



**Recenzja pracy doktorskiej mgr Blanki Kępskiej-Tatar
z tytułem
„Struktura i właściwości nanokompozytów polietylen/krzemionka z
immobilizowanymi nanocząstkami miedzi”**

Materiały polimerowe, ze względu na swoje specyficzne, często unikatowe właściwości towarzyszą nam obecnie w każdej dziedzinie naszego życia. Jednakże, pomimo wielu rodzajów polimerów i różnorodności połączeń polimerowych ciągle poszukuje się nowych rozwiązań i dąży do uzyskania jeszcze lepszych właściwości. Czyste wyroby polimerowe odznaczają się relatywnie słabymi właściwościami mechanicznymi dlatego w celu ich poprawy stosuje się napełniacze. Najpopularniejszymi napełniaczami są różnego typu krzemionki, które są stosowane zarówno w formie podstawowej jak również z udziałem modyfikatorów. W ostatnim czasie specjalnego znaczenia nabierają napełniacze (w tym także krzemionki) o rozmiarach nanometrycznych, których niewielki dodatek do osnowy polimerowej pozwala wytworzyć nanokompozyty, przewyższające swoimi właściwościami klasyczne kompozyty. Rozwój nanotechnologii pozwala syntezować kolejne generacje nanonapełniaczy, które oprócz odpowiednich wymiarów mogą posiadać w swej strukturze różne grupy funkcyjne, dzięki czemu mogą wiązać się chemicznie z polimerem lub zwiększać dyspersję w osnowie a także mogą immobilizować metale i kompleksy metali, co ma wpływ na określone właściwości finalne produktów. Ale pomijając często unikatowe właściwości kompozytów, są one także narażone na działanie różnych czynników (atmosferycznych, fizycznych, chemicznych lub biologicznych), które powodują ich deteriorację. Jednym z ważniejszych problemów jest zwiększenie odporności materiałów kompozytowych na działanie mikroorganizmów. Dlatego opracowanie materiału nanokompozytowego o właściwościach bakteriostatycznych a wręcz bakteriobójczych, jest jak najbardziej zasadne i umożliwi jego wykorzystanie do produkcji materiałów do celów medycznych, sanitarno-budowlanych czy specjalnych.

Tematyka pracy doktorskiej wykonywanej pod kierunkiem prof. Reginy Jeziórskiej oraz prof. Marii Zieleckiej (jako promotora pomocniczego), dotycząca syntezy i charakterystyki nanokompozytów polietylen/krzemionka z immobilizowanymi nanocząstkami miedzi doskonale wpisuje się w powyższy nurt badań. Jest ona zarazem kontynuacją tematyki, która była przedmiotem kilku wcześniejszych prac doktorskich realizowanych w tym Zespole a dotyczących nanokompozytów na innych osnowach polimerowych i z udziałem innych nanonapełniaczy.

Zasadniczym celem pracy sformułowanym przez doktorantkę było opracowanie metody otrzymywania nanokrzemionki o zwiększonej odporności na działanie mikroorganizmów, zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi oraz otrzymanie z jej udziałem nanokompozytów na osnowie polietylenu o dużej gęstości. Aby osiągnąć założony cel należało wykonać optymalizację procesu wytwarzania nanokrzemionki w procesie zol-żel, oraz procesu immobilizacji nanomiedzi na jej powierzchni, z udziałem lub bez promotorów adhezji. Najistotniejszym elementem badań była charakterystyka i określenie właściwości bakteriobójczych modyfikowanej krzemionki. Integralną częścią badań było opracowanie warunków wytwarzania nanokompozytów polietylen/krzemionka, z udziałem powyższej krzemionki, i zbadanie ich właściwości mechanicznych, cieplnych i bakteriobójczych.

Recenzowana praca została przedstawiona w formie zbliżonej do klasycznej, bo można w niej odnaleźć takie części jak: wstęp, część literaturowa, cel i zakres pracy, część doświadczalna, podsumowanie i wnioski, streszczenia i spis literatury. Aczkolwiek wszystkie te elementy są przedstawione w kolejno numerowanych rozdziałach a jedynie nagłówki na stronach wskazują, że dotyczą części teoretycznej lub części doświadczalnej.

