

Płock, 20.05.2019 r.

Prof. dr hab. inż. Janusz Zieliński  
Politechnika Warszawska  
Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii  
Instytut Chemii  
ul. Łukasiewicza 17  
09-400 Płock

**R e c e n z j a**  
**pracy doktorskiej mgr inż. Izabeli Ofat-Kawalec**  
**pt.**  
**„Nanocząstki polimerowe o budowie hybrydowej do modyfikacji**  
**materiałów powłokowych. Otrzymywanie i charakterystyka”**

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska mgr inż. Izabeli Ofat-Kawalec obejmuje 167 stron maszynopisu, w tym 69 rysunków (w tym 49 w części doświadczalnej) i 43 tabele (w tym 40 w części doświadczalnej) a także spis literatury cytowanej, obejmujący 229 pozycji, w tym 92 pozycje pochodzące z okresu ostatnich 10 lat.

Jak podaje Doktorantka celem pracy było otrzymanie wodnej dyspersji nanocząstek polisiloksanowo-polimetakrylowych o budowie hybrydowej typu rdzeń-otoczka o zróżnicowanej budowie chemicznej rdzenia polisiloksanowego określającej ich zdolność do pełnienia roli modyfikatora materiałów powłokowych (farby lub lakieru), które wprowadzone do materiału powłokowego wpływają korzystnie na poprawę wybranych właściwości gotowej utwardzonej powłoki.

Za cel poznawczy Doktorantka przyjęła określenie wpływu składu częściowo usieciowanej żywicy polisiloksanowej, stanowiącej rdzeń nanocząstek polisiloksanowo-polimetakrylowych na właściwości wodnej dyspersji tej żywicy, otrzymanej na jej bazie wodnej dyspersji polisiloksanowo-polimetakrylowej o budowie cząstek rdzeń-otoczka oraz otrzymanych z tej dyspersji nanoproszków i powłok lakierowych modyfikowanych tymi nanoproszkami.

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej dotyczyła zatem zagadnienia o pewnym znaczeniu praktycznym i wykorzystanie jej wyników mogłoby przyczynić się do postępu w technologii wytwarzania i stosowania materiałów powłokowych typu farb proszkowych o poprawionych właściwościach użytkowych.

Badania eksperymentalne Doktorantka poprzedziła obszernymi studiami literaturowymi na temat wykorzystania polisiloksanów w technologii farb i lakierów oraz ich otrzymywania i dyspergowania w wodzie, a także otrzymywania hybrydowych cząstek typu rdzeń-otoczka (*core-shell*) zawierających polisiloksanowy rdzeń i ich zastosowania do modyfikacji polimerowych spoiw stosowanych w materiałach powłokowych. Doktorantka wykazała (str. 51) iż, „rzadko podejmowany jest temat zastosowania takich materiałów jako modyfikatorów materiałów powłokowych”. Ta dziedzina miała w przeszłości marginalne znaczenie dla wykorzystania polisiloksanów, ale dzięki zaangażowaniu firm Dampney i PPG Industrial Coatings praktyczne zastosowanie znalazły nieorganiczne polisiloksany odporne do temperatury 760°C (pigmenty silikonowe), hybrydy epoksy-polisiloksanowe (utwardzalne żywice o wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych) oraz hybrydy akrylowo-polisiloksanowe (utwardzalne żywice o dużej odporności na działanie warunków atmosferycznych). Przykłady takich wyrobów przemysłowych to Epodur® oraz ThurmaloX® i PSX.

Jak stwierdziła Doktorantka przegląd literatury potwierdził celowość przeprowadzenia kompleksowej analizy wpływu zmiany składu części polisiloksanowej modyfikatora hybrydowego, m.in. na właściwości wodnej dyspersji cząstek polisiloksanu lub polisiloksanowo-polimetakrylowych czy nanoproszków o strukturze rdzeń-otoczka. Dokonany przegląd literatury źródłowej stanowi dobre wprowadzenie w tematykę pracy i kończy się on interesującym podsumowaniem wynikającym z tego przeglądu (p. 2.7, str. 51).



