



RECENZJA ROPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Alicji Nejman

pt.: „*Funkcjonalizacja aramidowych materiałów włókienniczych*”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym

dr hab. inż. Małgorzaty Cieślak i dr hab. Grzegorza Celichowskiego, prof. UŁ

1. Uwagi wstępne

Podstawę do napisania niniejszej recenzji stanowi uchwała Komisji Uniwersytetu Łódzkiego ds. stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne z dn. 29 czerwca 2022 r. oraz pismo Pani Dziekan Wydziału Chemii UŁ prof. dr hab. Sławomiry Skrzypek, w którym zwraca się z prośbą o ocenę przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr Alicji Nejman i wzięcie udziału w jej publicznej obronie.

2. Wybór i znaczenie tematu rozprawy. Cel i zakres pracy

Wybór tematyki badawczej, dotyczącej wielofunkcyjnych warstw ochronnych nadających wyrobom włókienniczym zaawansowane właściwości fizyko-chemiczne i użytkowe, należy uznać za trafny, interesujący i ważki ze względów zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Wpisuje się ona w Krajowe Inteligentne Specjalizacje, KIS 8 „Wielofunkcyjne materiały i kompozyty o zaawansowanych właściwościach, w tym nanoprocessy i nanoproducty”.

Doktorantka podjęła się niezwykle trudnego zadania jakim było opracowanie metod modyfikacji aramidowych struktur włókienniczych, nadających im szereg właściwości, czyniących z nich materiały o znacznie szerszym spektrum potencjalnych zastosowań niż istniejące obecnie. Bez znaczącej utraty bardzo dobrych właściwości mechanicznych i stabilności termicznej, udało się poprawić ich odporność na promieniowanie UV i termoizolacyjność oraz nadać dodatkowe funkcje takie jak: hydrofobowość, antybakteryjność i przewodnictwo elektryczne.

W ramach przeprowadzonych badań opracowano skuteczną metodę nanoszenia trwałych powłok z nanodrutami srebra na powierzchnię włókienniczych struktur aramidowych wykorzystującą:

- bezpośrednią obróbkę aramidów w plazmie niskotemperaturowej, która pozwoliła oczyścić, rozwinąć i zaktywować chemicznie ich powierzchnię, poprawiając adhezję nanodrutów srebra do powierzchni włókien;
- dodatkową powłokę z polidopaminy, zwiększającą adhezję nanoszonego nanomateriału do aramidowych struktur włókienniczych, podnosząc odporność warstwy nanostruktur srebra na ścieranie, oraz
- zastosować zewnętrzną elastyczną powłokę ochronną z polisiloksanu, modyfikowanego grupami aminopropylowymi i metylowymi, zabezpieczającą rozwiniętą powierzchnię nanostruktur srebra przed korozją chemiczną.

Wykonane badania zrealizowano w ramach projektu NCN-OPUS nr 2018/29/B/ST8/02016 pt. „Struktury włókniste z hybrydową powłoką metaliczno-ceramiczną”, w którym Doktorantka brała udział jako wykonawca.

3. Struktura, metody i merytoryczna ocena treści pracy

Dysertacja mgr Alicji Nejman posiada typowy układ, składający się z:

- krótkiego wstępu na temat inżynierii materiałów włókienniczych, właściwości i roli jaką spełnia ich powierzchnia oraz zastosowaniu nanotechnologii do jej modyfikacji;
- części teoretycznej, dotyczącej aramidów i metod przygotowania powierzchni aramidowych materiałów włókienniczych do funkcjonalizacji, jak również rozdziałów poświęconych nanodrutom srebra (AgNWs), metodom ich syntezy i zastosowaniu (ze szczególnym uwzględnieniem włókiennictwa) oraz silanom, ich budowie, właściwościom oraz mechanizmom oddziaływania z powierzchnią materiałów włókienniczych;
- części eksperymentalnej, stanowiącej główną część pracy, w której Doktorantka omawia metody badań i charakteryzuje materiały, przędze i tkaniny z punktu widzenia ich podatności na modyfikację oraz jej wpływ na właściwości fizyko-chemiczne powierzchni, stabilność termiczną, termoizolacyjność, wytrzymałość mechaniczną, odporność na ścieranie, właściwości elektryczne i antybakteryjne aramidowych materiałów włókienniczych z naniesionymi powłokami funkcjonalnymi;
- obszernego rozdziału poświęconego podsumowaniu wyników badań, stanowiącego swego rodzaju streszczenie pracy, oraz
- syntetycznych wniosków końcowych.

