



Politechnika Łódzka

Łódź, 30-11-2018 r.

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

prof. dr hab. inż. Dariusz M. Bieliński

profesor zwyczajny

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Patrycji Giesz pt.:

Wielofunkcyjne materiały włókiennicze modyfikowane nanostrukturami srebra i tlenku tytanu

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Małgorzaty Cieślak, prof. IW i dr hab. Grzegorza Celichowskiego, prof. UŁ, w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów Uniwersytetu Łódzkiego oraz w Zakładzie Naukowym Niekonwencjonalnych Technik i Wyrobów Włókienniczych Instytutu Włókiennictwa w Łodzi

W porównaniu do pierwotnych funkcji ochronnych i dekoracyjnych, zakres wykorzystania wyrobów włókienniczych znacznie się rozszerzył. Poza wyrobami odzieżowymi wyposażenia wnętrza, wykorzystywane są one obecnie w zaawansowanych zastosowaniach m.in. w lotnictwie, medycynie, elektronice czy informatyce. Dzięki postępowi jaki dokonał się w nanotechnologii, okazało się możliwe wytwarzanie zupełnie nowych struktur włóknistych jak i nadanie nowych funkcji tradycyjnym materiałom włókienniczym.

Celem pracy było opracowanie metod modyfikacji materiałów włókienniczych nadających im właściwości przewodzące, fotokatalityczne, antybakteryjne, oraz zapewniające ochronę przed działaniem promieniowania UV. Po raz pierwszy zastosowano hybrydową funkcjonalizację włókien celulozowych za pomocą mieszaniny nanodrutów srebra i tlenku tytanu (IV), techniką zol-żel. W celu scharakteryzowania modyfikatorów jak i włókien poddanych modyfikacji, wykorzystano szereg nowoczesnych technik spektroskopowych i chromatograficznych, analizy termicznej, oraz wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej. Modyfikacji na powierzchni poddano tkaniny wiskożowe i bawełniane. Użycie dwóch rodzajów włókien celulozowych miało na celu sprawdzenie czy ich modyfikacja w takich samych warunkach pozwoli na uzyskanie podobnych efektów, tj. założonych funkcji oraz wpływu na podstawowe właściwości włókien. Stwierdzono dużo większą wrażliwość na modyfikację tych pierwszych, ale uzyskane efekty modyfikacji są znacznie korzystniejsze w przypadku tkanin bawełnianych. Przeprowadzone badania wykazały, że tkaniny z włókien celulozowych, poddane modyfikacji za pomocą AgNWs/TiO₂, przejawiają właściwości bakteriobójcze i mogą być stosowane jako materiały przewodzące (bawełna), czy filtrujące powietrze i chroniące przed promieniowaniem UV (bawełna i wiskoza).

Układ przedstawionej do recenzji dysertacji jest tradycyjny i zawiera:

1. Część literaturową, poprzedzoną dwustronicowym wstępem, która liczy 38 stron. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury Doktorantka sformułowała cel i tezę badań, oraz określiła zakres pracy.

2. Rozdział Materiały i metody, w którym dokładnie opisała odczynniki chemiczne, materiały włókiennicze i techniki eksperymentalne, stosowane przez nią podczas realizacji pracy. Generalnie, opisy umożliwiają odtworzenie przeprowadzonych eksperymentów. Wyjątki od tej reguły dotyczą:

- str. 54 - Ciecze wzorcowe stosowane do wyznaczania kąta zwilżania – energia powierzchni i jej składowe mają jednostkę mJ/m^2 ;

- str. 67, w. 1-2g - Warunki aktywacji plazmą nie zostały jednoznacznie określone. Sam ośrodek, moc i czas ekspozycji nie są wystarczające do odtworzenia warunków eksperymentu;

- str. 72, w. 1-2d - Nie określono ile razy materiały zanurzano i wynurzano z zolu.

- str. 57, w. 1d – Czy objętość kropli (5 μl) nie była zbyt duża i nie miała wpływu na wynik pomiaru? Czy „faktura” tkanin nie miała wpływu na wielkość mierzonego kąta zwilżania?

- str. 59 - Skąd we wz. (1) wziął się współczynnik 3.6 (chyba 3,6)?

