



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, 29.01.2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Marcina Piotra Przybyłaka
zatytułowanej

***„Modyfikacja tkanin bawełnianych związkami krzemoorganicznymi
w celu nadania nowych właściwości użytkowych”***

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii

Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu

L.dz. MIC/500/16 z dnia 16 grudnia 2016 r.

Rozprawa doktorska pana mgra Marcina Przybyłaka została zrealizowana w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji Uniwersytetu Adama Mickiewicza pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Hieronima Maciejewskiego. Warty podkreślenia jest fakt, że badania były realizowane w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju pt. „Nowe krzemoorganiczne środki do uszlachetniania włókien i tkanin naturalnych” nr 180 480.

W ostatnich latach obserwuje się nieustający postęp technologiczny. Związany z tym rozwój wielu gałęzi przemysłu powoduje wzrost poziomu życia. Z drugiej strony, użytkownicy nowych, często zaawansowanych produktów stawiają przed naukowcami i producentami wyrobów bardzo wysokie wymagania. Są one związane zarówno z trendami proekologicznymi, jak i wymogami funkcjonalności użytkowych. Do tych kryteriów należą m.in. bezpieczeństwo i komfort, określone właściwości mechaniczne, możliwość biodegradacji czy recyklingu.

Jednym z takich materiałów, które przez wiele lat ulegały różnym modyfikacjom są tkaniny bawełniane. Realizowane są liczne prace nad uszlachetnianiem tekstyliów z tej grupy, jednakże w wielu przypadkach prowadzą one do pogorszenia niektórych właściwości

(np. mechanicznych, przepuszczalności gazów, trwałości nakładanych powłok, zmiany w intensywności czy nasyceniu barwy).

Zasadniczym celem pracy pana mgra Marcina Przybylaka była modyfikacja tkanin naturalnych wybranymi silanami, a także najnowszej generacji polisiloksanami czy silseskwioksanami, w celu nadania im określonych właściwości, a w konsekwencji funkcjonalności użytkowej. Tkaniny były modyfikowane w kierunku otrzymania powierzchni hydrofobowych czy superhydrofobowych, bioaktywnych, a także o ograniczonej palności. Głównym zamierzeniem Autora było otrzymanie tkanin o właściwościach wielofunkcyjnych. Ważny aspekt badań stanowił dobór modyfikatorów względem ich kompatybilności z „nośnikiem”, jak i funkcjonalności powierzchniowej (uwzględnienie odpowiednich ugrupowań chemicznych).

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 258 stronach maszynopisu, co dowodzi o jej obszerności. Struktura pracy jest klasyczna. Pierwszy element pracy to *Wprowadzenie*, a kolejny *Część literaturowa*. Dalsze rozdziały stanowią *Cel pracy*, *Część doświadczalna*, *Wyniki badań i ich omówienie*. Koniec pracy obejmują: *Podsumowanie wyników badań i wnioski*, *Streszczenie* i *Abstract* oraz *Spis dorobku naukowego* i *Literatura*.

W Części literaturowej dysertacji pan mgr Marcin Przybylak opisał najważniejsze kwestie dotyczące charakterystyki włókien i tkanin naturalnych uwzględniając genezę ich powstawania (rys historyczny i strukturę chemiczną) oraz klasyfikację. Ciekawy podrozdział poświęcony jest metodom uszlachetniania tkanin i włókien naturalnych. Doktorant uwzględnił w nim metody fizyczne, fizykochemiczne, a także chemiczne (m.in. merceryzację, acetylację, działanie nadtlenkami, benzoilowanie, modyfikację kwasami karboksylowymi i izocyjanami).