Całość pracy uzupełniają:

- cel, teza i zakres pracy, które zostały sformułowane na podstawie przeglądu literatury, dokonanego w ramach części teoretycznej;
- streszczenie w języku angielskim;
- użyteczny indeks skrótów i oznaczeń;
- spis literatury i
- wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki.

Wyniki badań zostały przedstawione w sposób systematyczny, idąc w ślad za przygotowaniem i modyfikacją przędz i tkanin, oraz w logiczny sposób przedyskutowane. Poszczególne rozdziały tej części rozprawy zostały w sposób syntetyczny podsumowane. Potwierdza to dojrzałość warsztatu naukowego Doktorantki.

4. Ocena formalnej strony pracy

Dokonując oceny formalnej strony recenzowanej rozprawy stwierdzam pewne niedociągnięcia stylistyczne, takie jak np. krótkofalowy ultrafiolet (str. 19, w. 6d), „kąt zwilżania zmniejszał do najniższej wartości” (str. 24, w. 4d), „modyfikacja powierzchni powłoką przy użyciu dopaminy” (str. 25, w. 1d), „politereftalan etylenowy” (str. 29, powtórzony w dwóch miejscach), „procentowa redukcja bakterii” (str. 37, w. 10g), PE jako symbol poliestru (str. 45, w. 14g), „folie przygotowane metodami in situ i ex situ posiadały drgania rozciągające” (str. 45, w. 6d), „odpreparowanie przędzy” (str. 65 i 92), „wysokość czy głębokość obszaru” (str. 66) czy tzw. literówki, które jednak nie zasługują na szczególną uwagę. Razi również powszechne stosowanie przez Doktorantkę angielskiego skrótu „deg” zamiast polskiego „o”. Niedociągnięciami podobnego

kalibru jest brak zgodności opisu otrzymywania aramidów na str. 14 z reakcjami przedstawionymi na Rys. 1, zamieszczonym na stronie następnej, powstały w następstwie zamiany substratów, brak informacji nt. charakteru cieczy, którą zwilża się powierzchnię przy pomiarach kąta zwilżania (str. 23, w. 12g), niefortunne stwierdzenie, że aramidy (raczej włókna aramidowe) są jednym z przykładów materiałów włókienniczych (str. 23, w. 15g), zbyt daleko idący skrót myślowy zastosowany w opisie wpływu obróbki plazmowej włókien meta-aramidowych na efekt podciągania kapilarnego (str. 25, w. 5-6g), odniesienie się Doktorantki do Rys. 10c (zamiast 6c), który przedstawia zupełnie co innego niż wynika to z opisu na str. 28, wzrost długości nanodrutów srebra w kierunku [110] (str. 34) zamiast tak jak zostało to zaznaczone na Rys. 9c [100], odwołanie się na str. 66 do Rys. 5e zamiast 4e, na str. 93 do Rys. 14 zamiast 16c czy do Rys. 46 zamiast 49 na str. 148. Z kolei na str. 94, w. 6d chodzi o parametry stereometryczne a nie stechiometryczne.

