

**Dr hab. inż. Małgorzata Zimmiewska, prof. IWNiRZ**  
**Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich**  
**Państwowy Instytut Badawczy**  
**60-630 Poznań**  
**Ul. Wojska Polskiego 71b**

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Tytuł:** Funkcjonalizacja aramidowych materiałów włókienniczych nanostrukturami srebra

**Autor:** mgr Alicja Nejman

**Promotorzy:** dr hab. inż. Małgorzata Cieślak,

dr hab. Grzegorz Celichowski, prof. UŁ

*Podstawą przygotowania niniejszej recenzji jest umowa nr UODRD /10/211/06/2022 zawarta w celu sporządzenia recenzji rozprawy doktorskiej mgr Alicji Nejman*

### **1. Ocena trafności wyboru tematu**

Trafność wyboru tematu dysertacji mgr Alicji Nejman oceniam bardzo wysoko. Modyfikacja materiałów włókienniczych pod kątem nadania im wielofunkcyjnego charakteru jest wymogiem XXI wieku. Wielofunkcyjność struktur aramidowych zwiększa ich możliwości aplikacyjne, co w konsekwencji może prowadzić do zmniejszenia zużycia surowców dzięki możliwości zastąpienia wielu jednofunkcyjnych materiałów jednym, który zapewni uzyskanie efektu multi-barierowego. W daleko idącej perspektywie powinno to skutkować pozytywnym wydźwiękiem środowiskowym. Wielofunkcyjne materiały włókiennicze stanowią ważny element zaawansowanych rozwiązań technologicznych opracowywanych dla wytwarzania innowacyjnych produktów stosowanych np. w sektorze ochrony zdrowia, w wyrobach medycznych, do budowy specjalistycznych sprzętów elektronicznych, czujników i innych.

### **2. Ocena poprawności celu i zakresu badań w odniesieniu do sformułowanej tezy pracy doktorskiej**

Doktorantka wyznaczyła cel pracy jako opracowanie metod modyfikacji aramidowych struktur włókienniczych, które mają doprowadzić do nadania tym strukturom nowych funkcji, takich jak przewodnictwo elektryczne, hydrofobowość oraz antybakteryjność, przy jednoczesnym wzmocnieniu odporności na promieniowanie UV. Dobrze by było, gdyby zdefiniowany cel zawierał informację: „opracowanie metod modyfikacji z wykorzystaniem nanodrutów srebra”.

W celu pracy, mgr Alicja Nejman mówi w liczbie mnogiej o metodach modyfikacji, podczas gdy w Tezie mowa jest ogólnie o jednej modyfikacji prowadzonej z wykorzystaniem nanodrutów srebra, przy czym efekty tej modyfikacji będą różne dla meta i para-aramidu. W paragrafie Zakres Badań, p. 2. jest mowa o modyfikacji (w liczbie pojedynczej) aramidowych struktur włókienniczych a w kolejnych etapach, o porównaniu właściwości modyfikowanych i niemodyfikowanych struktur. Zaprezentowany

Zakres badań nie wskazuje na to, że przedmiotem prac będzie opracowanie wielu metod modyfikacji i czym byłoby to uwarunkowane.

W rozdziale Cel, Teza i Zakres Badań brakuje spójności w zakresie liczby metod modyfikacji, które doktorantka zamierza opracować. Jeżeli miałyby ich być więcej niż jedna, należało podać zasadność opracowywania kilku metod.

### **3. Ocena poprawności struktury rozprawy i zawartości merytorycznej**

Praca doktorska zawierająca 224 strony, podzielona została na 4 główne części: Wstęp, Część Teoretyczna, Cel, Teza i Zakres Badań oraz Część Eksperymentalna, nie mniej jednak części te nie zostały objęte ogólną numeracją poszczególnych części pracy. Część teoretyczna zawiera cztery rozdziały ponumerowane od 1 do 4. Część eksperymentalna pracy zawiera 5 głównych rozdziałów, których numeracja zaczyna się ponownie od nr 1, podobnie jak w Części teoretycznej. Wprowadza to pewną dezorientację dla czytelnika, ponieważ w pracy mamy po dwa rozdziały z numerami 1, 2, 3 i 4. Dodatkowo niejasne jest dlaczego Doktorantka Wnioski Końcowe zdecydowała się włączyć numeracją do Części Eksperymentalnej, kiedy jest to rozdział zawierający konkluzje całego doktoratu i powinien stanowić odrębną część równoważną z częściami: Wstęp, Część Teoretyczna, Cel, Teza i Zakres Badań oraz Część Eksperymentalna. Praca doktorska zawiera dodatkowe części zgodnie z wymogami stawianymi rozprawom doktorskim, tzn. Streszczenie w języku angielskim, Indeks skrótów i oznaczeń, Literaturę i Osiągnięcia naukowe Doktorantki.