Dalszy element przeglądu literaturowego poświęcono zagadnieniom uszlachetniania tkanin, celem uzyskania odpowiednich funkcji użytkowych. Autor rozprawy zwrócił uwagę na sposoby modyfikacji tkanin w kierunku ich hydrofobizacji (fluorofunkcyjne związki, techniki plazmowe) czy generowania powierzchni samoczyszczących (ditiLENek tytanu, tlenek cynku). Szkoda, że Doktorant nie wspomniał w tym miejscu o materiałach barierowych wytwarzanych na bazie tkanin lub włókien syntetycznych i naturalnych z absorberami UV, których znaczenie praktyczne jest również bardzo istotne. Tkaniny i wyroby włókiennicze narażone są na działanie drobnoustrojów (w szczególności istotny jest w tym przypadku wpływ wilgotności powietrza i temperatury). Pan mgr Marcin Przybylak ustosunkowując się do tych zagadnień poruszył przede wszystkim wpływ substancji/związków na aktywność przeciwbakteryjną czy przeciwgrzybiczną. Opisał przykłady z zastosowaniem czwartorzędowych soli amoniowych

(klasyczne i podwójne – z ang. *gemini surfactants*), srebra w postaci jonowej czy zredukowanej, a także wspominał o innych związkach metali, wśród nich o tlenkach nieorganicznych (TiO₂, ZnO, CuO). Kolejny przykład stanowiły N-haloaminy (chlorowane aminy, amidy lub imidy). Istotne znaczenie w zastosowaniach antybakteryjnych przypisuje się także syntetycznej pochodnej chityny czyli chitozanowi. Biopolimer ten jest stosowany nie tylko w klasycznych modyfikacjach tkanin, ale również w aplikacjach medycznych (regeneracja pooperacyjna, etc.). Ostatni związek, który stał się przedmiotem studiów literaturowych pana mgra Marcina Przybyłaka, to triklosan, należący do grupy bisfenoli. Jego działanie jest silnie uzależnione od stężenia, warto jednak tu wspomnieć, że jest substancją bardzo łatwo absorbowaną, i w konsekwencji niebezpieczną dla człowieka.

W kolejnej części pracy Doktorant poruszył zagadnie niepalności tkanin bawełnianych i omówił główne kierunki zapobiegania temu problemowi.

Rozdział „modyfikacja związkami krzemoorganicznymi” jest bezpośrednio skorelowany z tematem dysertacji doktorskiej pana mgra Marcina Przybyłaka. Doktorant scharakteryzował ogólnie silany, polisiloksany oraz silseskwiksany. Wskazał ponadto metody nanoszenia tych komponentów na matryce tkaninowe uwzględniając mechanizmy oddziaływań oraz finalne właściwości użytkowe. Zaproponowany mechanizm oddziaływań tkaniny bawełnianej ze zhydrolizowanym alkoksylanem jest przedstawiony niestety błędnie (schemat 8c i d). Dokonując wartościowej oceny aktualnego stanu wiedzy z tego obszaru pan mgr Marcin Przybylak podkreślił najważniejsze osiągnięcia naukowe i techniczne w zakresie zastosowań ww. związków krzemoorganicznych do modyfikacji tkanin (w czystych formach), jak i ich połączeń z innymi substancjami, celem wytwarzania materiałów hydrofobowych, bioaktywnych i niepalnych. Warty podkreślenia jest fakt, że Doktorant wskazał także wady wytworzonych kompozytów, co zaimplikowało nowe obszary badań, które Autor, ocenianej dysertacji, podjął się rozwiązać.

W ramach prac doświadczalnych pan mgr Marcin Przybylak wykorzystywał tkaniny bawełniane, na które nanosił szereg związków krzemoorganicznych, syntezowanych wg własnych procedur, w celu nadania im trzech głównych cech użytkowych: hydrofobowości, właściwości biobójczych i ograniczenia palności. Doktorant zsyntezował i przebadął trzy grupy związków krzemoorganicznych: silany, polisiloksany i najnowszej generacji silseskwiksany. Wszystkie wyżej wymienione modyfikatory posiadały w swej strukturze reaktywne grupy funkcyjne (alkoksyłowe lub glicydylowe), mające zdolność hydrolizy i wytwarzania wiązań fizycznych i/lub chemicznych (kwalencyjnych) z grupami hydroksylowymi celulozy.

