



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 04.04.2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Honoraty Elżbiety Mąki

z tytułu

„Kompozycje i kompozyty epoksydowe z utwardzaczami utajonymi”

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

(pismo nr WTiCh.42/96/2017 z dn. 31.01.2017 r.)

Rozprawa doktorska mgr inż. Honoraty Elżbiety Mąki została zrealizowana w Zakładzie Technologii Materiałów Polimerowych, Instytutu Polimerów, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT, pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Tadeusza Szychaję – uznanego autorytetu i specjalisty w dziedzinie materiałów polimerowych i obszarów pokrewnych. Promotorem pomocniczym jest dr inż. Ryszard Pilawka.

Nieustający rozwój technologiczny, postęp naukowo-techniczny, jak i wymagania konsumentów prowadzą do intensyfikacji prac nad opracowywaniem nowych, funkcjonalnych materiałów typu *high-tech*. Niewątpliwie największe znaczenie odgrywają materiały wytwarzane z zastosowaniem osnów polimerowych. Mimo, że największy rozwój w tym obszarze odnotowano w latach 90-tych XX w., to obecnie prowadzone są liczne prace w zakresie badań podstawowych, jak i stosowanych nad opracowywaniem kompozytów polimerowych o zdefiniowanych/projektowanych właściwościach i określonych (często bardzo wysublimowanych) funkcjach użytkowych. Według mojej wiedzy, dwa istotne kierunki badań odpowiadają za rozwój w zakresie tych produktów. Są to modyfikacje chemiczne i materiałowe. Oczywiście te dwa nurty przenikając się, umożliwiają wytwarzanie produktów o odpowiednich parametrach strukturalnych, reologicznych czy mechanicznych. Dużym znaczeniem praktycznym, dzięki korzystnym właściwościom mechanicznym i termicznym, odpornością chemiczną oraz unikalnymi właściwościami adhezyjnymi, charakteryzują się żywice epoksydowe. Kluczowym zagadnieniem w formowaniu

kompozytów z wykorzystaniem osnów epoksydowych jest proces sieciowania. Decyduje on o finalnych parametrach wytwarzanych materiałów, jak i kierunkach ich zastosowań. Stąd Pani mgr inż. Honorata Mąka podjęła się tego ambitnego zadania, a główny cel, jaki sobie postawiła dotyczył badań wpływu wybranych cieczy jonowych, w tym molekularnych cieczy jonowych oraz głębokoeutektycznych, w charakterze środków sieciujących żywice epoksydowe. Ponadto wprowadzała do testowanych układów napełniacze węglowe (nanorurki węglowe, grafit i grafen). Warto nadmienić, że znaczenie cieczy jonowych, jako „zielonych” rozpuszczalników nowej generacji jest olbrzymie. W procesach projektowania zaawansowanych materiałów polimerowych cieczy jonowe pełnią rolę modyfikatorów, plastyfikatorów, środków reologicznych czy dyspergujących. Mają też istotny wpływ na mechanizm zachodzących reakcji. Dodatkowo modyfikacje materiałowe, w zakresie wprowadzania napełniaczy węglowych nowej generacji, wpisują się także w nowatorskie trendy badań. Materiały polimerowe wytwarzane z udziałem komponentów epoksydowych oraz napełniaczy (typu nanorurki węglowe, eksfoliowany grafit, a także grafen lub jego pochodne – GO) stanowią nową grupę produktów dedykowanych do wielu zastosowań praktycznych.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, jednoznacznie stwierdzam, że podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest aktualna, oryginalna, a co najważniejsze istotna z punktu widzenia rozwoju nauki i techniki.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 222 stronach maszynopisu, zawiera 75 rysunków i tabel 56, co dowodzi o jej niebywalej obszerności. Pierwszy element pracy to *Wykaz skrótów i symboli stosowanych w pracy*, a kolejne stanowią *Spis treści*, *Wstęp*, *Część literaturowa* oraz *Cel i zakres pracy*. Następnie Doktorantka zawarła *Część doświadczalną*, *Omówienie i dyskusję wyników*, *Wnioski końcowe* oraz *Literaturę*. Całość pracy wieńczą: *Spis rysunków* i *Spis tabel* oraz *Dorobek naukowy*. Struktura pracy jest więc klasyczna i typowa dla prac naukowych, w tym doktorskich. Dziwi nieco brak streszczenia w języku polskim (jest ono wg mojej wiedzy obligatoryjne) oraz angielskim, które wprawdzie nie jest wymagane, ale powszechne. Oczywiście formalne załączenie streszczeń wynika z terminu wszczęcia przewodu doktorskiego i bezpośrednio związanych z tym uregulowań formalnych. Osobiście zrezygnowałby z zamieszczenia spisu rysunków i tabel. Te rozdziały – wg mnie – implikują tylko zbędne gabaryty dysertacji.