Niezależnie od uwag sformułowanych powyżej dotyczących numeracji poszczególnych części rozprawy, wartość merytoryczną pracy oceniam wysoko.

W części teoretycznej mgr Alicja Nejman zaprezentowała wnikliwy przegląd przedmiotowej literatury, w sposób rzeczowy przedstawiła poprawnie wybrane dostępne w literaturze wyniki badań w zakresie aramidów, nanodrutów, srebra i silanów.

Część eksperymentalna stanowi dobrze skonstruowany logiczny ciąg następujących po sobie badań, począwszy od materiałów i metod badawczych, poprzez modyfikację przędz aramidowych, szeroko ujęte badania ich właściwości, jak również modyfikację i badania tkanin prowadzone z naciskiem na ich właściwości barierowe i funkcjonalność.

Zarówno schemat następujących po sobie etapów modyfikacji aramidowych struktur w postaci przędz i tkanin, jak i wykorzystane w pracy metody badawcze są dobrane odpowiednio do udowodnienia tezy doktoratu.

Na stronie 148, w podrozdziale 3.3. dowiadujemy się o zastosowaniu dwóch metod modyfikacji „mieszanej” i „warstwa po warstwie” do funkcjonalizacji tkanin meta- i para-aramidowych za pomocą AgNWs oraz polisiloksanu. Doktorantka zdecydowała się przeprowadzić badania z zastosowaniem dwóch metod w celu wyznaczenia optymalnego rozwiązania dla uzyskania właściwości hydrofobowych, antybakteryjnych i przewodzących przy zwiększonej odporności powłoki na tarcie i promieniowanie UV. Właściwym byłoby wyjaśnienie, czy te dwie metody miała mgr Alicja Nejman na myśli formułując cel pracy. We wnioskach końcowych Autorka przywołuje cel prowadzonych badań, nie mniej jednak brakuje listy jednoznacznie określonych metod badań, które zostały opracowane w ramach pracy doktorskiej. Metody modyfikacji stosowane w kolejnych etapach pracy służyły do nadania tkaninom pojedynczych funkcji lub wzmocnienia tych funkcji, w związku z tym nie mogą być traktowane jako docelowe. Dlatego dla większej przejrzystości pracy koniecznym jest jasne zdefiniowanie, które metody modyfikacji były uwzględnione w sformułowanym przez Autorkę celem doktoratu. We wnioskach znajdujemy zalety i wady powłok będących wynikiem zastosowania

określonej metody. Brakuje jednak jasnego wniosku, w którym zawarta byłaby informacja, którą z metod Doktorantka na podstawie przeprowadzonych badań uważa za optymalną. Dobrze by było znać opinię Autorki na temat możliwości zastosowania w praktyce każdej z modyfikowanych tkanin aramidowych różniących się między sobą zakresem funkcjonalności.

Mocną stroną Części eksperymentalnej pracy jest szerokie omówienie wyników badań i przeprowadzenie wnikliwej dyskusji wyników w oparciu o adekwatnie przytoczone dane literaturowe. Przeprowadzona dyskusja dla wyników każdego z badań świadczy o tym, że Doktorantka sprawnie i z dużą swobodą porusza się po publikacjach naukowych w obszarze swojej pracy. Dowodzi to dojrzałości naukowej mgr Alicji Nejman.

#### **4. Uwagi szczegółowe, redakcyjne, nieprecyzyjne sformułowania i skróty myślowe:**

Pomimo dobrze skonstruowanej pracy doktorskiej, Autorka nie ustrzega się od stosowania pewnych skrótów myślowych, używania nieprecyzyjnych sformułowań i pomyłek o charakterze redakcyjnym. Poniżej zamieszczam uwagi szczegółowe:

1) Str. 62, p. 1.4.3. – „Metody badania właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniami UV”, w tym podpunkcie wymienione są metody badań właściwości mechanicznych – brakuje informacji o warunkach naświetlania, tzn. źródło promieniowania, natężenie, czas naświetlania, wprowadza to na tym etapie pewne niedoinformowanie, ponieważ proces naświetlania został omówiony dopiero dwie strony dalej, tj. w p. 1.5. na str. 64.

2) Metody badań właściwości mechanicznych są takie same dla tkanin przed i po naświetlaniu. Stąd też można w p. 1.4.3. uprościć tytuł, wystarczy tylko tytuł: „Metody badania właściwości mechanicznych”..

W p. 1.4. dobrze by było wyjaśnić w jakim celu zostało zastosowane naświetlanie oraz dodać, że oceniono wpływ naświetlania na właściwości mechaniczne przędz i tkanin

3) Str. 90 p.2.1.6. – tytuł: podsumowanie wyników badań przygotowania przędz aramidowych do modyfikacji – poprawniej by było: podsumowanie wyników badań przędz aramidowych przygotowanych do modyfikacji, taki tytuł bardziej oddaje treść podrozdziału, ponieważ badane były przędze, które zostały przygotowane do modyfikacji, a nie sam proces przygotowania przędz.