We wstępnych procedurach eksperymentalnych pan mgr Marcin Przybylak, w celu aktywacji powierzchni i eliminacji zabrudzeń poprodukcyjnych z włókien, zastosował kilka technik oczyszczania tkanin. Najefektywniejszą metodą okazało się bielienie. Wykonano także wstępne badania optymalizacyjne, mające na celu wyznaczenie warunków hydrolizy i modyfikacji, dzięki czemu tkaniny uzyskiwały trwałą modyfikację powierzchniową, a jednocześnie nie pogarszały się ich parametry mechaniczne i użytkowe. Podczas prac eksperymentalnych wzięto pod uwagę takie czynniki jak: dobór rozpuszczalników, odpowiednie pH i ilość wody (do zainicjowania hydrolizy), czas i temperatura hydrolizy, a także stężenie modyfikatorów. W dalszej kolejności Doktorant ocenił wpływ czasu impregnacji tekstyliów w kompozycjach modyfikujących oraz warunków utrwalania na efektywność stosowanych procesów.

Do hydrofobizacji tkanin Doktorant wykorzystał cztery trialkoksylany: oktylo- i heksadecylotrietoksylan oraz oktafluoropentyloksipropylo- i tetrafluoropropyloksipropylotrietoksylan. Próbkę modyfikowano w procesie jednoetapowym (tylko impregnacja organofunkcyjnymi silanami) lub dwuetapowym, w którym przed modyfikacją silanami tekstylia traktowano zolem na bazie tetraetoksylanu. Zastosowano dwa różne katalizatory hydrolizy, zarówno w pierwszym, jak i drugim etapie modyfikacji. Procesy impregnacji prowadzono w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (80 °C) przez 15, 30 lub 60 minut. Doktorant wykazał, że najlepsze efekty hydrofobowe osiągnięto stosując dwuetapowy proces modyfikacji, w którym katalizatorem był kwas octowy, a modyfikatorem heksadecylotrietoksylan lub oktafluoropentyloksipropylotrietoksylan. Nie odnotowano natomiast istotnego wpływu temperatury na efektywność modyfikacji, a najkorzystniejszym czasem impregnacji było 30 minut. Z kolei kąty zwilżania najlepszych próbek tkanin wynosiły ponad 130° i po procesie prania obniżały się tylko w niewielkim stopniu. Pan mgr Marcin Przybylak dla potwierdzenia efektywności wiązań modyfikator – tkanina zastosował spektrofotometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera – niestety technika ta pozwala tylko na spekulacyjne oszacowanie współoddziaływań. Dla dokładnego opisu mechanizmu należałoby zastosować chociażby XPS oraz $^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR.

Tekstylia hydrofobizowano także siedmioma difunkcyjnymi polisiloksanami różniącymi się zawartością fluoroalkilowych podstawników i grup podatnych na hydrolizę, a także długością łańcucha polisiloksanowego. Dalsze sposoby modyfikacji były analogiczne do opisanych powyżej. Trzecią grupą związków, którą pan mgr Marcin Przybylak, zastosował do hydrofobizacji tkanin były silseskwioxany o budowie klatkowej. Na podstawie tego etapu badań wykazano, że impregnacja polisiloksanami zawierającymi (oprócz grup

fluoroalkilowych) grupy alkoksylowe dała lepsze rezultaty, w porównaniu do pochodnych z grupami glicydyłowymi. Wykazano, że wszystkie przeprowadzone impregnacje nadały tkaninom wysokie wartości kątów zwilżania, jednakże w wyniku modyfikacji trzema polisiloksanami, zawierającymi grupy alkoksylowe, otrzymano tkaniny superhydrofobowe.