W części literaturowej dysertacji pani mgr inż. Honorata Elżbieta Mąka wprowadziła czytelnika do tematyki dysertacji. W pierwszym fragmencie przeglądu literaturowego wskazała znaczenie i kierunki zastosowań żywic epoksydowych. Uważam, że ten fragment mógłby być bardziej spójny i komunikatywny. Z kolei w drugim podrozdziale tej części pracy Doktorantka

opisała, w kompetentny i profesjonalny sposób, zagadnienie związane z sieciowaniem żywic epoksydowych uwzględniając najważniejsze doniesienia literaturowe oraz scharakteryzowała grupy związków, które to są także domeną badań pani mgr inż. Honoraty Mąki. Doktorantka również w ogólnikowej formie zdefiniowała napełniacze węglowe. Ponadto zawarte w tym rozdziale rysunki są bezpośrednio „zaczepnięte” z dostępnych źródeł elektronicznych. Chciałbym podkreślić, że nawet gdy pochodzą one z materiałów opublikowanych (artykuły, monografie) konieczne jest podanie źródła, z którego je zaczepnięto - bezpośrednio przy podpisach rysunków. Z kolei dalsze informacje związane z wykorzystaniem napełniaczy węglowych do modyfikacji żywic epoksydowych są przemyślane i właściwie wyartykułowane. Doktorantka zwróciła także uwagę na rolę cieczy jonowych jako dyspergantów tego typu napełniaczy. Wykazała znaczną ich efektywność w przypadku stosowania nanorurek węglowych czy ekspandowanego grafitu.

Jak już wcześniej anonsowałem ambitny cel pracy był związany bezpośrednio z oceną wpływu cieczy jonowych lub głębokoeutektycznych na efektywność sieciowania ciekłej żywicy epoksydowej Epidian 6 (produkt komercyjny firmy Ciech-Sarżyna S.A.), z uwzględnieniem dodatkowej modyfikacji napełniaczami węglowymi (nanorurki węglowe, grafen, grafit). Bogaty zakres pracy obejmował siedem głównych zadań. Wyróżnić tu można: dobór odpowiednich cieczy jonowych (17 związków) - jako potencjalnych środków sieciujących oraz przeprowadzenie syntezy cieczy głębokoeutektycznych (11 związków); określenie czasu życia kompozycji epoksydowych z udziałem testowanych związków na podstawie testów reologicznych (temp. pokojowa) i z uwzględnieniem ewentualnych cech utajonych stosowanych środków sieciujących; zbadanie wpływu udziału oraz rodzaju ILs na przebieg procesu sieciowania w warunkach dynamicznego wzrostu temperatury (DSC, testy reologiczne, FTIR); charakterystykę trwałości termicznej (TG), ocenę właściwości termomechanicznych (DMTA) oraz odporności na działanie ognia (testy palności); testy mechaniczne, napełnianie kompozycji epoksydowych napełniaczami węglowymi z udziałem ILs z jednoczesną oceną lepkości, efektywności sieciowania, jak i innych właściwości. Zakres wykonanych przez panią mgr inż. Honoratę Elżbietę Mąkę prac eksperymentalnych można uznać za imponujący. Dodatkowo warto wspomnieć, że niektóre badania są nowatorskie i pionierskie. Fakty te klasyfikują tę pracę jako niezwykle istotną dla rozwoju nauki, a w szczególności dyscypliny, jaką Doktorantka reprezentuje.

