

Dr hab. inż. Małgorzata Zimniewska, prof. IWNiRZ
Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich
Poznań
Ul. Wojska Polskiego 71b

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

Mgr Patrycji Giesz

WIELOFUNKCYJNE MATERIAŁY WŁÓKIENNICZE MODYFIKOWANE NANOSTRUKTURAMI SREBRA I
TLENKU TYTANU

Promotorzy:

dr hab. Inż. Małgorzata Cieślak, prof. IW
Dr hab. Grzegorz Celichowski, prof. UŁ

Praca doktorska pod tytułem: „Wielofunkcyjne materiały włókiennicze modyfikowane nanostrukturami srebra i tlenku tytanu” autorstwa mgr Patrycji Giesz przedstawiona do recenzji zrealizowana została w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów Wydziału Chemii na Uniwersytecie Łódzkim przy współudziale Zakładu Naukowego Niekonwencjonalnych Techniki i Wytwarzania Włókienniczych Instytutu Włókiennictwa pod kierownictwem dwóch promotorów dr hab. Inż. Małgorzaty Cieślak, prof. IW oraz dr hab. Grzegorza Celichowski, prof. UŁ.

Podjęty przez Doktorantkę temat z zakresu funkcjonalizacji materiałów włókienniczych jest tematem interdyscyplinarnym łączącym w sobie badania z zakresu chemii jak i włókiennictwa. Jest to temat niezmiernie ważny wpisujący się w trendy rozwoju zaawansowanych tekstyliów. Dodatkowym atutem podjętej tematyki jest duży potencjał aplikacyjny, opracowane metody modyfikacji bawełny i wiskozy z wykorzystaniem tlenku tytanu i nanodrutów srebra mogą być przedmiotem wdrożenia przyczyniając się do osiągnięcia przewagi konkurencyjnej nad wyrobami importowanymi z krajów azjatyckich na rynkach tekstyliów. Dlatego należy podkreślić trafność i ważność wyboru problemu badawczego podjętego w rozprawie.

Praca doktorska składa się z trzech zasadniczych części: „WSTĘP”, „CEL, TEZA I ZAKRES PRACY” oraz „OSIĄNIĘCIA NAUKOWE”, które zostały zaprezentowane na 150 stronach pracy.

Pierwsza część pracy „WSTĘP” zawiera trzy rozdziały: „Materiały włókiennicze”, „Wielofunkcyjne materiały włókiennicze uzyskiwane poprzez zastosowanie nanotechnologii” oraz „Wybrane nanomodifikatory stosowane do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych”.

Opisując materiały włókiennicze Doktorantka skupiła się na dwóch rodzajach włókien celulozowych: bawełnie oraz wiskozie. Wybór należy ocenić jako trafny, bawełna jako przedstawicielka włókien naturalnych roślinnych oraz wiskoza najpopularniejsze tanie włókno sztuczne, są to surowce najczęściej wykorzystywane w odzieżownictwie.

Część dotycząca wielofunkcyjnych materiałów włókienniczych obejmuje przegląd literatury w zakresie materiałów o właściwościach fotokatalitycznych, bioaktywnych, elektroprzewodzących oraz o właściwościach barierowych przed promieniowaniem UV. Charakterystyka funkcjonalnych materiałów jest zaprezentowana w sposób ciekawy, przywołane pozycje literaturowe są dobrane poprawnie, choć niekiedy Doktorantka powołuje się na dość odległe czasowo publikacje, z pewnością ze względu na fakt, że zawierają one bazowe dane dla omawianego problemu.

Wśród nanomodifikatorów Doktorantka wybrała do opisu tlenek tytanu oraz nanosrebro w szczególności nanodrut srebrowy wykorzystywane do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych. Zaprezentowany przegląd literaturowy w tym zakresie udokumentował zasadność podjęcia tematu modyfikacji bawełny i wiskozy z wykorzystaniem ww. modyfikatorów w celu nadania materiałom włókienniczym wielofunkcyjnych właściwości.