Zbadano ponadto działanie sześciu silseskwioksanów zawierających oprócz podstawników fluoroalkilowych także grupy reaktywne (etylotrialkoksyxililowe lub glicydyloksypropylowe). Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany zawierały różne stosunki stechiometryczne podstawników, co dodatkowo wpływało na zwiększenie funkcjonalności materiałów finalnych. Na podstawie tych badań, wykazano, że zastąpienie w procesie zol-żel tetraetoksyilanu oktaanionem powoduje podwyższenie właściwości hydrofobowych modyfikowanych tkanin. Doktorant udowodnił ponadto, że impregnacja tekstyliów silseskwioksanami, mającymi w swojej strukturze grupy alkoksylowe skutkuje nadaniem tkaninom wyższej hydrofobowości w porównaniu do modyfikacji pochodnymi z grupami glicydyłowymi. Dodatkowo najlepsze właściwości hydrofobowe modyfikowanych tkanin (tkaniny superhydrofobowe) uzyskano stosując silseskwioksan zawierający grupy fluoroalkilowe i trietoksyxililowe w stosunku 4:4, a w szczególności aplikując w pierwszym etapie oktaanion.

W celu nadania tkaninom właściwości biobójczych, jako drugiej istotnej cechy użytkowej, pan mgr Marcin Przybylak poddał je obróbce zolem krzemionkowym, w którym immobilizowano cząstki srebra. Zastosowano dwa warianty zoli krzemionkowych. W pierwszym wariacie cząstki srebra (które otrzymywano poprzez redukcję temperaturową) immobilizowano w zolu na bazie tetraetoksyilanu. Natomiast w drugim, cząstki srebra immobilizowano w zolu otrzymywanym z tetraetoksyilanu lub oktylotrietoksyilanu. Wszystkie otrzymane próbki poddano testom biodeterioracyjnym. Niestety zarówno termiczna metoda redukcji jonów srebra, jak i jego efektywna immobilizacja, w mojej ocenie, może budzić pewne zastrzeżenia. Czy redukcja była efektywna? Dlaczego nie zaproponowano proekologicznych reduktorów, np. glukozy, kwasu asparaginowego czy lignosulfonianów? I czy efektywność przyłączania nanocząstek była na tyle skuteczna, że podczas eksploatacji tkanin (np. pranie), nie dochodzi do ich niekontrolowanego uwalniania? Jeszcze bardziej niebezpiecznym zjawiskiem byłoby uwalnianie nanocząstek Ag bezpośrednio do organizmu człowieka. W ocenianej pracy nie zwrócono uwagi na toksyczne efekty działania nanocząstek srebra.

Innym wariantem do otrzymania bioaktywnych tkanin, jaki zaproponował Doktorant była modyfikacja IV-rzędowymi solami amoniowymi lub triklosanem z wykorzystaniem zolu krzemionkowego. Roztwór IV-rzędowej soli amoniowej nakładano na tkaniny uprzednio

traktowane zolem krzemionkowym na bazie tetraetoksyilanu. Natomiast triklosan immobilizowano w zolu krzemionkowym, a następnie nakładano na tekstylia.

Autor rozprawy wykazał, że tkaniny modyfikowane IV-rzędową solą amoniową cechowały się 2-stopniowym wzrostem grzybów i brakiem spadku siły nawet po wielokrotnym praniu próbek, z kolei tekstylia zabezpieczone zolem krzemionkowym ze immobilizowanym triklosanem charakteryzował 0 stopień wzrostu (przed i po jednokrotnym praniu próbek) Dodatkowo, w obu przypadkach obserwowano zahamowanie wzrostu grzybów w agarze i brak spadku siły zrywającej, jednakże po pięciokrotnym praniu zaobserwowano pogorszenie właściwości biobójczych (4-stopniowy wzrost grzybów) i niewielki spadek siły zrywającej. Również w tym przypadku oczekiwałbym komentarza o toksycznych właściwościach triklosanu, oczywiście przy wyższym jego stężeniu.