Po analizie części eksperymentalno-wynikowej pracy nasuwa się pytanie do stopnia czystości otrzymanych cieczy jonowych, jak i głębokoeutektycznych. Powszechnie wiadomo, że czystość tych związków uzależnia wykorzystanie tego typu dodatków w wielu dziedzinach,

ponadto wpływ zanieczyszczeń czy udział wody może mieć istotne znaczenie na mechanizm zachodzących przemian podczas sieciowania żywic epoksydowych. Chciałbym też zwrócić uwagę na pewne zróżnicowanie ILs czy cieczy eutektycznych w końcowym składzie kompozycji. Fakt ten nie pozwala na rzetelne porównanie wszystkich wyników. Oczywiście nieścisłości te są marginalne i jak się domyślam wynikają ze sposobu preparatyki badanych układów. Dodatkowo sposób dyspergowania komponentów tzw. metodą „ręczną” jest dość ryzykowny. Część rezultatów Doktorantka przedstawiła w formie tabelarycznej i graficznej. Według mnie przy tak bogatym spektrum wyników nie jest to ani celowe, ani właściwe. Nasuwa się również pytanie dotyczące wizualizacji efektów sieciowania czy stopnia zdyspergowania (homogeniczności) z wykorzystaniem technik mikroskopowych. Wprawdzie zastosowany wachlarz metod i technik w ocenianej pracy jest bardzo bogaty, ale w mojej subiektywnej ocenie obserwacje mikroskopowe byłyby bardzo ważnym uzupełnieniem otrzymanych, wartościowych rezultatów. Szczególnie istotne wydaje się zastosowanie tych technik dla materiałów napełnianych nanorurkami węglowej czy grafenem.

Pani mgr inż. Honorata Mąka wykazała, że zarówno cieczy jonowe, jak i zsyntezowane z udziałem chlorku choliny i komponentów z różnymi grupami funkcyjnymi głębokoeutektyczne cieczy mogą być efektywnymi czynnikami sieciującymi dianiowe żywice epoksydowe. Dodatki te wpływają znacznie na czas życia kompozycji epoksydowych, w warunkach temperaturowych otoczenia. Odpowiedni ich dobór pozwala na regulowanie czasu składowania kompozycji, co ma wymierne znaczenie praktyczne. Stosowane cieczy jonowe (niektóre z testowanych w pracy) mogą pełnić funkcję utwardzaczy utajonych. Za najbardziej efektywne związki sieciujące uznano cieczy jonowe imidazoliowe oraz fosfoniowe. Doktorantka ponadto określiła wpływ budowy cieczy jonowej (uwzględniając zarówno rodzaj kationu, jaki i anionu) na zdolności do sieciowania. Warty odnotowania jest fakt, że do wysublimowanych zastosowań kompozycje epoksydowe formowane z udziałem cieczy jonowych mają znaczną przewagę nad wytwarzanymi z użyciem głębokoeutektycznych. Z kolei testy układów polimerowych napełnionych materiałami węglowymi pozwoliły na wykazanie, że finalne właściwości tego typu kompozytów zależą od ilości i rodzaju napełniacza, sposobu jego dyspergowania, jaki i rodzaju modyfikacji przed bezpośrednim zastosowaniem. Pani Honorata Mąka wykazała użyteczność cieczy jonowych czy głębokoeutektycznych cieczy jako dyspergantów nanonapełniaczy węglowych. Warto jednak w tym elemencie badan uwzględnić także czynnik kształtu napełniacza, jak i ich udział masowy vs. udział objętościowy. Przy napełniaczach znacznie zróżnicowanych morfologicznie parametr ten ma kolosalne znaczenie. Warto dodać, że kompozyty epoksydowe z udziałem