W drugiej części pracy przedstawiony został cel, teza i zakres prac, materiały i metody, przygotowanie i modyfikacja tkanin bawełnianych i wiskozowych, analiza właściwości modyfikowanych materiałów, odporność modyfikacji na pranie oraz podsumowanie wyników i wnioski końcowe. W tej części pracy znajduje się również streszczenie w językach polskim i angielskim, indeks skrótów i oznaczeń oraz spis literatury. Literatura została przedstawiona poprawnie, choć kolejne pozycje na liście nie zostały ponumerowane, co nie jest zarzutem, Doktorantka miała prawo wybrać taki sposób formatowania, ponieważ jest to jeden z dopuszczalnych sposobów podawania pozycji literaturowych w publikacjach.

Doktorantka zdefiniowała poprawnie cel pracy, jak również tezę które razem tworzą logiczną całość. Teza pracy zakłada, że właściwości wielofunkcyjne materiałów bawełny i wiskozy mogą być uzyskane poprzez modyfikację tlenkiem tytanu i nanodrutami srebra, których różnice strukturalne mogą wpływać na właściwości przewodzące, antybakteryjne, fotokatalityczne oraz barierowe przed promieniowaniem UV. Połączenie obu nanomodifikatorów w celu przeprowadzenia funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych stanowi o oryginalności problemu badawczego podjętego w recenzowanej dysertacji. W pierwszej kolejności Doktorantka przeprowadziła modyfikację materiałów

włókienniczych za pomocą jednego modyfikatora, tzn. tlenku tytanu z wykorzystaniem obróbki w mikrofalach i osobno nanodrutami srebra po uprzedniej aktywacji powierzchni z wykorzystaniem plazmy. Następnie przeprowadzona została modyfikacja hybrydowa, polegająca na dwuetapowym procesie obejmującym depozycję nanodrutów srebra a następnie depozycję tlenku tytanu. Modyfikowane tkaniny bawełniane i wiskozowe zostały ocenione z wykorzystaniem poprawnie dobranych zaawansowanych metod badawczych. Należy tu podkreślić, że Doktorantka w prawidłowy sposób zaplanowała eksperyment badawczy, poszczególne etapy badań tworzą logiczną całość. Należy pozytywnie ocenić dobór i zastosowanie metod badawczych, w tym spektroskopii UV-Vis, Ramana, rentgenografii XRD, termogravimetrii TGA, FTIR-ATR wykorzystanie elektronowego mikroskopu skaningowego SEM, STEM oraz badanie energii powierzchniowej, których wyniki pozwoliły na zaawansowaną charakterystykę modyfikowanych tkanin. Do oceny skuteczności modyfikacji, Doktorantka zastosowała badanie odporności modyfikowanych materiałów na pranie oraz ocenę stężenia nikotyny w ekstraktach badanych tkanin za pomocą chromatografii gazowej i analizy FTIR-ATR. Doktorantka wykazała się dobrą znajomością metodologii badań, poprawnie zinterpretowała wyniki badań, przeprowadzona analiza porównawcza pozwoliła na poprawne sformułowanie wniosków.

Mgr Patrycja Giesz posiada duży dorobek naukowy, który został zaprezentowany w części „Osiągnięcia naukowe” zamieszczonej na końcu pracy doktorskiej. Jest współautorem 7 publikacji, w tym 5 publikacji w czasopismach naukowych z określoną wartością Impact Factor, ujętych w bazie Journal Citation Reports, dwóch przyznanych patentów oraz dwóch zgłoszeń patentowych, bierze aktywny udział w projektach badawczych, uczestniczyła w 27 konferencjach naukowych.

Doktorantka pomyślnie zrealizowała cel pracy oraz potwierdziła słuszność postawionej tezy. Wykazała się zaawansowaną znajomością wiedzy zarówno teoretycznej jak i doświadczałnej z zakresu nanomodyfikacji tkanin bawełnianych i celulozowych.

Strukturę pracy doktorskiej należy ocenić pozytywnie zarówno pod względem podziału pracy na rozdziały i ich kolejności, jak i pod względem redakcyjnym, w tym językowym, sporządzania i opisywania tabel i wykresów.

Mimo pozytywnej oceny przedstawionej do recenzji dysertacji oraz specjalistycznej wiedzy Doktorantki, w pracy można znaleźć pewne niedociągnięcia.

