. cząstek nanonapełniacza nie utrudniających dyfuzję segmentów makrocząsteczek do



krystalitów”. Jaki w tym przypadku proponowany jest mechanizm krystalizacji polipropylenu?

- jak należy interpretować stwierdzenie na stronie 142 mówiące, że w trakcie modyfikacji kompozytów dochodzi do reorganizacji makrocząsteczek ... co wpływa na wzrost fazy krystalicznej” ?

Interpretując wyniki licznych pomiarów korzystnie byłoby zaproponować chociażby uproszczony model rozmieszczenia cząstek napełniacza drewnopochodnego oraz nanokrzemionki z immobilizowanym srebrem w sieci polimerowej oraz ich wzajemnych oddziaływań. Model taki mógłby stanowić przejrzyste podsumowanie wszystkich badań prowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, wynikają z bardzo szerokiego zakresu badawczego pracy i w niczym nie pomniejszają pozytywnej oceny pracy doktorskiej pani mgr inż. Magdaleny Wendy. Założony przez Doktorantkę cel pracy został spełniony, tzn. w *oparciu o szerokie badania opracowano metodykę wytwarzania nanokrzemionki o zdefiniowanych cechach, a także określono wpływ wielostronnej modyfikacji osnowy termoplastycznej na właściwości biobójcze kompozytu.*

Do ciekawych poznawczo wyników pracy należy zarówno wytypowanie najkorzystniejszych warunków technologicznych wytwarzania nanokrzemionki, jak i ocena możliwości wykorzystania wyników badań w aplikacjach sanitarno – higienicznych. Doktorantka udowodniła, że potrafi zaplanować i zrealizować proces wytwarzania modyfikowanej srebrem krzemionki oraz wytworzyć kompozyt i ocenić wszechstronnie jego właściwości oraz możliwości aplikacyjne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska obejmuje szeroki zakres zagadnień od zaplanowania i wytworzenia nanokrzemionki z jej szeroką oceną, aż do uzyskania nanokompozytu o zdefiniowanych cechach aplikacyjnych. Praca zawiera elementy nowości i stanowi ważny przyczynek do wiedzy o nanokompozytach polipropylenu z napełniaczami drewnopochodnymi; w szczególności rozszerza wiedzę o możliwości i warunkach wykorzystania higieniczno – sanitarnych takich materiałów. Możliwość bezpośredniego zastosowania wyników badań w praktyce przemysłowej stanowi o ich wysokiej wartości aplikacyjnej.

Uwzględniając wartości poznawcze, zarówno naukowe jak i aplikacyjne, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pani mgr inż. Magdaleny Wenda spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, zgodnie z artykułem 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i z tego względu wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 15 października 2018 r.