1) Str. 108 – wytrzymałość właściwa przędz meta i para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs, rys. 25. Brakuje oszacowanie różnic statystycznie istotnych między badanymi przędzami. Doktorantka oceniła że nie ma różnic w wytrzymałości właściwej przędz meta-aramidowych przed i po aplikacji AgNWs, co może budzić pewne wątpliwości, ponieważ na wykresie w części A widoczne są pewne różnice w wartościach wytrzymałości właściwej. Podobnie w przypadku przędz para-aramidowych, nie wiadomo, czy różnice są statystycznie istotne.

2) Str. 113 „ze względu na spieranie AgNWs...” „spieranie” jest określeniem używanym w języku potocznym, nie naukowym

3) Dalej w tym samym akapicie – „w celu zwiększenia adhezji” – trzeba dodać adhezji czego do czego.

4) Str. 120, p. 3.1.4. „Podsumowanie wyników badań przygotowania tkanin aramidowych do modyfikacji” – powinno być: „Podsumowanie wyników badań tkanin aramidowych

przygotowanych do modyfikacji”, ponieważ nie bada się procesu przygotowania tkanin, bada się tkaniny.

- 5) Rozdział 2 i 3. W większości tytułów podrozdziałów ma miejsce nieprecyzyjne sformułowanie podmiotu w zdaniu. Wprawdzie tytuły rozdziałów: „2. Przędze” i „3. Tkaniny” definiują zakres omawianych badań dla wszystkich podrozdziałów i paragrafów rozdziałów 2 lub 3, nie mniej jednak tytuły każdej części winny wskazywać jasno, co jest badane, np. p. 2.2.2.6. i p. 3.3.3. „Badanie właściwości mechanicznych (czego?) przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV” – należałoby określić dokładnie „badanie właściwości mechanicznych przędz/tkanin przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV lub punkty: 2.2.2.5 i 3.3.4. „Badanie właściwości elektrycznych” (czego?). Podobnie we wszystkich innych przypadkach – każdy tytuł podrozdziału musi jasno wskazywać co było badane. Przyczyni się to do większej przejrzystości pracy.
- 6) Str. 176 – doktorantka pisze: „wyższe wartości obu rezystancji stwierdzono dla metody mieszanki niż dla metody warstwa po warstwie”. Jest to skrót myślowy, zdanie jest niepełne i niejasne, powinno być: tkaniny modyfikowane metodą mieszanki charakteryzowały się wyższą wartością obu rezystancji w porównaniu z tkaninami modyfikowanymi metodą warstwa po warstwie.
- 7) Str. 178 – doktorantka pisze: „Modyfikacja metodą warstwa po warstwie jest odporna na promieniowanie UV”- modyfikacja jest procesem i nie chodzi tu o odporność procesu na działanie UV, tylko o odporność powłoki naniesionej na tkaninę metodą warstwa po warstwie.
- 8) Str. 180: literówka: „Po naświetlaniu promieniowaniem UV, tkaniny modyfikowane metodą warstwa po warstwie nadal „są” (a nie „się”) przewodzące,
- 9) Str. 180/181 – zdanie nieprecyzyjne: „ Po badaniu odporności na ścieranie oraz następujących po sobie naświetlaniu promieniowaniem UV i ścieraniu, modyfikowane tkaniny utraciły właściwości przewodzące” – chodzi chyba o to, że wyniki badań odporności na ścieranie tkanin modyfikowanych wskazały, że tkaniny po naświetlaniu promieniowaniem UV nie są odporne na tarcie, ponieważ w wyniku tarcia utraciły właściwości przewodzące.
- 10) Str. 181 – w zdaniu napisanym wytłuszczonym drukiem: „.....tkaniny modyfikowane mieszanki...” brakuje słowa „metodą”
- 11) Str. 138, rys. 43, Str. 182, paragraf 3.4.1., str. 186, p. 3.4.3. : Doktorantka posługuje się określeniem „wstawka”, które jest wyrażeniem potocznym i nie powinno się znaleźć w pracy naukowej. Na rysunku nie ma wstawki, są mikroskopowe obrazy tkanin i włókna. W zdaniu należałoby powiedzieć, że obrazy SEM przedstawiają powierzchnię tkanin przy zastosowaniu powiększenia 100 razy oraz włókien widocznych przy powiększeniu 10000.
- 12) Str. 187 – nie jest jasne stwierdzenie: „ ...znajdują się.....fragmenty powłoki polisiloksanowej”, dobrze by było doprecyzować, czy są to fragmenty powłoki nadal przytwierdzonej do powierzchni tkaniny.
- 13) Str. 189 – Konieczne jest wyjaśnienie zdania, które jest skrótem myślowym i w tym przypadku formułuje błędne informacje: „Po 10 praniach nastąpił wzrost zawartości Ag....”. Wzrost zawartości srebra po praniu nie jest możliwy, ponieważ nie nanoszono dodatkowo srebra na powierzchnię tkanin. Relatywnie mógł wzrosnąć jedynie procentowy udział srebra w powłoce w stosunku do udziału pozostałych składników, ponieważ udział innego ze składników powłoki uległ zmniejszeniu na skutek prania.