- str. 59 - W jaki sposób (brak opisu procedury) Doktorantka wyznaczała pole powierzchni pasma nikotyny na widmie FTIR-ATR, na którym jest ono częścią składową większego obszaru absorpcji, który zawiera również pasma pochodzące od celulozy? I które to było pasmo, bo w analizowanym obszarze są trzy?

- str. 63, Rozdz. 1.7 - Nie została opisana procedura oznaczania stopnia polimeryzacji włókien po modyfikacji tkanin. Jeśli również, podobnie jak w przypadku tkanin przed modyfikacją, poddano je mieleniu, to proszę Doktorantkę o uzasadnienie takiego podejścia.

3. Część eksperymentalną, rozpoczynającą się od rozdziału „Przygotowanie i charakterystyka materiałów włókienniczych”. Na 56 stronach Doktorantka przedstawia i omawia po kolei:

- badane tkaniny celulozowe pod kątem ich właściwości termicznych, składu chemicznego warstwy wierzchniej, morfologii i zwilżalności powierzchni przed i po jej aktywacji w plazmie niskotemperaturowej;

- efekty modyfikacji celulozowych materiałów włókienniczych tlenkiem tytanu (IV), nanodrutami srebra oraz łącznej modyfikacji powierzchni tkanin AgNWs/TiO₂, oraz

- dokonuje analizy porównawczej właściwości funkcjonalnych modyfikowanych materiałów włókienniczych pod kątem wielkości ich rezystancji powierzchniowej, bioaktywności, właściwości fotokatalitycznych, oraz ochrony przed działaniem promieniowania UV. Ponieważ praktyczne zastosowanie tkanin z naniesionymi powłokami wymaga ich konserwacji, przeprowadza również normatywne testy odporności zmodyfikowanych tkanin na proces prania.

Tytuł rozdziału 8 „Podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe” jest mylący. *De facto* jest to rozszerzone streszczenie pracy (zamieszczone dalej w formie skróconej w jęz. angielskim).

4. Indeks skrótów i oznaczeń, liczący 72 pozycje. Przy tej okazji mam drobną uwagę dotyczącą konsekwencji w stosowanej w pracy nomenklaturze, np. TiO₂ jest w różnych miejscach nazywany przez Doktorantkę tlenkiem, dwutlenkiem bądź ditlenkiem tytanu. Nie mogę również zgodzić się z definicją skrótów ATR - spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni, EDS - mikroanaliza składu chemicznego, czy RMS - średnia kwadratowa chropowatość.

5. Spis literatury, liczący ponad 220 pozycji, bardzo dobrze dobranych do tematyki poruszanej w pracy i w znakomitej części pochodzące z ostatniej dekady.

Część literaturowa została skonstruowana poprawnie i jest proporcjonalna pod względem objętości w stosunku do zgromadzonego materiału eksperymentalnego oraz sprawnie wprowadza czytelnika w tematykę pracy. Doktorantka omawia w niej aktualny stan wiedzy w obszarze materiałów włókienniczych i metod ich funkcjonalizacji, koncentrując się na zdobyczach nanotechnologii, dotyczących tkanin o właściwościach fotokatalitycznych i bioaktywnych, przewodzących prąd elektryczny, oraz zabezpieczających przed działaniem promieniowania UV. Około 1/3 objętości poświęciła na zapoznanie czytelnika z modyfikatorami stosowanymi przez nią do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych. Doktorantka odwołuje się w niej do 218 pozycji literaturowych i 6 źródeł internetowych. Te ostatnie to dokumenty, informacje o charakterze popularno-naukowym, bądź encyklopedycznym. Moim zdaniem Doktorantka powinna doprecyzować cytowane dane i z większym krytycyzmem odnieść się do informacji literaturowych i stosowanej terminologii, a mianowicie:

- str. 13-14, Rys. 1 i 2 - Zaprezentowany podział włókien na naturalne i chemiczne nie jest spójny. Ciekaw jestem do jakiej grupy zaliczyła by Doktorantka włókna bawełniane - do włókien naturalnych (roślinne) czy chemicznych (celulozowe)?
- str. 27, w. 1-4d; str. 31, w. 1-6d – Czy nanocząstki można nazywać nanomateriałami?
- str. 28, w. 12g – Co to są nanostruktury srebrowe?
- str. 63, wz. (5) – η to graniczna liczba lepkościowa a nie lepkość graniczna.

