



## Recenzja

pracy doktorskiej pani mgr inż. Blanki Kępskiej-Tatar pt. «Struktura i właściwości nanokompozytów polietylen/krzemionka z immobilizowanymi nanocząstkami miedzi» przygotowanej w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie pod kierunkiem pani profesor dr hab. inż. Reginy Jeziórskiej oraz pani profesor dr hab. Marii Zieleckiej jako promotora pomocniczego, przedstawionej do obrony na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska zawiera 170 stron, w jej skład wchodzi rozdziały omawiające zagadnienia literaturowe, materiały i metodykę badawczą, wyniki badań z ich omówieniem, wnioski końcowe, spis literatury oraz wykaz dorobku naukowego Autorki. W pracy zacytowano 293 pozycje literaturowe takie jak artykuły z czasopism naukowych, książki, patenty oraz nieliczne strony internetowe, przy czym większość z cytowanych pozycji stanowią najnowsze publikacje.

Podstawowym celem jaki postawiła sobie Doktorantka to wytworzenie krzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami miedzi w różnych warunkach technologicznych, a następnie kompozytów polietylenu z krzemionką modyfikowaną za pomocą miedzi, w celu uzyskanie efektu biobójczego dla wybranych bakterii. Poszczególne etapy pracy obejmowały również szeroką charakterystykę krzemionek oraz wytworzonych kompozytów, w szczególności ich struktury krystalicznej, właściwości przetwórczych oraz aplikacyjnych.

Współcześnie badania tworzyw polimerowych z uwzględnieniem ich specyficznych struktur oraz celowym kształtowaniem właściwości opierają się głównie na bardzo szerokiej, praktycznie nieograniczonej możliwości modyfikacji zarówno struktury, jak i ich właściwości. Bardzo istotną rolę odgrywają w tym przypadku kompozyty polimerowe, a także nanokompozyty, w których napełniacz powinien charakteryzować się wymiarami rzędu nanometrów. Podstawową zaletą stosowania tego typu napełniaczy jest uzyskanie oddziaływania pomiędzy osnową polimerową i napełniaczem na poziomie atomowym, co pozwala uzyskać specyficzne właściwości, trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania innymi metodami modyfikacji polimerów. Przykładem mogą być materiały bakteriobójcze, materiały o specyficznych właściwościach mechanicznych, elektrycznych itp.

Podczas projektowania materiałów kompozytowych, warunkiem decydującym o ich zastosowaniu jest dobór składu, z wszechstronną analizą materiałową składników, dobór technologii jego wytwarzania oraz przetwarzania, a także ocena wymagań dotyczących definicji produktu końcowego. Zagadnieniem technologicznym koniecznym do rozwiązania przy wytwarzania materiałów kompozytowych jest uzyskiwanie odpowiedniej jednorodności rozproszenia napełniacza w osnowie oraz przewidywanie oddziaływania chemicznego lub/i fizycznego na granicy faz napełniacz/ osnowa.

Powyższe rozważania, w odniesieniu do kompozytów polietylenu z immobilizowaną krzemionką stanowią przedmiot badań recenzowanej pracy doktorskiej, gdzie efekt biobójczości uzyskiwano poprzez wprowadzanie nanocząstek miedzi o określonej doświadczalnie zawartości.

Badania zaproponowane przez panią mgr inż. Blankę Kępską – Tatar należą do prac obejmujących zagadnienia naukowe i technologiczne, co stanowi o jej znacznej wartości jako interdyscyplinarnej pracy badawczej. Szeroka ocena przedmiotu badań, przy wykorzystaniu zróżnicowanych narzędzi badawczych i pomiarowych, pozwoliła na przeprowadzenie zarówno analiz materiałowych jak i przetwórczych oraz aplikacyjnych.

We wstępnej części pracy Doktorantka przedstawia materiały stosowane do wytwarzania nanokompozytów polimerowych, uzyskiwanie krzemionki metodą zol-żel, omawia zagadnienie nanokompozytów polimerowych, a w szczególności problematykę modyfikacji nanokrzemionek związkami miedzi, jako głównych składników badanych materiałów.

Podsumowując studia literaturowe stwierdzono, że ze względu na unikatowe właściwości, obserwuje się znaczny wzrost rynku nanokompozytów. Podkreślono, że stosowanie nowoczesnych materiałów nanokompozytowych nie wymaga zmiany parku maszynowego, a także fakt, że stosowanie miedzi i srebra przyczynia się do biobójczości tych materiałów.

Wytwarzanie nanokompozytów wraz z charakterystyką nanokrzemionki, zawierającej nanocząstki miedzi, jako materiałów biobójczych stanowi przedmiot zainteresowania naukowego Doktorantki. Opracowanie syntezy nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi i wytworzenie z jej udziałem kompozytów o osnowie polietylenowej przedstawiono jako główny cel rozprawy doktorskiej. Jego uzasadnieniem jest potrzeba wytworzenia nanokompozytów o właściwościach aseptycznych, z możliwością ich wykorzystania na przykład jako elementów stosowanych w budownictwie.