W części teoretycznej (literaturowej) poruszono najistotniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Krótko scharakteryzowano typy i właściwości poliolefin (głównie polietylenu i polipropylenu). Następnie omówiono nanokompozyty polimerowe w tym w szczególności nanokompozyty poliolefinowe, zarówno w kontekście ich właściwości i najważniejszych kierunków zastosowań, sposobów otrzymywania a także rodzajów nanonapełniaczy. Trochę uwagi poświęcono także polimerom aseptycznym a w końcowej części przedstawiono nanokrzemionki i sposoby ich wytwarzania a także ich modyfikacji związkami miedzi. Przeglądu literatury dokonano w oparciu o bardzo dużą liczbę materiałów źródłowych (293 pozycje), ale cała część teoretyczna zajmuje tylko 40 stron, co powoduje, że niektóre aspekty są potraktowane wybiórczo i dość zdawkowo. Zarazem zdarzają się powtórzenia niektórych zagadnień, co sprawia wrażenie jakby były

kolejno omawiane poszczególne publikacje a nie wskazywane ogólne metody i właściwości. W moim odczuciu szersze omówienie zagadnień ściśle związanych z tematyką pracy pozwala lepiej uwypuklić elementy nowości własnych badań i podkreślić ich innowacyjność. Przykładowo, więcej uwagi można było poświęcić polimerom aseptycznym a także metodom wytwarzania nanokrzemionek i ich modyfikacji środkami biobójczymi (w tym nanocząstkami metali), aczkolwiek jest to moja subiektywna ocena.

W początkowej części programu badawczego doktorantka opisała materiały stosowane w trakcie badań oraz metody badawcze (zarówno techniki analityczne jak również metodyki pomiaru właściwości fizykomechanicznych, barierowych i mikrobiologicznych) służące do charakterystyki zarówno nanonapełniaczy jak również nanokompozytów otrzymanych z ich udziałem.

Zasadnicza część badawcza została podzielona na kilka etapów. W pierwszym etapie przeprowadzono optymalizację procesu otrzymywania nanokrzemionek, metodą zol-żel. Stwierdzono, że wielkość otrzymanych nanocząstek krzemionki zależy od czasu prowadzenia reakcji jak również środowiska reakcji. Zarówno wzrost pH jak również wydłużenie czasu reakcji sprzyjały tworzeniu się cząstek o większych rozmiarach. W tym miejscu, chciałbym zauważyć, że przy omawianiu optymalizacji procesu istotne jest przedstawić szczegółowy przepis podstawowej syntezy a później dyskutować wpływ warunków reakcji. Niestety, opis na str. 60 jest bardzo ogólny a odnośnik literaturowy (poz. 62) na który powołuje się Autorka z całą pewnością nie dotyczy metody syntezy nanokrzemionki opracowanej w Instytucie Chemii Przemysłowej. W dalszej części, opisującej wpływ czasu reakcji na wielkość cząstek (Tabela 13.1), nie wiadomo przy jakiej wartości pH te krzemionki były otrzymywane a z kolei prezentując wpływ pH (przedstawiany w Tabeli 13.2) zasadne by było wskazać czas reakcji. Wykonywano także badania lepkości zoli w różnych temperaturach, ale dla jakich zoli odnosi się wyniki zawarte w Tabeli 13.3?

Kolejna część badań dotyczy immobilizacji nanocząstek miedzi na powierzchni krzemionek. W ramach niniejszej pracy przetestowano siedem metod modyfikacji nanokrzemionek, przy czym trzy metody były bez udziału promotora adhezji a cztery z udziałem takiego promotora jakim był organofunkcyjny silan. I znów analogiczna uwaga dotycząca opisu poszczególnych metod, przedstawionych w Tabeli 14.1, które są zbyt ogólnikowe i nie dają szansy odwzorowania poszczególnych przepisów. Przykładowo, w metodzie 1 „do wysuszonej nanokrzemionki wprowadzono 0,1 M roztwór soli miedzi w etanolu (stosunek wagowy 10:1)” – czego dotyczy ten stosunek wagowy? Bo roztwór soli

