

Poznań, 29.01. 2017 r.

Prof. dr hab. Zenon Foltynowicz, prof. zw. UEP
Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych
Wydział Towaroznawstwa
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Marcina Przybyłaka
pt. „*Modyfikacja tkanin bawełnianych związkami krzemoorganicznymi w celu nadania
nowych właściwości użytkowych*”

przygotowana

na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Recenzowana praca podejmuje niezwykle ważne z punktu widzenia konsumenta zagadnienia dotyczące poszukiwania innowacyjnych metod nadawania nowych cech użytkowych tradycyjnym produktom. Odnosząc się do aktualności podjętego tematu rozprawy, należy zauważyć, że wpisuje się on w najnowsze strategie Unii Europejskiej takie jak *Europa zrównoważona surowcowo, zrównoważone produkty czy gospodarka o obiegu zamkniętym*.

Praca powstała pod opieką naukową Pana Profesora Hieronima Maciejewskiego, uznanego specjalisty w zakresie badań nad związkami krzemoorganicznymi a zwłaszcza ich zastosowaniem w praktyce.

Tytuł przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej Pana mgr. Marcina Przybyłaka „*Modyfikacja tkanin bawełnianych związkami krzemoorganicznymi w celu nadania nowych właściwości użytkowych*” oddaje treść rozprawy, chociaż budzi pewne wątpliwości. Mianowicie, czy modyfikację prowadzono tylko związkami krzemoorganicznymi a także „tkanin” podczas, gdy w rzeczywistości była to jedna tkanina bawełniana?

Praca składa się z 10 rozdziałów (wliczając Wprowadzenie, Streszczenie, Abstract i Spis dorobku naukowego) zawartych na 258 stronach, jest zatem dość obszerna. Praca zredagowana jest w klasycznym układzie, najpierw składająca się z 4 rozdziałów część literaturowa, a po niej część „badawcza”, która stanowi ok. 57% pracy.

Tradycyjnie we Wprowadzeniu Autor uzasadnił wybór tematyki pracy. W Części Literaturowej przedstawił kolejno: charakterystykę i właściwości włókien i tkanin naturalnych, metody uszlachetniania tkanin i włókien naturalnych, kierunki uszlachetniania tkanin w celu nadania im funkcyjności oraz modyfikacje (w domyśle surowców włókienniczych) związkami krzemoorganicznymi. Kolejność rozdziałów jest właściwa. Przedstawiony materiał świadczy o dobrej orientacji Autora w poszczególnych zagadnieniach.

Chciałbym zwrócić uwagę na następujące wątpliwości, które nasunęły mi się podczas lektury:

1. Przedstawiając na Schemacie 1/str.16 podział włókien ze względu na pochodzenie Autor wzorował się na 2 publikacjach w tym jednej sprzed 60 lat. Tymczasem należało posłużyć się polską normą PN-P-01703:1996 zatytułowaną „Tekstyliia - Włókna tekstylne - Symbole” w której podano oficjalny podział włókien według pochodzenia: roślinnego, zwierzęcego, mineralnego i chemicznego z polimerów naturalnych, syntetycznych oraz materiałów organicznych. Pozwoliłoby to nie tylko na uwzględnienie m.in. naturalnych włókien mineralnych, ale również uniknąć sformułowań jak na stronie 17: „W grupie naturalnych wyrobów włókienniczych wytwarzanych przez człowieka znajdują się wszystkie włókna, które nie występują w przyrodzie, a produkowane są w sposób sztuczny [6, 7].”
2. Opisując w p. 1.3. Właściwości włókien roślinnych Autor stwierdza: „Tkaniny naturalne są całkowicie biodegradowalne i nietoksyczne, a metody produkcji i obróbki nie wymagają dużych nakładów energetycznych oraz stosowania chemikaliów niebezpiecznych dla środowiska”. Szkoda, że nie wspomniał o odpowiednim znakowaniu takich wyrobów znakami „bawełna (bio)organiczna”: *Bio Cotton*, *Bio Cotton Certified*, *Organic Cotton*, *Organic Cotton 100% Certified*, którymi znakuje się bawełnę uprawianą bez żadnego wspomaganie, bez nawozów sztucznych i pestycydów oraz bez ingerencji w jej kod genetyczny.
Natomiast wątpliwy jest argument: „Ponadto we wszystkich krajach (poza USA), będących głównymi producentami bawełny, jest tania siła robocza [16].” Takie stwierdzenie jest nie zgodne z zasadą Fair Trade, np. organizacja *Aid by Trade Foundation* certyfikuje znakiem *Cotton Made in Africa* (CMIA) wyroby bawełniane z upraw afrykańskich, których plantatorzy przestrzegają etycznych zasad handlowych i zrównoważonego rolnictwa.
3. Na str. 31 Autor stwierdza: „Jednym z rozwiązań jest zastosowanie melaminy, która dzięki rozgałęzionej strukturze może być podstawiona grupami n-metylowymi mającymi zdolność sieciowania z włóknami,”. Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób „grupy n-metylowe” sieciują z włóknami?
4. Omawiając na str. 37 - 3.2.1. rodzaje związków przeciwdrobnoustrojowych Autor stwierdza: „Poniżej przedstawiono najważniejsze grupy związków, którymi zabezpiecza się tkaniny i włókna przed działaniem drobnoustrojowym.” Czy na pewno o to chodziło?
5. Omawiając we ww. punkcie „jony srebra” jako środek przeciwdrobnoustrojowy, Autor dość pobieżnie potraktował dostępne na rynku preparaty, stosowane dość powszechnie do modyfikacji wyrobów włókienniczych a także dotyczącą tego zagadnienia literaturę polskojęzyczną.
6. Proszę o wyjaśnienie co miał na myśli Autor pisząc: „Do modyfikacji fizycznych zaliczyć można także należy obróbkę laserową syplikich wyrobów metalicznych w roztworze.”