Zarówno cel pracy jak i tezy badawcze sformułowane są prawidłowo, stanowią zdefiniowaną podstawę do realizacji części badawczej rozprawy doktorskiej.

W kolejnej części rozprawy Doktorantka przedstawia program badań oraz materiały stosowane w badaniach. Następny rozdział obejmuje opis metod badawczych oraz przedstawienie stosowanej aparatury. Rozdziały te napisane są w sposób skrótowy i nie przedstawiają wszystkich istotnych warunków prowadzenia pomiarów, odsyłając często czytelnika do norm oraz do opisów aparatury.

Wyniki pomiarów z ich omówieniem zamieszczono w rozdziałach 13, 14, 15 oraz 16. W rozdziale 13 przedstawiono otrzymywanie oraz charakterystykę krzemionki, definiując między innymi wielkość cząstek, ich powierzchnię właściwą oraz potencjał zeta. W kolejnych rozdziałach zajęto się relacją pomiędzy wielkością cząstek nanokrzemionki i zawartością immobilizowanej miedzi, strukturą nadcząsteczkową krzemionki z cząstkami miedzi, chemicznymi i termicznymi metodami redukcji jonów Cu(II) do Cu(0) oraz mikrobiologicznymi właściwościami modyfikowanej miedzią nanokrzemionki. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci zdjęć mikrostruktury, wykresów pomiarowych oraz tabel zestawieniowych. Badania te pozwoliły na wytypowanie warunków korzystnych dla wytworzenia efektu immobilizacji miedzi na powierzchni nanokrzemionki, a także warunków

i efektów biobójczych dla modyfikowanej nanokrzemionki. Uwagę zwraca tutaj chyba błędna numeracja rozdziałów oraz brak rozdziału 15 i 15.1 oraz 15.1.1.

Wytworzone oraz scharakteryzowane nanokrzemionki z immobilizowanymi cząstkami miedzi wykorzystano do sporządzenia nanokompozytów na osnowie polietylenu, z przeznaczeniem na potrzeby dalszych badań eksperymentalnych pracy doktorskiej. Przedstawiono warunki wytwarzania nanokompozytów polimerowych przy wykorzystaniu wytlaczania dwuślimakowego. Określono między innymi wpływ szybkości obrotowej ślimaków oraz temperatury wytłaczania na podstawowe właściwości mechaniczne kompozytów, a także zależność statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych, właściwości cieplnych, struktury nadcząsteczkowej, właściwości mikrobiologicznych oraz barierowych od warunków wytwarzania kompozytów oraz od zawartości i średniej wielkości cząstek immobilizowanej nanokrzemionki. Wykorzystano w tym celu między innymi ocenę właściwości mechanicznych w próbie jednoosiowego rozciągania i zginania, próbę udarności, pomiary MFR, analizę termogravimetryczną TGA i kalorymetryczne pomiary DSC. Ocenę struktury nanokrzemionki oraz nanokompozytów prowadzono takimi metodami jak atomowa spektroskopia absorpcyjna (AAS), korelacyjna spektroskopia fotonów (PCS), dyfrakcja rentgenowska XRD, spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, metody SEM i TEM. Adhezję oraz żywotność bakterii badano przy zastosowaniu mikroskopii fluorescencyjnej oraz bioluminescencji.

Badania te pozwoliły na uściślenie doboru metodyki przygotowania nanokompozytów, z uwzględnieniem ich podstawowych właściwości mechanicznych, cieplnych takich jak odporność cieplna, a także mikroskopową ocenę jednorodności rozproszenia nanocząstek krzemionki w osnowie polimerowej. Wyniki badań pozwoliły między innymi na ocenę efektu biobójczego wobec różnych badanych organizmów. Etap ten, podobnie jak i pozostałe, kończy się podsumowaniem. Oprócz metody wytwarzania nanokompozytów, 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.

Ogólnie pozytywnie ocenić można zawartość merytoryczną części teoretycznej jak i sposób jej prezentacji, przygotowany w oparciu o szeroki przegląd aktualnej literatury naukowej. Na podkreślenie zasługuje również 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 miedzi oraz przygotowanych z ich użyciem kompozytów polietylenu z kompatybilizatorem maleinowym, uwzględniając wpływ warunków procesów stosowanych do ich wytworzenia na ich strukturę i właściwości. Należy stwierdzić, że zarówno część teoretyczna jak i część doświadczalna przygotowane są poprawnie. Doktorantka systematycznie przedstawia wyniki

obserwacji i pomiarów, opatrując każdy rozdział odpowiednim podsumowaniem i omówieniem rezultatów.

Dyskusyjne uwagi i wątpliwości nasuwające się przy lekturze rozprawy doktorskiej:

- na stronie 59 zamieszczono opis ujednorodnienia nanokompozytów na drodze wyłaczania; nasuwa się pytanie na jakiej podstawie dobrano parametry procesu, czy jest to wynik wstępnych badań technologicznych?