Niefortunne jest również sformułowanie na początku str. 47, sugerujące, że APTES jest modyfikowany przez HMDSO, podczas gdy silan służy jedynie jako środek zwiększający adhezję pomiędzy szklanym podłożem a powłoką z heksametylodisiloksanu. Zdaniem recenzenta błędem jest podawanie wielkości powiększenia w opisie pod obrazami SEM, skoro na obrazach umieszczony jest znacznik. Zmieniając podczas edycji rozmiar obrazu zmienia się wielkość powiększenia – proszę porównać ze sobą obrazy na Rys. 1 i 2.

Nie mogę się również zgodzić ze stwierdzeniem Doktorantki, że para-aramidy mają niską wytrzymałość na ściskanie i ścieranie (str. 15, w. 1d). Przecież z Kevlaru wykonuje się elementy odzieży ochronnej odpornej na przecięcie czy dodaje włókna do kompozytów stosowanych w motoryzacji, które pracują w warunkach wzmożonego narażenia na tarcie, takich jak osłony silników aut rajdowych. Podobnie błędna jest informacja, że włókna meta-aramidowe, mają umiarkowaną wytrzymałość na rozciąganie i niski moduł sprężystości (str. 16, w. 11g). Nomex ma niższe parametry wytrzymałościowe od Kevlaru, natomiast charakteryzuje się większą od niego odpornością na ścieranie. Jednak dla obydwu tworzyw aramidowych są to parametry wyższe od powszechnie stosowanych w technice tworzyw sztucznych. Zdaniem recenzenta, skoro już Doktorantka zdecydowała się na dokładne porównanie właściwości para- i meta-aramidów, to powinna również zwrócić uwagę na różnicę w ich odporności na działanie promieniowania UV.

Nie jest także prawdą, że wszystkie silanowe środki sprzęgające muszą zawierać grupy alkoksy (str. 43, w. 16g) ani to, że „większość znanych silanów stanowią trialkoksyilany”. Nie jest również precyzyjne stwierdzenie, że „aplikacja AgNWs jest nietrwała w środowisku wodnym” (str. 111, w. 3d). Podczas prania materiał narażony jest na wiele innych czynników, które mają o wiele większy wpływ na trwałość materiałów niż sama woda. Zdaniem Recenzenta nie można użyć stwierdzenia, że woda wypłukała powłokę silikonową (Rozdz. 3.4.3) tylko, że została ona usunięta mechanicznie w procesie prania w środowisku wodnym. Polisiloksany są hydrofobowe są nierozpuszczalne w wodzie, pomimo posiadania polarnych wiązań -Si-O- w swojej strukturze.

Generalnie, strona redakcyjna dysertacji nie budzi jednak większych zastrzeżeń, czyta się ją łatwo i z przyjemnością. Rozprawa została dopracowana redakcyjnie a jej szata graficzna zasługuje na specjalne wyróżnienie.

5. Uwagi, pytania i kwestie dyskusyjne

Doktorantka zrealizowała zaplanowane badania a uzyskane wyniki pozwoliły na zrealizowanie celu pracy, którym było opracowanie metod modyfikacji aramidowych struktur włókienniczych umożliwiających poprawę ich odporności na promieniowanie UV oraz nadanie

wielofunkcyjnych właściwości, takich jak: przewodnictwo elektryczne, hydrofobowość czy antybakteryjność. Merytoryczna część dysertacji została opublikowana w dobrych czasopismach naukowych o międzynarodowym obiegu. Jednak pomimo tego, że rozprawę oceniam wysoko, moją uwagę zwróciły następujące kwestie, które mam nadzieję, że zostaną przez Doktorantkę wyjaśnione lub uzupełnione w trakcie publicznej obrony, a mianowicie:

Pytania „na rozgrzewkę”:

- Dlaczego akurat jako przykład instytucji, gdzie istnieje ryzyko zaproszenia ognia podała Pani muzeum?

- Czy rzeczywiście pranie można zaliczyć do metod konserwacji tkanin (str. 82)?

1. W jaki sposób za pomocą goniometru oznaczono kąty zwilżania przędzy? Dlaczego nie badano właściwości fizyko-chemicznych przędzy po aplikacji na jej powierzchni AgNWs?