Innym kierunkiem zabezpieczania tkanin przed działaniem drobnoustrojów była modyfikacja difunkcyjnymi polisiloksanami mającymi w swej strukturze grupy alkoksylowe i IV-rzędowe sole amoniowe. Zastosowano trzy polisiloksany różniące się długością łańcucha alkilowego w grupie amoniowej (12, 14 lub 16 atomów węgla). Wszystkie próbki tkanin przed modyfikacją roztworami polisiloksanów traktowano zolem krzemionkowym na bazie tetraetoksyilanu. Ten nurt badań, w zakresie otrzymywania bioaktywnych materiałów tekstylnych, uważam za najbardziej proekologiczny. Trzeba jednak zaznaczyć, że tkaniny modyfikowane tym sposobem cechują się nieco gorszymi zdolnościami inhibitującymi wzrost grzybów.

Trzecim kryterium użyteczności tkanin po tzw. obróbce powierzchniowej (modyfikacji) było ograniczenie ich palności. Palność tkanin redukowano w wyniku modyfikacji zolami krzemionkowymi na bazie tetraetoksyilanu z różną jego zawartością. Zbadano wpływ merceryzacji tekstyliów poprzedzającej impregnację zolem krzemionkowym na efekt ogniochronny. Doktorant wykazał, że proces merceryzacji wpłynął zasadniczo na polepszenie efektu ogniochronnego tekstyliów modyfikowanych zolem krzemionkowym. Otrzymane próbki cechowały się dużą redukcją szybkości wydzielania ciepła, obniżeniem temperatury maksymalnej szybkości pirolizy i podwyższeniem indeksu tlenowego. Stwierdził także, że zastosowane zole krzemionkowe zwiększyły stabilność termiczną impregnowanych tkanin.

Alternatywnym kierunkiem zabezpieczania tkanin przed działaniem ognia były ich modyfikacje zolem krzemionkowym na bazie tetraetoksyilanu z dodatkiem nanokrzemionek (o dwóch wymiarach 7 nm i 16 nm). Trzeba tu wspomnieć, że krzemionki pirogeniczne, mimo że charakteryzują się pierwotnymi cząstkami nanometrycznymi to w konsekwencji tworzą tzw. „łańcuchy” agregatowo-aglomeratowe. Wszystkie tekstylia przed impregnacją zolami krzemionkowymi merceryzowano. Pan mgr Marcin Przybylak udowodnił, że dodatek obu

rodzajów nanokrzemionek spowodował obniżenie szybkości wydzielania ciepła, zmniejszenie temperatury maksymalnej szybkości pirolizy oraz podwyższenie wartości indeksu tlenowego. Wykazał także, na podstawie zrealizowanych badań, że największe obniżenie palności dała impregnacja zolem krzemionkowym z nanokrzemionką o większej średnicy cząstek.

Tkaniny modyfikowano także w kierunku obniżenia palności stosując zol na bazie aminopropylotrietyksylanu, do którego wprowadzano uniepalniacze. W roli związków uniepalniających wykorzystano węglan guanidyny, wodorofosforan amonu i melaminę w różnych wariantach. W dalszej kolejności próbki impregnowano kompozycjami fluorowanego silanu lub fluorofunkcyjnego polisiloksanu. W roli środków obniżających palność tekstyliów zastosowano również trzy organofunkcyjne silany, zawierające podstawniki będące pochodnymi estrów fosforowych oraz jeden z pochodną melaminy. Zbadano wpływ merceryzacji tekstyliów poprzedzającej impregnację organofunkcyjnymi silanami na efekt ogniochronny.