- mikrografie na stronie 69 są trudno czytelne, szczególnie mapa rozkładu w próbówce,

- dyfraktogramy rentgenowskie na stronie 86 oraz 87 są trudne do oceny ze względu na znaczny poziom szumów linii bazowej, brak jest również pełniejszej analizy dyfraktogramów,

- szereg wątpliwości budzą zestawienia wyników pomiarów właściwości mechanicznych strona 101 i dalsze:

- co oznacza „wytrzymałość na zginanie”, czy jest to wartość w chwili pęknięcia próbki, czy też wartość naprężenia dla danej strzałki ugięcia?

- w tabelach 16.1, 16.2 i dalszych nie jest jasne jakich warunków wyłaczania (prędkość obrotowa ślimaków, temperatura itp.) dotyczą przedstawione wyniki

- na stronie 104 Doktorantka stwierdza, że wyniki w tabeli 16.4 porównano z wynikami otrzymanymi bez udziału kompatybilizatora; tymczasem podpis tabeli mówi o „wpływie kompatybilizatora na właściwości mechaniczne”, a w rzeczywistości tabela 16.4 przedstawia wyniki dla zmiennego udziału immobilizowanej nanokrzemionki przy stałej zawartości kompatybilizatora w ilości 3% mas; prosiłbym o wyjaśnienie tej wątpliwości,

- Doktorantka w oparciu o wyniki pomiaru właściwości mechanicznych stwierdza, że najkorzystniejsze warunki wytaczania to prędkość obrotowa ślimaków rzędu 900 min<sup>-1</sup>; jaki jest w tym przypadku czas przebywania kompozytów w układzie uplastyczniającym, a także czy czas ten jest wystarczający dla uzyskania efektu pełnego uplastycznienia polimeru i ujednorodnienia nanokompozytu?

- jak w sposób ogólny wytłumaczyć można wpływ temperatury wyłaczania, prędkości obrotowej ślimaka oraz zawartości nanokrzemionki na właściwości wytrzymałościowe?

- na stronie 108 stwierdza się, że „im niższa jest temperatura relaksacji  $\gamma$  tym mniejszy jest stopień krystaliczności”; jak można wytłumaczyć to stwierdzenie skoro przemiana  $\gamma$  w temperaturze rzędu -110°C dotyczy zmian mobilności w fazie amorficznej PE?

- jaka jest dokładność pomiaru temperatury dla 50% ubytku masy w badaniach TGA i jakie jest praktyczne znaczenie tej wartości?

- na jakiej podstawie stwierdzono „małą tendencje nanokompozytów do krystalizacji”? (strona 117),

- co wskazuje na słuszność stwierdzenia (strona 117) mówiącego o tym, że „widoczne są jedynie fragmenty aglomeratów nanonapełniacza, co wynika z wnikanania nanokrzemionki pomiędzy łańcuchy polietylenu”?

Doktorantka nie uniknęła również kilku błędów korekcyjnych w tekście pracy doktorskiej.

Znacznym ułatwieniem w interpretacji wyników i ich finalnej dyskusji byłoby przygotowanie uproszczonego modelu rozmieszczenia cząstek nanokrzemionek immobilizowanych miedzią w sieci polimerowej oraz zaproponowanie ich wzajemnych oddziaływań, jako podsumowania badań prowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, wynikają z szerokiego zakresu badawczego pracy, nie pomniejszają więc ogólnie pozytywnej oceny pracy doktorskiej pani mgr inż. Blanki Kępskiej – Tatar. Założony przez Doktorantkę cel pracy został spełniony, tzn. w oparciu o szerokie badania opracowano metodę wytwarzania nanokrzemionki immobilizowanej miedzią, oceniono wszechstronne właściwości ich nanokompozytów z osnową polietylenową, a także określono wpływ modyfikacji osnowy termoplastycznej na właściwości biobójcze kompozytu.

Do ciekawych poznawczo wyników pracy zaliczyć można wytypowanie najkorzystniejszych warunków technologicznych wytwarzania nanokrzemionki, a także ocenę możliwości wykorzystania wyników badań w aplikacjach o wymogach biobójczych. Doktorantka wykazała, że potrafi zaplanować i zrealizować proces wytwarzania modyfikowanej miedzią nanokrzemionki, a także wytworzyć kompozyt i ocenić wszechstronnie jego właściwości łącznie ze wskazaniem na możliwości aplikacyjne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska obejmuje szeroki zakres zagadnień od wytworzenia nanokrzemionki z jej szeroką oceną, aż do uzyskania nanokompozytu polietylenu o zdefiniowanych cechach aplikacyjnych. Praca zawiera elementy nowości i stanowi przyczynek do wiedzy o nanokompozytach polietylenu z napełniaczami krzemionkowymi, 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. Blanki Kępskiej-Tatar 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, 8 stycznia 2019 r.

