

Prof.zw. dr hab. inż. Piotr Król
Wydział Chemiczny
Politechniki Rzeszowskiej im. I. Łukasiewicza

Rzeszów 27.05.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Ofat-Kawalec

Temat rozprawy: **Nanocząstki polimerowe o budowie hybrydowej do modyfikacji materiałów powłokowych. Otrzymywanie i charakterystyka**

Promotor: **Dr hab. Izabela Legocka , prof. IChP**

Informacje ogólne

Podstawą formalną wykonania niniejszej recenzji jest skierowane do mnie pismo W3/4020-14/2019 prof. dr. hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka - Prodziekana ds. Nauki Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej powołujące mnie na recenzenta w/w dysertacji.

Praca doktorska Pani mgr inż. Izabeli Ofat-Kawalec została wykonana w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie pod kierunkiem dr hab. Izabelli Legockiej, prof. IChP i przedłożona została Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pomocniczym tej pracy jest dr hab. inż. Janusz Kozakiewicz, prof. IChP, który w chwili otwierania przewodu doktorskiego w roku 2011 nie posiadał jeszcze stopnia naukowego dr. habilitowanego. Część badań przedstawionych w w/w dysertacji została przez Doktorantkę wykonana w ramach projektu rozwojowego nr N08-0004-10/2010, finansowanego przez NCBiR, którego kierownikiem był dr hab. inż. Janusz Kozakiewicz.

Wyniki swoich badań Doktorantka przedstawiła w zwartym dziele składającym się z 167 stron tekstu komputerowego, w tym 43 tabel i 69 rysunków (wzorów chemicznych, widm, fotografii i wykresów). Praca rozpoczyna się spisem treści i dobrze dobranym wykazem najważniejszych skrótów i oznaczeń ułatwiającym czytelnikowi poruszanie się po jej tekście, dalej następuje 1,5 stronicowe *Wprowadzenie* (bez nr rozdziału). W następującym po nim rozdziale 1. Autorka formułuje cel i zakres swojej pracy i przechodzi do obszernego rozdziału 2 pt. *Przeгляд literatury* (38 stron) składający się z 7 podrozdziałach. Najważniejsze dla dysertacji stanowią rozdziały 3. *Część doświadczalna* z 4 większymi podrozdziałami podzielonymi na krótkie 22 kolejne podrozdziały oraz 4. *Wyniki badań i ich omówienie* z 5 obszernymi podrozdziałami. Pracę kończy rozdział 5. *Podsumowanie i wnioski* (3 strony), *Streszczenie*, krótki *Abstract* i *Spis literatury* zawierający 229 pozycji.

Brakuje podawanego zazwyczaj na końcu wykazu dorobku naukowego Doktorantki, choć na jednej z początkowych stron podano, że jest Ona współautorką 5 artykułów, w których zamieszczone zostały wyniki tej dysertacji (w 2 z nich jest pierwszym autorem). Jest to zgodne z prawdą w odniesieniu do pierwszych 4 publikacji, w natomiast publikacja 5. której głównym autorem jest dr Barbara Pilch-Pitera, wykracza już poza temat dysertacji, choć wykorzystuje syntezowane w ramach dysertacji modyfikatory. Jak widać układ prezentowanej dysertacji jest typowy, najczęściej spotykany w pracach doktorskich.

Merytoryczna ocena pracy

Rozdział *Wprowadzenie* wyraźnie ukierunkowuje czytelnika na treść pracy i pozwala mu już zorientować się o problemie, który będzie przedmiotem badań, tak więc rozdział *Cel i zakres pracy* tylko kwestie te pogłębia, więc bez uszczerbku dla czytelnika można byłoby te dwa rozdziały inaczej zredagować i połączyć.