miedzi jest zdefiniowany jako 0,1 M a zapewne nie chodzi także o 10 części wagowych nanokrzemionki (która jest bardzo lekka) i 1 część wagową roztworu soli miedzi. Niejasność pogłębia się w metodzie 3 „sól miedzi (0,1 M) rozpuszczono w etanolu (stosunek wagowy 10:1)” W dalszych metodach nie określono ilości stosowanego promotora adhezji a jest to istotne z punktu widzenia modyfikacji krzemionki. Przeprowadzone badania wykazały, że nanokrzemionki o najmniejszych rozmiarach (ze względu na największą powierzchnię właściwą) adsorbowały największą ilość miedzi. Jednakże zdecydowanie wyższe zawartości uzyskano dla krzemionek wstępnie modyfikowanych organofunkcyjnymi silanami. Co prawda analizując wyniki dla krzemionek modyfikowanych poszczególnymi silanami rodzi się kilka pytań, gdyż wszystkie stosowane silany należą do grupy aminofunkcyjnych. Zakładam, że spodziewano się immobilizacji cząstek miedzi wykorzystując właściwości koordynacyjne atomów azotu. Zatem jak wyjaśnić, że silan U-13 (z jedną grupą aminową) wykazuje najlepsze właściwości a inne silany z większą zawartością azotu są gorsze? Wyjątkiem (potwierdzającym regułę) jest azydopropylotrimetoksylsilan (U-2), który ma 3 atomy azotu Ale i tak jest gorszy od silanu U-13 (z jedną grupą aminową). Na marginesie pragnę zauważyć, że ureidofunkcyjnemu silanowi (U-1) został błędnie przypisany wzór, bo biorąc pod uwagę, że jest to związek z Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego to z pewnością jest to 3-ureidopropylotrimetoksylsilan. Tym samym trudno zgodzić się z wnioskiem, że dłuższy łańcucha podstawnika w silanie zmniejsza właściwości immobilizujące, bo wszystkie stosowane silany posiadają pomiędzy krzemem a grupą funkcyjną 3 atomy węgla. Zatem jedynie wpływ grupy funkcyjnej może być rozpatrywany. Ponadto na właściwości immobilizujące nie ma wpływu grupa alkoksylowa przy krzemie, gdyż jest ona odpowiedzialna za związanie się z powierzchnią krzemionki a biorąc pod uwagę, że hydroliza i tym samym kondensacja grup trimetoksylilowych zachodzi szybciej niż trietoksylilowych (obecnych w U-13) więc raczej należy założyć, że wszystkie silany dobrze związały się z podłożem. Pewnym potwierdzeniem jest fakt, że w większości przypadków dla krzemionek o mniejszych rozmiarach (ale większej powierzchni właściwej) obserwuje się wyższą zawartość miedzi, bo było na powierzchni więcej grup funkcyjnych.

W dalszej części badań określano strukturę nadcząsteczkową modyfikowanej krzemionki (Cu-SiO_2), przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Wyniki zostały przedstawione dla jednego typu krzemionki, ale nie wiadomo jak ją otrzymano (w jakich warunkach i czy z udziałem promotora adhezji) oraz dlaczego

wybrano krzemionkę o rozmiarach 30 nm, skoro we wszystkich poprzednich badaniach (nad immobilizacją miedzi) stosowano krzemionki o najmniejszym wymiarze 54 nm. Wykonano także analizę pierwiastkową powierzchni stosując technikę SEM EDS, ale czy wiadomo jaka jest zawartość miedzi? (tą techniką można ilościowo określić zawartość pierwiastków). Czy tylko wykazano jej występowanie?

Otrzymane krzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami miedzi poddano redukcji w celu uzyskania na powierzchni krzemionki miedzi metalicznej. Zastosowano metody chemiczne (które nie przyniosły efektu) oraz termiczne. Te ostatnie dały pozytywny efekt tylko w przypadku prowadzenia procesu w warunkach beztlenowych, co jest raczej oczywiste. Przykładowo katalizatory heterogeniczne najczęściej otrzymuje się poprzez impregnację nośnika roztworem prekursora metalu a następnie poddaje redukcji w wysokiej temperaturze, w strumieniu wodoru.

Krzemionki zawierające zarówno Cu(II) jak i Cu(0) zastosowano w badaniach mikrobiologicznych, określając właściwości fungistatyczne i bakteriobójcze. Co prawda, nie wiadomo dlaczego do tych badań wytypowano Cu(II)-SiO₂ o wielkości cząstek 160 nm i Cu(0)-SiO₂ o wielkości 30 nm. Wykazano, że nanokrzemionka zawierająca Cu(II) wykazuje znacznie lepszy efekt biobójczy i biostatyczny niż nanokrzemionka zawierająca nanocząstki Cu(0).

Ostatnim etapem części badawczej było wytworzenie nanokompozytów na osnowie polietylenu o dużej gęstości z udziałem Cu-SiO₂. Nanokompozyty otrzymano metoda mieszania w stanie uplastycznionym przy użyciu dwuślimakowej wyciarki współbieżnej. Badania rozpoczęto optymalizacją warunków procesu wytłaczania (temperatura – 210⁰C, szybkość obrotowa ślimaków – 900 obr/min), przy których parametry mechaniczne kompozytów były najlepsze. Następnie zbadano wpływ ilości nanonapełniacza i wykazano, że 5% udział nanokrzemionki jest wystarczający aby poprawić wytrzymałość kompozytu na zginanie i rozciąganie. Zbadano także wpływ wielkości cząstek nanonapełniacza i potwierdzono, że najlepsze właściwości mechaniczne otrzymano stosując nanonapełniacz o najmniejszej wielkości cząstek, co zapewne związane jest z ich lepszą dyspersją w osnowie. W kolejnych etapach zbadano dynamiczne właściwości mechaniczne oraz cieplne wytworzonych kompozytów a także ich właściwości mikrobiologiczne i barierowe. Uzyskane wyniki potwierdziły, że nanokompozyty zawierające 15% nanokrzemionki o wymiarach 30 nm, zawierającej 7,8% Cu wykazują właściwości bakterio- i grzybobójcze. Z kolei badając właściwości barierowe, wykazano, że 5% dodatek nanokrzemionki o rozmiarach 30 nm najlepiej

ograniczał przepuszczalność tlenu a najgorzej krzemionka o rozmiarach 60 nm, argumentując ten fakt sposobem rozmieszczenia cząstek w kompozycie i wielkością cząstek. Ale jak zatem wytłumaczyć, że lepsze właściwości barierowe wykazuje krzemionka o rozmiarach 90 nm?