- 14) Str. 191 – doktorantka pisze, że wyniki analizy ASA wykazały, że zawartość srebra w tkaninach meta-aramidowych obniżyła się przypadku modyfikacji obiema metodami, brakuje jednak informacji dla której metody modyfikacji zawartość srebra obniżyła się w tkaninach para-aramidowych.
- 15) Str. 192. Pierwsze zdanie wymaga doprecyzowania, doktorantka pisze, że aramidowe materiały włókiennicze mają szeroki obszar zastosowań. Należałoby tu wskazać główne obszary zastosowań tych materiałów.
- 16) Str. 195 – wyjaśnienia wymaga stwierdzenie, że wyższa wytrzymałość właściwa naświetlanych przędz modyfikowanych AgNWs wynika z odbijania promieniowania UV.... Jeżeli powłoka AgNWs odbija promieniowanie, to znaczy, że nie dochodzi do destrukcyjnego działania promieni UV na włókna aramidowe, przez co wytrzymałość powinna się utrzymywać na stałym poziomie. W związku z tym należy wyjaśnić, co jest przyczyną zwiększonej wytrzymałości.
- 17) Str. 196 – doktorantka pisze w wytłuszczonym fragmencie tekstu, że powłoka z AgNWs działa jak lustro i odbija promieniowanie UV. Jeżeli tak jest, to nieprawdziwe jest stwierdzenie o skutecznym absorbowaniu promieniowania UV i jego ekranowaniu. Jeżeli stosujemy do porównania lustro, które odbija promieniowanie UV niemalże w 100%, to nie może być mowy o absorbowaniu tego promieniowania.
- 18) Str. 198 – pierwszy wytłuszczony fragment tekstu – w pierwszym zdaniu doktorantka pisze, że powłoka naniesiona na tkaninę metodą mieszanki skutecznie zabezpiecza nanodruły srebra przed promieniowaniem UV, po czym w kolejnym zdaniu doktorantka zaprzecza temu, pisząc, że powłoka jest jednak nieodporna na promieniowanie UV.... Trzeba jaśniej wyrazić co autor miał na myśli, używanie określenia „skutecznie” wymaga konsekwentnego wykazania skuteczności, jednak w tym fragmencie znajdujemy zaprzeczenie tej skuteczności.
- 19) Str. 205, ostatni akapit dotyczy możliwości aplikacyjnych tkanin aramidowych modyfikowanych nano-drutami srebra. Wśród wielu zastosowań, przytoczone jest bardzo konkretne użycie tych materiałów „do monitorowania funkcji życiowych i poziomu dostępnego tlenu” jest to skrót myślowy, ponieważ same przędze czy tkaniny nie mogą nic monitorować, ale mogą być wykorzystane do produkcji elementów specjalistycznej aparatury służącej do monitorowania funkcji życiowych i poziomu dostępnego tlenu.

## 5. Podsumowanie

Zawarte w niniejszej recenzji uwagi nie obniżają wartości przedłożonej mi do oceny dysertacji doktorskiej Pani mgr Alicji Nejman. Praca ma charakter nowatorski, zawiera oryginalne rozważania naukowo-badawcze prowadzące do opracowania metod funkcjonalizacji włókienniczych struktur aramidowych w celu nadania im właściwości przewodzących, hydrofobowych i antybakteryjnych. Jest to praca dojrzała, o dużej wartości poznawczej i znaczącym potencjale aplikacyjnym. Zarówno przeprowadzone badania, dyskusja i interpretacja wyników oraz wnioskowanie, świadczą o tym, że Doktorantka jest dojrzałym naukowcem, posiada umiejętności prowadzenia pracy badawczej. Przeprowadzone badania doprowadziły do osiągnięcia celu doktoratu oraz pozwoliły na udowodnienie tezy pracy. Zawartość merytoryczną dysertacji, w tym cel pracy, zrealizowany zakres badań, dyskusję wyników, wnioskowanie oceniam bardzo wysoko.

Rozprawa doktorska Pani mgr Alicji Nejman wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa jednocześnie spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom na stopień naukowy doktora, zgodnie z przepisami o stopniach i tytułach naukowych zawartymi w ustawie z dnia

20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Niniejszym wnioskuję do Przewodniczącego Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych z dziedziny nauki chemiczne o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata Linczko