Część literaturowa jest generalnie dobrze napisana i tematycznie łączy się z badaniami własnymi Pani mgr inż. I. Ofat-Kawalec, chociaż informacje dotyczące metod polimeryzacji siloksanów są ogólnie znane, ale może to być uzupełniający materiał do wykorzystania np. w dydaktyce. Rozdział 2.5 pt. *Cząstki o budowie hybrydowej zawierające polisiloksan* czytałem już z dużym zainteresowaniem, zwłaszcza poruszone w nim aspekty fizykochemiczne w tym uwarunkowania powierzchniowe oraz budowy nanocząstek typu *rdzeń otoczka*, zilustrowane mikrofotografiami TEM, wyraźnie pokazującymi ich budowę warstwową. Tabela 3 jest czytelnym podsumowaniem wpływu budowy monomerów silikonowych oraz warunków ich polimeryzacji prowadzących do wytworzenia układów hybrydowych, do syntezy których użyto m.in. monomerów siloksanowych oznaczonych jako D4, METMS oraz metakrylanu 3-(trimetoksylo)sililo)propylu (MATMS). Takie same monomery zostały wykorzystane w przedstawionej dysertacji. Sprawdziłem też, że tabela ta nie pochodzi, jak podaje Autorka w jej tytule z pracy [91], a pewnie z któreś z prac cytowanych w ostatniej kolumnie tej tabeli. Trudno mi więc nie zapytać Autorkę o to, z której z cytowanych prac pochodzi zasadnicza koncepcja wykorzystania wspomnianych monomerów jako reagentów do wytwarzania nanocząstek hybrydowych i opisane w pracy metody ich polimeryzacji z wykorzystaniem m.in. kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowy (DBSA) jako związku powierzchniowo-czynnego także wymienionego w tabeli 3. Prosiłbym też Doktorantkę o podanie podczas publicznej obrony, jakie istotne różnice w syntezie występują w Jej pracy w porównaniu z preparatyką nanocząstek podaną w tabeli 3. O aplikacyjnym charakterze ocenianej pracy można z kolei

wnioskować z rozdziału 2.6., w którym przedstawione zostały możliwości modyfikacji i wynikające z nich polepszone właściwości aplikacyjne tworzyw polimerowych jako materiałów powłokowych.

Kończący tą część pracy rozdział 2.7. *Podsumowanie części literaturowej* wskazuje na ważność i aktualność w przedstawionych treści opartych na cytowanych danych literaturowych, dotyczących syntezy nanomateriałów o budowie rdzeń – otoczka i możliwości ich wykorzystania do modyfikacji tworzyw polimerowych, stosowanych jako powłoki epoksydowe, poliestrowe i poliuretanowe. Z tezą tą w pełni się utożsamiam, zwłaszcza że obecny trend rozwoju technologii polimerów koncentruje się nie tyle na syntezie nowych związków wielkocząsteczkowych, co na opracowywaniu nowych metod ich modyfikacji chemicznej i fizycznej, zwłaszcza jako nanokompozytów, ukierunkowanych na podwyższenie wymaganych właściwości znanych polimerów, ważnych dla ich nowych aplikacji, a to jest zasadniczym tematem dysertacji mgr inż. Izabelli Ofat-Kawalec, spełniającej tym samym wymagania nowości naukowej.

Bardzo ważny dla pracy rozdział 4 Część eksperymentalna zaczyna się od charakterystyki stosowanych w pracy surowców. Tu od razu prosiłbym o wyjaśnienie jakie ma na uwadze Autorka izomerów kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego. Zaraz po tym powinny być podane skróty kolejno charakteryzowanych surowców: D4, METMS i MATMS, aby nie trzeba było sięgać do ich wyjaśnień podanych na początku pracy. O ile nie mam wątpliwości, że 2 ostatnie związki są trójfunkcyjne, to D4 swoją funkcyjność wykazuje dopiero na etapie otwarcia pierścienia, oczywiście zazwyczaj jako związek dwufunkcyjny, poza tym na pewno nie jest to związek zawierający pierścień 4-członowy jak podano na s. 78. Podawanie szczegółowych informacji o związkach pomocniczych, np. wzoru NaOH, nie jest potrzebne, choć często praktykowane w sprawozdaniach z prac badawczych, natomiast warto byłoby przypomnienie struktury benzoiny, a o wiele cenniejsze byłoby pokazanie najistotniejszych fragmentów struktur chemicznych wykorzystanych w badaniach żywic polimerowych, które orientowałyby czytelnika o ich polarności w świetle dalej przedstawionych wyników. Opis prowadzonych syntez proszków NPDASi realizowanych w 3 etapach jest ogólnie jasny. Natomiast całkowicie nie wiadomo na podstawie jakich przesłanek lub może wyników spoza tej pracy, o których jest tylko krótka wzmianka na s. 62 (jeżeli takie prace były, nawet niepublikowane, to powinien pojawić się do nich odnośnik lit.) pochodzą stężenia molowe podane w tabeli 9 (dlaczego molowe, a nie wagowe zazwyczaj podawane w recepturach technologicznych ?) dotyczące zaplanowanych receptur. W rozdziale 3.3. także tego nie wyjaśniono. Poza tym na s. 62 podano, że „żadna receptura nie