nanonapełniaczy węglowych charakteryzują się podwyższoną odpornością na działanie ognia, jak i korzystniejszymi cechami elektrycznymi. Doktorantka jednoznacznie to udowodniła. Podsumowując element eksperymentalny pracy, można bez żadnych wątpliwości sklasyfikować go jako bardzo wartościowy. Otrzymane rezultaty są bardzo dobrze zinterpretowane i skonfrontowane z aktualnym stanem wiedzy. Nie zawsze w pracach doktorskich fakt ten ma miejsce. Piśmiennictwo cytowane w pracy obejmuje aż 241 pozycji literaturowych datowanych głównie na ostatnie lata.

Wartym podkreślenia jest fakt, że otrzymane przez Doktorantkę układy mają istotne znaczenie użytkowe obok już wspomnianych wyraźnych i jednoznacznych elementów nowości naukowej.

Oceniając pracę w ujęciu edytorskim stwierdzam, że ogólnie jest ona zredagowana poprawnie językowo i stylistycznie. Niemniej jednak, Doktorantka nie ustrzegła się pewnych błędów czy nieprawidłowości. Ze względu na fakt, że ich ranga jest dość mała, nie artykułuję ich bezpośrednio w przygotowanej opinii.

Proszę aby Doktorantka, podczas publicznej obrony pracy odniosła się tylko do najważniejszych kwestii poruszonych w opinii, gdyż większość uwag, pytań czy komentarzy wynika z obowiązku recenzenta, jakim jest ich wskazanie czy zaznaczenie, a z pewnością nie pomniejszają one bardzo wysokiej wartości merytorycznej ocenianej rozprawy.

Należy wyraźnie podkreślić bardzo wysoką wartość naukową i użytkową zrealizowanej pracy, co jednoznacznie potwierdzają osiągnięcia publikacyjne i wynalazcze Doktorantki. Pani mgr inż. Honorata Elżbieta Mąka jest współautorką 19 oryginalnych publikacji naukowych, z czego 12 jest indeksowanych przez *Thomson Reuters JCR*. Opublikowała rezultaty swoich badań m.in. w takich czasopismach jak: *Polimery*, *Carbohydrate Polymers*, *RSC Advances*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *Journal of Applied Polymer Science*, *e-XPRESS Polymer Letters*, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. W zakresie wynalazczym pani Honorata Mąka jest współtwórczynią 2 patentów, a także 5 zgłoszeń wynalazków (w tym 1 europejskiego) i jednego zgłoszenia *know-how*, co w świetle znaczenia praktycznego uzyskanych rezultatów jest niezmiernie ważne czy nawet kluczowe. Doktorantka jest również współautorką prac opublikowanych w materiałach pokonferencyjnych. Swoje rezultaty przedstawiała w formie licznych komunikatów czy plakatów na konferencjach o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym. Pani mgr inż. Honorata Mąka brała czynny udział w realizacji projektów badawczych i rozwojowych, jak i była beneficjentką dwóch stypendiów.

Trudno nie ocenić aktywności naukowej i wynalazczej Doktorantki jako co najmniej wyróżniającej. W tym miejscu chciałbym wyraźnie podkreślić istotny wkład mgr inż. Honoraty Elżbiety Mąki w rozwój technologii chemicznej i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania oryginalnych badań, jak i forma przedstawienia wyników czy ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o niekwestionowanych i bardzo wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są dowodem Jej wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy realizacji pracy w przemyśle.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Honoraty Elżbiety Mąki „Kompozycje i kompozyty epoksydowe z utwardzaczami utajonymi” oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Wysokiej Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres, poziom i niepodważalne znaczenie wykonanych badań dla rozwoju dyscypliny naukowej, jaką reprezentuje pani mgr inż. Honorata Elżbieta Mąka, które moim zdaniem znacznie przekraczają zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim oraz niekwestionowaną aktywność naukową i wynalazczą Doktorantki, wnoszę o wyróżnienie pracy.