W części doświadczalnej Doktorantka przedstawiła charakterystykę surowców wykorzystanych zarówno do otrzymywania hybrydowych modyfikatorów jak i farb proszkowych a także procedury prowadzenia syntez i wytwarzania kompozycji oraz metody badania właściwości wszystkich półproduktów i produktów końcowych. W wielu przypadkach były to metody ściśle określone odpowiednimi normami. W niektórych przypadkach Doktorantka zastosowała również znane jej z literatury oryginalne metody badawcze, takie jak chromatografia wykluczenia w oznaczaniu mas cząsteczkowych żywic, dynamiczne rozpraszanie promieniowania laserowego w oznaczaniu wielkości nanocząstek modyfikatora, profilografia w oznaczaniu chropowatości powierzchni powłok oraz rentgenowska spektroskopia fotoelektronów w oznaczaniu zawartości krzemu w wierzchniej warstwie powłok. We wszystkich przypadkach zastosowane metody analityczne zostały właściwie dobrane i umożliwiły uzyskanie wiarygodnych wyników. W części preparatywnej Doktorantka sporządziła i wykorzystwała odpowiedni plan doświadczeń w celu zminimalizowania ich liczby. Wyniki badań opracowane zostały również przy wykorzystaniu analizy statystycznej.

Doktorantka osiągnęła zamierzony cel i wytworzyła hybrydowe polisiloksanowo-polimetakrylowe nanoproszki o strukturze typu rdzeń-otoczek, w której rdzeniem była częściowo usieciowana żywica polisiloksanowa a osłonę stanowiła żywica polimetakrylowa, naniesiona na rdzeń w warunkach polimeryzacji *in situ* w emulsji wodnej. Z emulsji tej modyfikatory były wydzielane w postaci nanoproszku przez suszenie rozpyłowe i dodawane do poliestrowych i epoksy-poliestrowych farb proszkowych w celu poprawy ich właściwości użytkowych oraz zbadała właściwości pokryć otrzymanych przy użyciu tych farb. Wyniki przeprowadzonych badań Doktorantka przedstawiła na 76 stronach swojej pracy doktorskiej, w tym w 32 tabelach i na 45 rysunkach.

Doktorantka przeprowadziła również próby pilotowe wytwarzania hybrydowych nanocząstek typu rdzeń-otoczek w Zakładzie Chemicznym

Silikony Polskie w Nowej Sarzynie oraz w spółce Profarb w Oświęcimiu. Doktorantka nie podała jednak, jak przemysł ocenił przydatność wytworzonych nanocząstek do modyfikacji właściwości farb proszkowych. Taka opinia mogłaby stanowić podstawę do praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników. Dlatego też ze względu na brak decyzji dotyczących wdrożenia do produkcji modyfikowanych farb (terminy, procedury, itp.) pracy nie można traktować jako „doktoratu wdrożeniowego”.

Recenzowana praca doktorska zawiera pewne elementy poznawcze, związane z próbami wyjaśnienia struktury otrzymanych polimerów. Próby te nie dały jednak jednoznacznych wyników ze względu na trójwymiarowy charakter przestrzennych sieci polimerów i ich nierozpuszczalność. Krzywą rozrzutu mas cząsteczkowych udało się wyznaczyć jedynie dla polimeru liniowego, którego nie wykorzystywano dla celów praktycznych w dalszych badaniach. Polimer ten odznaczał się znacznie większą polidispersyjnością niż można się było spodziewać. Analiza widm w podczerwieni jak i analiza mikrofotografii są niewystarczające do identyfikacji struktury otrzymanych polimerów. Zadowalające wyniki można było uzyskać jedynie w przypadku badania struktury wodnych dyspersji cząstek polisiloksanu, gdzie zarówno zastosowanie metody dynamicznego rozpraszania światła jak i metody pęcznienia (z wymywaniem) w rozpuszczalnikach o zróżnicowanej polarności i sile oddziaływania z polimerem pozwoliły na oszacowanie wpływu składu wyjściowej mieszaniny na charakter powstałego polimeru.

Wyniki przeprowadzonych badań Doktorantka opublikowała w znacznej części (wspólnie ze swymi promotorami) w latach 2013–2015 w renomowanych czasopismach (5 publikacji).