była punktem wierzchołkowym wykresu trójkątnego”, a nieco dalej, że „utworzony plan doświadczenia opierał się na punktach narożnych 2 wewnętrznych trójkątów równobocznych (rys. 23)”. Proszę o wyjaśnienie jak należy to rozumieć, zwłaszcza, że na wspomnianym rys. 23 widzę tylko jeden duży trójkąt równoboczny z punktami doświadczalnymi wskazującymi przytłaczającą zawartość monomeru D4 w planowanych recepturach.

W kolejnych 22 podrozdziałach rozdziału 3.4. *Zastosowane metody badań* dokładnie przedstawiono wykorzystane w pracach eksperymentalnych metody badawcze. Są tu opisane rutynowe badania jak np. oznaczenia wartości pH otrzymanych dyspersji czy stopnia spęcznienia ich suchej masy jak i ważne dla tej pracy nowoczesne metody analizy instrumentalnej: chromatografia GPC, analizy rozkład wielkości cząstek dyspersji metodą DLS, mikrokalorymetria DSC, goniometryczne oznaczenia kątów zwilżania, oraz bardzo istotne dla całej koncepcji pracy badania wykonane metodą mikroskopii TEM, oznaczenia profili chropowatości powłok i połysku zwierciadlanego oraz stężenia atomów Si w warstwie wierzchniej metodą rtg spektroskopii fotoelektronów XPS, oraz właściwości mechanicznych (pryczepność, tłoczność, udarność i twardość). Metody te pozwoliły na udowodnienie nie tylko struktury otrzymanych polimerów (tu wykorzystano głównie spektroskopię IR, a celowe byłoby zastosowanie także spektroskopii NMR zwłaszcza ^{13}C i ^{29}Si), ale co bardzo tu istotne, pozwoliły wykazać, że faktycznie otrzymane dyspersje i proszki DASi mają strukturę typu *rdzeń-otoczka*. Zastosowanie wymienionych metod analitycznych zdecydowanie podnosi wartość naukową ocenianej dysertacji.

Rozdział 4. dotyczący dyskusji wyników został opracowany bardzo starannie i ogólnie poprawnie merytorycznie. Proponowane wyjaśnienie otrzymanych wyników świadczą o wglębieniu się Doktorantki w istotę zagadnienia i świadczą o Jej wnikliwości jako naukowca. Kwestie dotyczące badania postępu polimeryzacji przedstawione w rozdziałach 4.1.1. i 4.1.2. znajdują się jakby na uboczu zasadniczego nurtu pracy, a wyciągnięte wnioski, że np. monomer METMS wpływa na konwersję monomeru D4 są co najmniej problematyczne, a brak CH_3OH po wygrzaniu dotrzymany dyspersji w warunkach obniżonego ciśnienia jest raczej oczywisty, a sposób prezentacji zmian jego stężenia podany na rys. 26 nieco udziwniony. Nie mam uwag odnośnie prawidłowości bardzo szczegółowej interpretacji zamieszczonych w pracy widm IR, ale lepiej byłoby, aby interpretacja widm IR monomerów przytoczona w tabeli 15, była podana już w rozdziale 4.1.2, w którym wybrane pasma wykorzystano do analizy stopnia konwersji monomerów siloksanowych. Istne jest, że wyniki uzyskane metodami GPC, LSC oraz oznaczenia suchych pozostałości dyspersji DSi, stopni spęcznienia w rozpuszczalnikach o różnej polarności korelują ze sobą i pozwalają na