Metodyka badawcza wykorzystana przez Doktorantkę obejmuje zarówno metody klasycznej analizy chemicznej i standardowe oznaczenia wykorzystywane w badaniach materiałów włókienniczych, jak i zaawansowane metody instrumentalne takie jak: spektroskopie UV-Vis, FTIR/ATR i Ramana, GC-MS, termogravimetria, dyfraktometria rentgenowska, oraz mikroskopia SEM i STEM. Zakres metod badawczych jest adekwatny do zakresu pracy a ich opanowanie świadczy o dobrym przygotowaniu Doktorantki do pracy laboratoryjnej. Opanowanie szerokiego warsztatu badawczego i współpraca w ramach dwóch zespołów badawczych, co świadczy o umiejętności pracy pani mgr Patrycji Giesz w interdyscyplinarnym zespole naukowym.

Wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę zostały zilustrowane na 43-ch rysunkach i zebrane w 7-u tabelach. Sposób prezentacji wyników nie budzi zastrzeżeń, za wyjątkiem:

- Braku nazwy osi rzędnych na Rys. 7, str. 70, oraz
- Opisu na str. 74-75, który nie pokrywa się z widmami zamieszczonymi na rysunkach 10a i 10b, które prawdopodobnie zostały zamienione. Mapy punktowe dołączone do Rys. 10 a i b wskazywałyby, że anataz występuje na powierzchni powłoki bez względu na to czy została ona podgrzana czy nie, co nie koreluje z odpowiednimi widmami Ramana.

Inne drobne uwagi do informacji podanych w części eksperymentalnej pracy dotyczą przede wszystkim stosowanej przez Doktorantkę terminologii:

- str. 67, w. 5g - Czy w tym przypadku rozwinięcie powierzchni nie jest tożsame ze wzrostem jej chropowatości?
- str. 68, w. 1g - Co to jest rozwinięta struktura włókna? Chodzi chyba o bardziej rozwiniętą powierzchnię włókna?
- str. 71, w. 1-2d - Termin „penetracja” został niepoprawnie użyty. Chodzi w tym przypadku przede wszystkim o adhezję, i to według mechanizmu chemicznego, a nie tylko mechanicznego.
- str. 93, w. 7-8g - Czy można mówić o stopniu polimeryzacji tkanin?

- str. 103, w. 5g – Grupa C-O-C nie jest grupą karbonylową.

Po lekturze tej części pracy nasunęły mi się trzy podstawowe pytania:

- Czy wzięto pod uwagę wpływ struktury tkanin na uzyskane efekty modyfikacji?
- Na czym polega oryginalność opracowanej przez Doktorantkę metody modyfikacji włókien bawełnianych poprzez depozycję na ich powierzchni powłoki TiO_2 w formie anatazu za pomocą mikrofal, w porównaniu do sposobu opisanego wcześniej przez Liuxue i wsp. 2007?
- Jak pokrycie powierzchni bocznej nanodrutów srebra PVP, będące efektem ich syntezy, wpływa na ich funkcjonalne zachowanie w powłokach? Czy nie należy, przynajmniej częściowo usuwać polimer w kolejnym etapie wytwarzania AgNWs?

Poniżej zamieszczam także kilka uwag szczegółowych, na które chciałbym również uzyskać odpowiedź Doktorantki:

- str. 83-84 - Jaki przebieg miała by jej zdaniem krzywa zawartości AgNWs na powierzchni tkanin w funkcji liczby ich zanurzeń w zawieszynie modyfikującej i czy czasami wzrost zawartości nanodrutów nie wiąże się z ich słabszym związaniem z powierzchnią tkaniny – tworzą mono- czy poliwarstwę? (np. w kontekście zdania na str. 87, w. 1d, czy w obliczu prób prania modyfikowanej tkaniny wiskozowej);
- str. 92, Rys. 27 - Dlaczego przemiana postaci amorficznej TiO_2 w krystaliczną – anataz, jest bardziej widoczna na widmie tkaniny wiskozowej niż bawełnianej pomimo tego, że w przypadku tej drugiej uzyskano lepsze efekty modyfikacji?
- str. 94, w. 8g - Czy Doktorantka zgadza się ze mną, że spadek wytrzymałości mechanicznej tkaniny wiskozowej w wyniku jej obróbki w mikrofalach jest przede wszystkim spowodowany pęknięciami jej włókien (patrz Rys. 25). Pęcznienie pod wpływem wody ilustruje mechanizm a nie skutek;
- str. 95, Rys. 30a - Czym Doktorantka tłumaczy tak silny wzrost wytrzymałości mechanicznej tkaniny bawełnianej w następstwie modyfikacji jej powierzchni AgNWs?
- str. 112, w. 6g - Głębokość penetracji wiązki promieniowania IR można określić korzystając ze wzoru Harricka. Zależy ona od rodzaju kryształu ale i również od długości fali.
- Na czym dokładnie polega reorganizacja powłoki hybrydowej na tkaninie bawełnianej w wyniku poddania jej działaniu mikrofal? Dlaczego następuje utrata kontaktu między AgNWs?