2. Jak to jest możliwe, że po obróbce w plazmie włókien para-aramidowych „analiza XPS wykazała zmniejszenie zawartości tlenu o 14,3%, podczas gdy zawartość azotu wzrosła o 220%”? Dodatkowo, „liczba grup funkcyjnych, takich jak -C-O-, -CN (a nie -C-N) i -COOH wzrosła z 28% dla włókien referencyjnych do 50% po obróbce w plazmie.”

3. Co to jest i jak jest definiowany współczynnik UPF (str. 41; informacja, że jest to Ultraviolet Protection Factor pojawia się dopiero 3 strony dalej)? W indeksie skrótów i oznaczeń brakuje opisu tej wielkości.

4. Co oznacza miano jednostki siły wiązania AgNWs z żywicą Kgf (str. 46)?

5. Co Doktorantka miała na myśli mówiąc, że dzięki zabezpieczeniu monokryształów ZnO:MgO za pomocą APTES ich powierzchnia stała się hydrofilowa (str. 46, w. 1-2d)? Przecież powierzchnia tlenków jest z natury hydrofilowa.

6. Tkaniny aramidowe z meta- i para-aramidu różnią się nieznacznie charakterystyką (patrz Tab. 2, str. 57). Czy nie miało to wpływu na uzyskiwane wyniki?

7. W opisie technik eksperymentalnych, za wyjątkiem analizy goniometrycznej, termowizji i właściwości mechanicznych, brakuje informacji na temat ilości mierzonych próbek, sposobie analizy wyników i szacowania błędów pomiarowych. Chciałbym aby w trakcie obrony Doktorantka udzieliła wyjaśnień na ten temat.

8. Jak Doktorantka tłumaczy brak obecności azotu po modyfikacji przędzy aramidowej w koloidzie AgNWs? Czy wykonywane były analizy EDS samych AgNWs? Pytanie zadaję w kontekście oddziaływań pomiędzy PVP obecnym na powierzchni AgNWs a aramidowym podłożem, potwierdzonych wynikami spektroskopii w podczerwieni i Ramana (Rozdz. 2.2.2.2 i 2.2.2.3). Ponadto obecność azotu potwierdziły analizy EDS w przypadku tkanin (Rozdz. 3.2.2.1).

9. W ostatnim zdaniu na str. 100 Doktorantka przez pomyłkę podaje, że wartość ciepła rozkładu termicznego przędzy aramidowej obniżyła się. Moje pytanie brzmi dlaczego ona rośnie w następstwie nałożenia na jej powierzchnię powłoki z AgNWs? Jak gruba jest powłoka w stosunku do grubości włókien i czy badano sam koloid metodą DSC?

10. Pytanie w podobnym duchu dotyczy wzrostu wytrzymałości mechanicznej przędz aramidowych w następstwie nałożenia na ich powierzchnię powłoki z AgNWs, co jest szczególnie widoczne w przypadku 10-o krotnej aplikacji nanodrutów na powierzchnię przędzy meta-aramidowej (wzrost o 25%)? Jak można to wytłumaczyć?

11. Wobec stwierdzenia silnych właściwości antybakteryjnych jakie przejawiają przędze aramidowe z powłokami z AgNWs rodzi się pytanie jak trwały w czasie jest ten efekt. Czy Doktorantka powtarzała badania właściwości antybakteryjnych po upływie określonego czasu?

12. Czym Doktorantka tłumaczy znaczne obniżenie składowej polarnej energii powierzchni tkanin aramidowych po aplikacji na ich powierzchnię AgNWs (Rys. 38), które w przypadku tkanin mAr jest nawet kilkunastokrotne? Czy w tym przypadku pomiar nie został zakłócony przez mikrochropowatość strukturalną powierzchni tkaniny?