W trakcie zapoznawania się z recenzowaną pracą nasunęły mi się drobne uwagi na temat formy i stylu pracy. Prace naukowe winny cechować się konsekwencją w stosowaniu pojęć i symboli. Doktorantka naprzemiennie stosuje pojęcia „ciężar cząsteczkowy” i „masa cząsteczkowa” (również „molar



mass” w daltonach na rys. 31) na określenie masy cząsteczkowej polimerów, nie zastanawiając się nad fizycznym znaczeniem obu tych pojęć (choć poprawnie stosuje jednostkę g/mol). Ciężar cząsteczkowy zależy od przyspieszenia w polu grawitacyjnym i np. na Księżycu byłby sześciokrotnie mniejszy. Podobnie niekonsekwentnie Doktorantka używa zamiennie jednostek: % mas., % wag. i % m/m na określenie tego samego wymiaru. Natomiast cennym elementem pracy jest wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, ułatwiający czytelnikowi poruszanie się w całości materiału, bez potrzeby każdorazowego wyjaśniania ich znaczenia. Jednak w całym tekście pracy Doktorantka często ponownie wyjaśnia znaczenie tych skrótów. W takim zestawieniu należy też unikać terminów, które nie znajdują się w powszechnym użytku. Takim terminem jest (poprawny pod względem chemicznym) „metylobenzen MB”, znany powszechnie jako toluen. Doktorantka nadużywa również słowa „wartość” bez koniecznej potrzeby. Na str. 87 pisze Ona „TEA charakteryzuje się małą wartością oddziaływań wiązań”. Zamiast słowa „wartość” lepiej byłoby użyć słowa „siła”. Na str. 90 pisze o „odpowiedniej wartości stopnia usieciowania”, o różnicach „wartości kątów zwilżania”. Na tej samej stronie podaje Ona, że wyznaczone kąty zwilżania wynoszą „od ponad 120° do ponad 130°”. W tym zakresie mieści się też wartość 200°! Lepiej byłoby zatem podać, że wynoszą one 120-135°. W przypadku przedmiotów policzalnych stosuje się termin „liczba” a nie „ilość”. A więc „liczba grup metylowych” a nie „ilość grup metylowych” (str. 92). Skrót jednostki „sekunda” to „s” (str. 96) a „minuta” to „min” (a nie „min.”, gdyż ten skrót oznacza „minimum”). Zamieszczanie fotografii, na których niczego nie widać (rys. 49), nie ma większego sensu. W omówieniu wyników pracy nie jest celowe każdorazowo powtarzanie informacji na temat stosowanych metod i procedur, które zostały już opisane dokładnie w punkcie „Zastosowane metody badań”. Obszerny wykaz literatury został sporządzony ściśle i konsekwentnie według przyjętych reguł wzorowanych, domniemam, zapewne na jakimś zagranicznym czasopiśmie. Praca jest jednak napisana w języku polskim i

dlatego wykaz ten powinien zostać wykonany zgodnie z wymogami stawianymi przez renomowane polskie czasopismo naukowe, odpowiadające tematycznie zakresowi recenzowanej pracy. Takim czasopismem w tym przypadku są, np. *Polimery* i na nim Doktorantka winna była się wzorować zestawiając cytowaną literaturę.

Niezależnie od tych drobnych uwag, które nie obniżają w sposób istotny wartości całej pracy, stwierdzam, że praca została napisana w zasadzie poprawnym językiem a maszynopis pracy poddany został odpowiedniej korekcie. Stosowana terminologia (poza przytoczonymi nielicznymi wyjątkami) nie budzi też zasadniczych zastrzeżeń. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo dokładna dokumentacja prowadzonych badań (jakość surowców i odczynników, procedury postępowania), która może stanowić przykład do naśladowania i świadczy o dojrzałości Doktorantki jako badacza.

Dorobek publikacyjny Doktorantki (obejmujący łącznie 9 prac opublikowanych w czasopismach lub zaprezentowanych na międzynarodowych sympozjach i kongresach naukowych oraz 1 opis patentowy) można uznać za odpowiedni.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorantka w sposób właściwy korzystała z literatury naukowo-technicznej, wykazała się znajomością warsztatu badawczego a także umiejętnością interpretacji uzyskiwanych wyników. Praca ma zarówno pewne walory poznawcze jak też i aspekt praktyczny, umożliwiający jej przemysłowe wykorzystanie. Cel pracy został zatem w pełni zrealizowany.

Recenzowana praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Izabeli Ofat-Kawalec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