Najwyżej oceniam czwarty rozdział Części Literaturowej zatytułowany „Modyfikacja związkami krzemooorganicznymi”. Wyraźnie widać, że Autor bardzo dobrze orientuje się w tej problematyce.

Przedstawione w Części literaturowej zagadnienia pozwoliły Autorowi sformułować ambitny zasadniczy cel pracy, którym „jest modyfikacja tkanin naturalnych silanami, a także najnowszej generacji polisiloksanami i silseskwioksanami w celu nadania im funkcyjności.”

Rozdział IV. stanowi Część doświadczalna. Autor na 22 stronach (77-99) przedstawił syntezę 25 związków krzemoorganicznych, które następnie wykorzystywał do modyfikacji tkanin naturalnych, chociaż w rzeczywistości była to jedna „surowa tkanina bawełniana”. Jej opis w p.1.6 jest bardzo lakoniczny, podano jedynie gramaturę, brak pełniejszej charakterystyki, np. rodzaj splotu, masy liniowej przędzy czy powierzchniowej tkaniny, itp. parametry, które decydują o cechach użytkowych wyrobu włókienniczego takich jak wodochłonność, wodoszczelność, itp. Do badań powinno się stosować tzw. standardowe tkaniny określone w normie PN EN ISO 105 F02.1994 zatytułowanej „Tekstylika - Charakterystyka standardowej tkaniny towarzyszącej: Tkanina bawełniana i wiskozowa.”

Opis syntez związków krzemoorganicznych nie jest „uporządkowany” pod względem jednorodności opisów:

1. Objętość kolby reakcyjnej nie zawsze jest podawana.
2. Autor dość dowolnie stosuje zapis jednostek objętości: mL, ml, ul.
3. Ilość otrzymanego produktu nie zawsze podawana jest w g i w ml.
4. Początkowo wydajność jest podawana bez zaznaczenia, że „względem wydajności teoretycznej”.

Ponadto Autor nie określił jednoznacznie, czy syntezowane związki są nowe a opisy ich syntez są jego własnym opracowaniem. Np. przy opisie syntezy tzw. oktaanionu (p.2.5) nie ma wzmianki o publikacji źródłowej (Filho N. L. D., de Aquino H. A., Pires G., Caetano L.: J. Braz. Chem. Soc. 2006, 17, 533) w której opisano procedurę jego syntezy. W opisie tym nie podano nazwy chemicznej oktaanionu, jak również jego identyfikacji spektroskopowej.

Rozdział 3 części doświadczalnej zatytułowano „Metodyka badań” co nie odpowiada jego zawartości, gdyż przedstawiono w nim głównie „metodyki modyfikacji tkanin”.