Praca została napisana starannie, a jej Autorka posługuje się zrozumiałym, łatwym w odbiorze językiem. Opinia ta dotyczy zarówno przejrzystości opisu eksperymentów, poprawności wyciąganych wniosków jak również szaty graficznej. Szczegółowa lektura pracy ujawnia niewielką liczbę błędów stylistycznych, literowych, interpunkcyjnych i edytorskich, co w przypadku tego rodzaju opracowań jest zjawiskiem dość trudnym do wyeliminowania.

Nomenklatura stosowana w pracy jest prawidłowa. Pewne nieścisłości dotyczące tego obszaru zostały przeze mnie przedstawione powyżej.

Powyższe uchybienia i uwagi, nie wpływają jednak w mojej opinii na ogólną, bardzo wysoką ocenę pracy. Uważam, że na szczególne uznanie zasługuje zakres przeprowadzonych badań oraz dobór technik i procedur badawczych. Godnymi podkreślenia są odpowiednia interpretacja wyników i rzeczowa dyskusja. Przedstawiona w dysertacji metoda wielofunkcyjnej modyfikacji tkanin celulozowych w połączeniu z szeroką analizą jej wpływu na struktury włókniste, wnosi znaczący wkład w rozwój inżynierii materiałowej, w tym inżynierii powierzchni i nanotechnologii. Praca posiada dodatkowo aspekty aplikacyjne, potwierdzone 2 przyznanymi już patentami i 2 kolejnymi zgłoszeniami patentowymi.

Opracowane rozwiązania mogą znaleźć zastosowanie w filtrach powietrza, tkaninach stanowiących wyposażenie wnętrz, ekranach, kotarach itp. Oryginalne osiągnięcie pracy stanowi także opracowanie metody przemiany postaci amorficznej TiO_2 , otrzymanej techniką zol-żel, w aktywny fotokatalitycznie anataz bezpośrednio na powierzchni tkaniny, w niskiej temperaturze i krótkim czasie, bez uszkodzenia struktury włókien.

Analiza wyników jak i sposobu ich prezentacji wskazuje, że Autorka jest bardzo sprawnym eksperymentatorem, a przedstawiona do oceny praca stanowi przykład ciekawego i, co ważne, kompleksowego podejścia do problemu naukowego. Współpraca pomiędzy Katedrą Technologii i Chemii Materiałów Uniwersytetu Łódzkiego oraz Zakładem Niekonwencjonalnych Techniki i Wyrobów Włókienniczych Instytutu Włókiennictwa przy realizacji badań świadczy o umiejętności pracy w interdyscyplinarnym zespole oraz dojrzałości naukowej Doktorantki. Biorąc pod uwagę powyższe fakty można stwierdzić, że założony przez nią cel pracy został w pełni zrealizowany. Mgr Patrycja Giesz jest współautorką 5 publikacji z listy filadelfijskiej (łącznie IF = 16,28), 2 patentów i 2 zgłoszeń patentowych oraz 2 rozdziałów w monografiach naukowych. Jej aktywność w upowszechnianiu wyników badań, uzyskanych w ramach pracy doktorskiej, obejmuje także 27 doniesień konferencyjnych, z czego 7-o krotnie były to wystąpienia ustne, prezentowane osobiście.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca pt.: „*Wielofunkcyjne materiały włókiennicze modyfikowane nanostrukturami srebra i tlenku tytanu*”, spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez stosowną ustawę (Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku; Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) Wnoszę zatem o dopuszczenie pani mgr Patrycji Giesz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres pracy, uzyskane wyniki oraz ich publikację w pięciu renomowanych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania, stawiam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, reading "D. Białyński". The signature is written in a cursive, flowing style. It is enclosed in a thin black rectangular border.