Omawiając poszczególne etapy pracy w dużej mierze skupiłem się na moich uwagach i wątpliwościach (bo taka jest rola recenzenta) nie komentując z odpowiednią atencją osiągnięć pracy, do których odniosę się za chwilę. Zasadniczo, większość moich uwag jest związana z brakiem wszystkich wyników badań i pełnych opisów, które utrudniały interpretację prezentowanych wniosków. Często w kolejnych etapach pracy sygnalizowano, że do badań wybrano dany związek (krzemionkę, kompozyt). Albo, że zastosowano ustaloną procedurę otrzymywania, ale w oparciu o co dokonano wyboru? Można szukać przyczyny w dużej liczbie wyników i dlatego Doktorantka chciała pokazać tylko te najistotniejsze, ale nie zawsze jest to pożądane. Obróbka danych i odpowiednia ich prezentacja jest także ważna. Oceniając formę przedstawionej pracy pod względem edytorskim muszę stwierdzić, że praca zawiera dość dużą liczbę błędów, które poprzez staranne przejrzanie pracy można było łatwo usunąć. Oprócz błędów literowych (czego jaskrawym przykładem jest str. 32, gdzie w 4 liniżkach tekstu jest 6 błędów), są błędne oznaczenia (np. na str. 69 wskazywana jest Tabela 15.2 a chyba powinno być 14.3; str. 87 powołuje się na pkt 13.17 a chyba dotyczy to pkt 11.18) a także dziwne sformułowania, np. co to jest „eter octowy” (str. 42), dlaczego w materiałach (str. 48) dwa razy został wymieniony octan miedzi (co prawda zapisany innymi wzorami) a w załączniku 1 wskazuje się także na siarczan miedzi.

Powyższe przykłady z pewnością wpływają na ocenę formalną pracy, ale istotna jest przede wszystkim ocena merytoryczna pracy, która jest jak najbardziej pozytywna. Koncepcja pracy została dobrze przemyślana i umożliwiała osiągnięcie założonych celów, jakimi głównie było uzyskanie nanokrzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami miedzi i jej użycie w nanompompozytach na osnowie polietylenowej. Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- opracowanie i optymalizację metody wytwarzania nanokrzemionek z immobilizowanymi nanocząstkami miedzi, co zostało opatentowane (także z rozszerzeniem na rynki międzynarodowe)

- wykazanie właściwości biobojczych wytworzonych nanokrzemionek (Cu-SiO₂)
- wytwarzanie nanokompozytów na osnowie polietylenu o dużej gęstości z udziałem powyższych nanokrzemionek
- Opracowanie nanokompozytów o właściwościach bakterio- i grzybobójczych lub bakteriostatycznych, które potencjalnie mogą być zastosowane do produkcji wyrobów o podwyższonych wymaganiach higieniczno-sanitarnych

Biorąc pod uwagę duży potencjał aplikacyjny wytworzonych nanokompozytów należałoby rozważyć badania ich stabilności i trwałości właściwości mikrobiologicznych.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr Blanka Kępska-Tatar wykonała obszerne badania eksperymentalne przy zastosowaniu szerokiej gamy technik w celu scharakteryzowania właściwości fizyko-chemicznych i użytkowych wytworzonych w trakcie badań nanokrzemionek oraz kompozytów polietylenowych z ich udziałem. Interpretacja wyników badań uzyskanych tymi technikami świadczy o bardzo dobrym opanowaniu przez doktorantkę tych technik i umiejętności ich zastosowania do badań nanonapełniaczy i nanokompozytów.

Wyniki badań Pani mgr Blanki Kępskiej-Tatar są przedmiotem 4 publikacji z listy filadelfijskiej oraz 3 publikacji spoza listy a także 3 patentów (z ich rozszerzeniem na inne kraje).

Reasumując, praca doktorska mgr Blanki Kępskiej-Tatar wzbogaca zasób naszej wiedzy w zakresie nanotechnologii i wytwarzania nanokompozytów o zdefiniowanych właściwościach użytkowych. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 03.12.2018 r.