Na stronie 18 w pierwszym wierszu Doktorantka pisze, że „włókno bawełny to pojedyncza komórka roślinna pozyskiwana z celulozy...”. Oczywiście jest, że włókno bawełny pozyskuje się z rośliny, a nie z celulozy, natomiast włókno bawełny zawiera ok 97% celulozy w swoim składzie chemicznym. Na stronie 19 brakuje odniesienia literaturowego pod rysunkami 6 i 7. Strona 19 - włókna wiskozowe

wytwarzane są w praktyce głównie z drewna bukowego, inne gatunki drewna wykorzystywane są marginalnie. Str. 20 – dobrze by było gdyby oprócz schematu wytwarzania włókien wiskozowych obowiązującego w roku 1977 pokazać jeszcze obecnie stosowane metody wytwarzania włókien wiskozowych. Obecnie wytwarzane włókna wiskozowe mogą mieć również inny przekrój poprzeczny. Na stronie 27 jest napisane, że włókna celulozowe są podatne na gromadzenie, rozwój mikroorganizmów. Jest to prawda z wyjątkiem włókien łykowych, które należą do włókien celulozowych (zwanymi również włóknami lignocelulozowymi), np. włókno lnu (zawiera do 85% celulozy) posiada inherentne właściwości bakteriostatyczne a nawet bakteriobójcze. Na stronie 29 dobrze by było wspomnieć o zagrożeniach wynikających ze stosowania nanosrebra w odzieżownictwie dla naturalnej mikroflory skóry człowieka oraz dla środowiska i o środkach ostrożności koniecznych do przestrzegania w technologiach wykorzystujących nanosrebro. Na stronie 34 podczas charakterystyki właściwości barierowych przed UV różnych materiałów włókienniczych, należałoby wspomnieć o naturalnych włóknach tj. len czy konopie, które posiadają zdolność absorbowania promieniowania UV bez konieczności ich modyfikacji.

Na stronie 55 w charakterystyce materiałów włókienniczych należy podać gęstość nitek na jednostkę długości, (liczba nitek wątków/osnowy na jakiej długości tkaniny?).

Strona 58 – konieczne wyjaśnienie dlaczego badania prowadzone były w warunkach klimatu suchego wilgotność względna 25+/-2%. Badania materiałów włókienniczych prowadzi się w warunkach klimatu normalnego, czyli przy wilgotności względnej powietrza 65% (poza wyjątkami, kiedy metoda precyzuje inne warunki klimatyczne).

Strona 94/95 – zmiana właściwości mechanicznych może być spowodowana zmianą struktury samej tkaniny, na skutek procesu modyfikacji, gęstość nitek w tkaninie może się zwiększyć, lub część włókien może ulec wypadnięciu, co z kolei ma wpływ na zmianę wytrzymałości tkaniny na zrywanie. Aspekt zmiany struktury tkaniny w wyniku modyfikacji nie był dyskutowany.

Strona 100 – struktura tkaniny, jej gęstość i grubość ma decydujący wpływ na właściwości barierowe przed promieniowaniem UV. Jeżeli gęstość nitek w tkaninie zmienia się, to naturalnym jest, że zmieniają się również właściwości barierowe tkaniny przed UV, niezależnie od sposobu modyfikacji, (chyba że naniesiona zostanie powłoka ciągła wypełniająca przestrzenie między nitkami). Niska wartość UPF dla tkaniny wiskozowej AgNWs tłumaczona jest zwiększeniem przestrzeni między włóknami. Czym spowodowany jest wzrost przestrzeni między włóknami, czy zmianą struktury tkaniny?

Strona 120 w badaniach odporności modyfikacji na pranie wykazano, że w przypadku tkaniny wiskozowej nastąpił spadek zawartości srebra aż o 93%. Oznacza to, że uwolnione podczas prania

cząstki nanosrebra przedostały się do ścieków i stanowią zagrożenie dla flory i fauny w akwenach wodnych. Aspekt zredukowania zagrożenia dla środowiska powinien być w tym miejscu omówiony.

Wymienione powyżej słabsze punkty rozprawy nie wpływają na obniżenie jej wartości merytorycznej, oryginalności podjętego tematu oraz oceny wiedzy ogólnej Doktorantki. **Pracę doktorską zrealizowaną przez mgr. Partycję Giesz oceniam pozytywnie.**

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymogi określone w art. 13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016, poz. 882 z późn. zm.), w której sformułowano wymóg, iż "rozprawa doktorska powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej".

Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



Recenzent: Dr hab. inż. Małgorzata Zimniewska, prof. IWNiRZ