13. Jaka jest adhezja powłoki z polisiloksanu do AgNWs? Czy jest ona mniejsza czy porównywalna do adhezji AgNWs do powierzchni aramidów zmodyfikowanej polidopaminą? Z wyników oznaczeń odporności na ścieranie (Rys. 62) wynika, że jest ona nawet większa, co wydaje się mało prawdopodobne. Bardziej prawdopodobne jest stwierdzenie Doktorantki (str. 172, w. 1d), że „Uszkodzeniu uległa warstwa polisiloksanu”, co może jednak oznaczać zarówno jej oderwanie się od warstwy AgNWs jak i starcie. Zdaniem recenzenta należy bezwzględnie rozróżnić odporność na ścieranie całego kompozytu (tkanina + powłoka) od stopnia uodpornienia przędzy użytej w tkaninie na przetarcie w wyniku nałożenia na nią powłoki.

14. Z czego, zdaniem Doktorantki, wynikają różnice oznaczeń zawartości srebra wyliczone na podstawie badań metodą SEM EDS (Rys. 67) i oznaczone metodą ASA (Rys. 68)?

6. Konkluzja końcowa

Uzyskane wyniki badań pozwoliły udowodnić Doktorantce postawione przez nią tezy rozprawy. Udało jej się opracować sposób modyfikacji aramidowych struktur włókienniczych (wytworzonych z meta- jak i para-aramidu) nanodrutami srebra, który poprawia ich odporność na promieniowanie UV, nadaje właściwości hydrofobowe, przewodzące i antybakteryjne, przy zachowaniu odporności termicznej i wroście termoizolacyjności. Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej metody funkcjonalizacji aramidowych struktur włókienniczych wraz z analizą wpływu przeprowadzonych modyfikacji na właściwości badanych materiałów, wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie inżynierii materiałowej, fizyko-chemii powierzchni oraz nanotechnologii. Wyniki badań wykonanych w ramach realizacji pracy doktorskiej zostały szeroko rozpropagowane wśród społeczności naukowej w postaci 6 publikacji w dobrych czasopismach naukowych o obiegu międzynarodowym (lista JCR), oraz były prezentowane w formie 10 wystąpień ustnych (5 na konferencjach międzynarodowych) i 9 posterów (2 na konferencjach międzynarodowych). W większości przypadków Pani mgr Alicja Nejman była pierwszym autorem publikacji i wystąpień konferencyjnych. Za prezentację, podsumowującą wyniki swojej pracy doktorskiej pt. „Multifunctional aramid fibrous structures modified with silver nanowires”, Doktorantka uzyskała nagrodę za najlepszy poster podczas VIII Łódzkiego Sympozjum Doktorantów Chemii, które odbyło się we wrześniu 2021 r.

W swoim dorobku naukowym Pani mgr Nejman ma ogółem 21 publikacji (17 w czasopismach naukowych) i 36 wystąpień konferencyjnych (19 ustnych). Pozwoliło jej to na uzyskanie wysokiego, jak na wczesny etap kariery naukowej, indeksu Hirscha równego 7 (wg bazy Scopus). Recenzowana praca, oprócz walorów naukowych, posiada dodatkowo ważny aspekt aplikacyjny, ze względu na możliwość wykorzystania opracowanych wielofunkcyjnych materiałów włókienniczych w szeroko pojętym transporcie, przemyśle obronnym, czy tekstylnym. Szczególnie interesująca wydaje się perspektywa ich użycia do produkcji odzieży ochronnej dla zawodów wysokiego ryzyka oraz zastosowań tektonicznych takich jak monitorowanie funkcji życiowych czy poziomu dostępnego tlenu.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Alicji Nejman pt.: Funkcjonalizacja aramidowych materiałów włókienniczych nanostrukturami srebra – przygotowana pod kierunkiem naukowym dr hab. Małgorzaty Cieślak i dr hab. Grzegorza Celichowskiego, prof. UŁ, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w "Ustawie o Stopniach Naukowych i

Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki", z dnia 14 marca 2003 roku wraz z późniejszymi zmianami i w związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

D. Białkiński