wyciągnięcie wniosków o wpływie m.in. obecności polarnych segmentów pochodzących od monomeru MATMS (akrylo-siloksanu) na wzrost oddziaływań fizycznych w obrębie makrocząsteczek, decydujących o ich ułożeniu na granicy faz jak to wyraźnie pokazano na rys. 35, co potwierdzają wyniki oznaczeń kątów zwilżania i obliczone na ich podstawie wartości SEP (rys.37). Widać to także na termogramach DSC, gdzie próbki o większej zawartości segmentów MATMS oznaczone jako: DSi 16.11, DSi 14.0 i DSi 12.23 mają nieco wyższą T_g segmentów giętkich (a tak przy okazji, to nie jest żadna „szerokość czy poszerzenie stopnia” jak podano w tab. 23 i na s.109, tylko zakres przemiany fazowej II rodzaju wynikający m.in. z niejednorodności fazowej próbki jak i kwestii instrumentalnych). Pragnę zapytać Szanowną Doktorantkę jaki może być skład chemiczny ok. 1% pozostałości końcowej w temp. 700°C po analizie TG oraz zwrócić uwagę, że poprawniejszym terminem jest „odporność” niż użyty na s. 102 „wytrzymałość” termiczna. W kolejnych rozdziałach Doktorantka omawia i interpretuje wyniki badań wykonanych dla dyspersji DASi i w dyskusji odnosi się do wcześniej opisanych wyników dotyczących dyspersji DSi i to zaburza ciąg logiczny pracy i utrudnia czytanie, zwłaszcza, że posiłkowania się oznaczeniami wg tabel 4 i 5 (o nich już wcześniej mówiłem) wymaga od czytelnika częstego wracania na s. 58. Dla jasności dyskusji równoczesne omawianie wyników dotyczących dyspersji DSi i DASi byłoby korzystniejsze i umożliwiłoby uwypuklenie istnych różnic jak np. zarejestrowane różnice na termogramach DSC, które w przypadku próbek DASi wskazują na dodatkową przemianę I rzędu związaną z topnieniem fazy krystalicznej. Kluczowe dla pracy dowód, że w dyspersjach DASi występuje struktura *rdzeń-otoczka*, w której rdzeń stanowi polisiloksan uzyskano z analizy mikrofotografii TEM (rys. 44). Potwierdzenia tego można by oczekiwać także w badaniach SEM - EDX, które byłyby tu bardzo pomocne, do których Autorka miała dostęp. Mikrofotografie SEM wykonano natomiast dla nanoproszków NPDASi, (rys. 46), potwierdziły one ogólny sferyczny ich kształt cząstek, choć jak wskazano cząstki te nie były zbyt trwałe mechanicznie i mogły ulegać przeobrażaniu i niszczeniu podczas suszenia pneumatycznego.

Reasumując wykonane analizy w pełni potwierdziły oczekiwaną strukturę otrzymanych dyspersji DSi, dyspersji DASi, strukturę *rdzeń - otoczka* cząstek dyspersji DASi i w miarę równomierny rozkład wielkości kulistych nanocząstek proszków NPDASi, co uważam za najistotniejszy zgodny z założonym celem, osiągnięty efekt poznawczy ocenianej dysertacji.

Kolejny rozdział 4.4. dotyczy już aplikacyjnego charakteru pracy i polega na próbach opracowania modeli matematycznych, opisujących wpływ składów chemicznych