W toku tych badań Doktorant jednoznacznie wykazał, że w rezultacie traktowania tekstyliów zolem na bazie aminopropylotrietyksylanu z dodatkiem wodorofosforanu amonu, węglanu guanidyny i melaminy całkowicie uniepalniono tkaniny, uzyskując maksymalne, zgodne z normami, parametry.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że wachlarz metod i technik zastosowanych przez pana mgra Marcina Przybylaka jest imponujący, a zakres wykonanych badań godny najwyższego uznania.

Oceniając pracę w ujęciu edytorskim stwierdzam, że ogólnie jest ona zredagowana poprawnie językowo i stylistycznie. Doktorat nie ustrzegł się jednak licznych błędów czy nieprawidłowości. Może to wynika z dużej obszerności pracy. Ze względu na fakt, że ich ranga jest dość mała, nie artykułuję ich bezpośrednio w przygotowanej opinii. Natomiast pewne kwestie merytoryczne wyspecyfikowano poniżej:

1. Doktorant winien stosować obowiązującą nomenklaturę, zanotowano liczne błędy zwłaszcza w nazewnictwie związków nieorganicznych.
2. Stwierdzenie „nanozol” (str. 58) nie wydaje mi się prawidłowe, gdyż nanometryczny ośrodek zdyspergowany w medium ciekłym lub gazowym możemy nazwać zolem lub koloidem (często są to układy stabilizowane różnego rodzaju dodatkami), a cząstki mikrometryczne „zawieszone” w cieczy to przecież zawiesiny.
3. Cel pracy zamieszczony na stronie 71 jest zbyt rozbudowany. Uważam, że pierwsze dwa akapity mogą być pominięte.

4. Zamieszczone widma FT-IR nie mają należytej jakości edytorskiej, a pewną wątpliwość budzą intensywne pasma pochodzące od ugrupowań Si-O-Si (1050 cm^{-1}), które są obecne podczas charakterystyki tkaniny niemodyfikowanej.
5. Uważam, że badania energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (EDS/EDX) należy przypisać do charakterystyki powierzchniowej. Nie jest to raczej analiza elementarna.
6. Czy można, na podstawie zrealizowanych badań, wysnuć ogólny wniosek nt. korelacji stopnia pokrycia silanami, polisiloksanami oraz sileseskwiksanami, a właściwościami użytkowymi tkanin (stopień hydrofobizacji, bioaktywność, uniepalnienie)?

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

Chciałbym wyraźnie podkreślić bardzo wysoką wartość naukową i utylitarną zrealizowanej pracy, co jednoznacznie potwierdzają osiągnięcia wynalazcze i publikacyjne Doktoranta. Pan mgr Marcin Przybylak jest współautorem 5 oryginalnych publikacji, w tym 4 bezpośrednio związanych z zagadnieniami opisanymi w dysertacji. Wszystkie czasopisma, w jakich zamieścił swoje rezultaty Doktorant, są notowane na liście *Thomson Reuters JCR*. Wśród nich można wyróżnić: *Applied Surface Science*, *Cellulose*, *Polymer Degradation and Stability* oraz *Surface & Coatings Technology* – są to czasopisma o dużym oddziaływaniu. Warty podkreślenia, jest fakt, że pan Marcin Przybylak jest współtwórcą dwóch zgłoszeń patentowych, co w świetle znaczenia praktycznego uzyskanych rezultatów jest niezmiernie ważne czy nawet kluczowe. Doktorant jest również współautorem prac opublikowanych w materiałach pokonferencyjnych. Swoje rezultaty przedstawiał w formie licznych komunikatów czy plakatów, na konferencjach o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym.

W tym miejscu chciałbym podkreślić znaczny wkład Doktoranta w rozwój chemii i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, realizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o niekwestionowanych kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są dowodem wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy realizacji pracy w tzw. przemyśle.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgra Marcina Piotra Przybylaka „Modyfikacja tkanin bawełnianych związkami krzemooorganicznymi w celu nadania

nowych właściwości użytkowych”” 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 Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