Do tej części mam następujące uwagi:

1. W pkt. 3.2 Metodyka przygotowania zolu krzemionkowego przedstawiono dość lakoniczne opisy preparatów 9-ciu zoli. Specyfika tych opisów polega na tym, że podano stężenia użytych reagentów, natomiast nie podano ich ilości. To samo dotyczy metodyk 3.3 do 3.5. O ile można sądzić, że Autor uznał, iż ilości można każdorazowo dobrać w zależności od zapotrzebowania, to już takiego założenia nie można respektować w przypadku opisów modyfikacji tkanin 3.6 – 3.9. Brak podania podstawowych danych jak ilość preparatu, wielkość kuwet, ilość impregnowanych tkanin, sposób odcisnięcia nadmiaru modyfikatora czyni te opisy mało wiarygodnymi. Autor nie sprecyzował, czy zakładał stopień naniesienia preparatu. Dobierając odpowiednio stopień odżęcia, T (%), oraz stężenie środka w kąpieli napawającej, a (g/dm³), można uzyskać założony stopień naniesienia preparatu, p (% wag. w stosunku do masy wyrobu włókienniczego).
2. Metodykę procesu prania (3.10) skwitowano jednym zdaniem z którego nie wynika jaki to był proces prania! Tymczasem istnieje kilka norm dotyczących tego procesu w przypadku badania „płaskiego wyrobu włókienniczego”, mianowicie: norma PN-EN ISO 5077:2011 zatytułowana „Metody prania i suszenia”, norma PN-EN 6330:2012 zatytułowana „Tekstylika – Metody prania domowego i suszenia stosowane do badania

plaskiego wyrobu włókienniczego.” Można przyjąć za normą PN-EN ISO 6330:2002+A1:2011, że było to symulowane pranie ręczne.

W rozdziale 4 części doświadczalnej „Metody badań analitycznych” zwięźle opisano zastosowane metody, ale nie znalazły się tam opisy następujących badań: NMR, mikrobiologicznych, hydrofobowości, palności, bioterioracji, wytrzymałości (siły zrywającej), LOI. Co prawda są one rozproszone w dalszych rozdziałach, ale czy powinny się znaleźć np. w rozdziale „V. Wyniki badań i ich omówienie”?

W rozdziale V. „Wyniki badań i ich omówienie” Autor bardzo skrupulatnie przedstawia na 102 stronach wyniki badań zmodyfikowanej tkaniny oraz wieloaspektowo je omawia. Modyfikacje tkaniny były prowadzone w celu nadania tkaninie nowych właściwości użytkowych, które Autor nazywa „multifunkcyjnością”. Na podkreślenie zasługuje imponujący zakres przeprowadzonych modyfikacji oraz przeprowadzonych badań! Modyfikacje prowadzono w trzech obszarach, mianowicie w celu uzyskania hydrofobowego charakteru powierzchni tkaniny, nadania właściwości biobójczych oraz obniżenia palności.

Hydrofobizację prowadzono z wykorzystaniem szerokiej gamy organofunkcyjnych silanów (4), polisiloksanów (7) i silseskwioxanów (6), każdorazowo oznaczając stopień nałożenia oraz hydrofobizacji a także charakteryzując powierzchnie włókien metodą FT-IR, SEM, SEM EDS. Tak szeroko zakrojone badania pozwoliły ustalić optymalne warunki procesu hydrofobizacji oraz wyselekcjonować związki dające najlepsze i trwałe efekty hydrofobizujące.

Do tej części mam następujące uwagi:

1. Przedstawiając w Tab. 2, 3, 4 „wielkość nałożenia”, nie sprecyzowano w jakich jest to procentach (wagowych czy innych)?
2. Prezentując wyniki analizy SEM Autor podaje, że badał „morfologie modyfikowanych włókien” (str. 117), „morfologie tkaniny surowej...” (str.133) czy „morfologie modyfikowanych próbek” (149), podczas gdy była to analiza morfologii powierzchni próbek tkaniny.
3. Proszę wyjaśnić w jaki sposób metodą SEM (LFD SE) potwierdzono trwałość powlekanych włókien?
4. W jaki sposób można potwierdzić „zdolność do efektywniejszego wyginania się” łańcucha polisiloksanu przedstawioną na Schemacie 33?