opracowanych modyfikatorów na najważniejsze właściwości aplikacyjne handlowych epoksydowo-poliestrowych i poliestrowych farb proszkowych i otrzymanych z nich powłok lakierniczych. Skład chemiczny tych farb proszkowych scharakteryzowano w podrozdziale 3.1.2. Analiza statystyczna, oparta na recepturach podanych w tabeli 9, potwierdziła, że uzyskano w miarę wiarygodne modele najważniejszych dla analizowanych właściwości powłok w obszarze przyjętych składów chemicznych syntezowanych modyfikatorów NPDASi zarówno dla farb proszkowych epoksydowo-poliestrowych jak i poliestrowych. Nie mam tu zasadniczych uwag, może tylko ta, że korzystniej byłoby analizować wpływ składu chemicznego nanoproszków na wartości swobodnej energii powierzchniowej niż na wartości kątów zwilżania wodą. Wynik taki byłby bardziej miarodajny, ponieważ SEP obliczana jest na podstawie kątów zwilżania dwiema cieczami, a dodatkowo kąty zwilżania wodą wykazują mniejsze różnice (tabele 34 i 35) niż dijdometanem więc prawdopodobieństwo zaistnienia błędów przypadkowych jest dla pomiarów przy użyciu wody zdecydowanie większe. Dlatego też prawidłowe było oznaczanie połysku pod kątem 20°, ponieważ wystąpiły tu większe różnice niż w badaniach pod kątem 60°, przy którym połysk był duży i znacznie mniej zróżnicowany (tabele 31 i 32, rys. 64).

O przydatności tych syntezowanych nanocząstek dla poprawy jakości farb i powłok świadczą wyniki badań opisane rozdziale 4.4. Są to bardzo profesjonalne analizy dotyczące gładkości i analizy statystycznej chropowatości powłok wykonane mikroskopem SEM i mikroskopem konfokalnym. Metoda spektroskopii fotoelektronów XPS wykazała zwiększoną obecność atomów Si na powierzchni (rys. 55), co potwierdza dyfuzję tych atomów ku powierzchni zobrazowaną na rys. 35. Mniej nieoczekiwany, ale potwierdzany w innych pracach jest matujący wpływ użytych modyfikatorów.

Odnosnie bibliografii - to całkowita liczba cytowanych pozycji wynosi 229 i jak dla pracy doktorskiej jest to dużo. Spośród nich 76 pozycji – to prace relatywnie nowe opublikowane po 2010 roku. Na podkreślenie zasługuje, że w zdecydowanej większości Autorka cytuje oryginalne prace badawcze, ważne prac przeglądowe oraz tematyczne monografie i wydawnictwa encyklopedyczne. Brakuje zwartego wykazu bibliografii (publikacje, prace publikowane w materiałach konferencyjnych, etc.) odnoszących się do Autorki, poza 5 już dyskutowanymi. Inne pozycje gubią się w całości cytowanej literatury.

Cała praca została napisana ogólnie poprawnie językowo, rysunki i wykresy oraz tabele są zredagowane starannie i czytelnie, a liczba usterek edycyjnych i błędów gramatycznych np. (między „tetraetoksylanu”, zawartość substancji nielotnych dyspersji (pkt. 3.4.4), równanie Owens-Wendt (s. 69)) i zwykłych literówek (np. „polsiloksanów” (s.15),

„akrylamid” (s.23) „maja” (s. 26) „w przypadku w dwóch” (s.33), „oktamylocyklotetrasiloksan” (s.67), czasownik „syntezowany” (s. 33) nie występuje w j. polskim, należy używać formy „syntezowany) nie odbiega od ilości zwyczajowo dopuszczalnych w pracach doktorskich. To są oczywiście drobiazgi, na które zwracam uwagę z obowiązku recenzenta i nie mają one wpływu na moją końcową ocenę tej ciekawej dysertacji.

Konkluzja

Rekapitulując powyższe uwagi, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji dysertacja, mimo wykazanych uwag, w niektórych miejscach być może dyskusyjnych, spełnia formalne wymagania Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003r. oraz Rozporządzenia MNiSzW z dnia 19.01.2018. Podstawą powyższego stwierdzenia jest wykazana w rozprawie nowość naukowa w zakresie syntezy nowych wodnych dyspersji akrylowo-siloksanowych o strukturze *rdzeń-otoczka* i otrzymania na ich podstawie nanoproszków, udowodnienie ich struktury chemicznej i fizycznej oraz dodatkowo nowość technologiczna związana z wykorzystaniem ich jako modyfikatorów podnoszących jakość farb proszkowych i wytwarzanych z nich powłok. Wobec powyższego wnoszę o jej przyjęcie przez Szanowną Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i dopuszczenie Pani mgr inż. Izabeli Ofat-Kawalec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Piotr Król