Ważną cechą użytkową tkanin jest ich odporność mikrobiologiczna. W rozdziale 2. przedstawiono „Modyfikacje tkanin w celu nadania im właściwości biobójczych”. Jako substancje modyfikujące stosowano zole krzemionkowe z: „azotanem srebra”, czwartorzędową solą amoniową, triklosanem oraz difunkcyjnymi polisiloksanami w różnych wariantach składu i warunków obróbki. Zmodyfikowane próbki poddano „testom na działanie grzybów” (str.153), następnie oceniono odporność na biodeteriorację poprzez wyznaczenie względnego spadku siły zrywającej oraz metodą SEM określono trwałość modyfikacji na działanie mikrogrzybów oraz procesu prania.”. Ponownie na podkreślenie zasługuje szeroki zakres przeprowadzonych modyfikacji oraz badań potwierdzających ich efektywność! W oparciu o uzyskane wyniki ustalono korzystne warunki procesu modyfikacji antygrzybiczej oraz wyselekcjonowano układy dające najlepsze i trwałe efekty ochronne.

O ile interpretacje wyników badań z wykorzystaniem zoli krzemionkowych z solami amoniowymi i difunkcyjnymi polisiloksanami nie budzą zastrzeżeń, to chciałbym zwrócić

uwagę na kilka budzących zastrzeżenia zagadnień przedstawionych w p. 2.1. „Modyfikacja tkanin zolem krzemionkowym z azotanem srebra”:

1. Przede wszystkim nasuwa się pytanie czym były modyfikowane tkaniny? Jonami srebra, „immobilizowanymi cząstkami srebra”? Przede wszystkim nie ma dowodu, że „azotan srebra” ulega redukcji już w temperaturze 80°C, gdyż AgNO₃ ulega rozkładowi termicznemu dopiero w temp. 300-500 °C. Autor mając do dyspozycji mikroskop skaningowy mógł wykonać metodą SEI analizę wielkości uzyskanych „cząstek srebra” i ich dystrybucji na powierzchni włókien na różnych etapach obróbki. Być może okazałoby się, że mikrogrzyby rozwijają się w miejscach gdzie występowanie „cząstek srebra” jest niewystarczające do uzyskania efektu antygrzybicznego. W opisach metodyk modyfikacji trudno jest doszukać się ilości użytego do modyfikacji zolu i dlatego nie wiadomo czy ilość azotanu srebra była odpowiednia dla uzyskania spodziewanego efektu.
2. Z zapowiedzi na str. 152 można by się spodziewać wyników „wyznaczenia siły zrywającej” dla tych próbek, jednakże nie zostały zebrane w tabeli. Natomiast proszę o wyjaśnienie jak interpretować wyniki z Tab.9 dotyczące „względnego spadku siły zrywającej”, których wartość przyjmuje ujemne bądź dodatnie wartości?
3. Pewne niejasności dotyczą QAS, mianowicie skąd w Tab. 10 podano ilości chloru, jeżeli próbki były modyfikowane zolem z zawartością bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (na Rys. 43 przedstawiającym QAS brak anionu Br)?
4. Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób eksperyment opisany na str. 162 „pozwolił potwierdzić, że w warstwie siloksanowej wytworzonej na powierzchni włókien występują przerwy umożliwiające dostęp wody do wiązań C-O-Si.”?

Istotną cechą użytkową tkanin, stosowanych w obszarach omówionych przez Autora w części literaturowej jest ich obniżona palność. Właśnie temu problemowi poświęcony jest trzeci aspekt modyfikacji tkanin. Podobnie jak poprzednio przeprowadzono szeroko zakrojone badania o czym może świadczyć zarówno ilość zastosowanych modyfikatorów (prekursory krzemionki, zole krzemionkowe z dodatkiem związków uniepalniających, związki krzemooorganiczne z wbudowanym fosforem lub melaminą) jak i zakres badań zmodyfikowanych próbek nie tylko pod kątem niepalności lecz także trwałości naniesień na wielokrotne pranie.

Również w przypadku tych badań na podkreślenie zasługuje wieloaspektowy zakres przeprowadzonych modyfikacji oraz badań potwierdzających ich efektywność! Wyniki tych badań pozwoliły wyselekcjonować kompozycje modyfikujące dające najlepsze i trwałe efekty ochronne.

Autor starał się dogłębnie zinterpretować uzyskane wyniki, jednakże do niektórych mam zastrzeżenia, mianowicie:

1. Omawiane na str. 177 większe „pozostałości” po obróbce termicznej w przypadku próbek modyfikowanych wcale nie muszą nadal być włóknem, a prawdopodobnie jest to krzemionka powstająca w wyniku rozkładu termicznego modyfikatora. Szkoda, że nie wykonano zdjęć SEM próbek przed i po obróbce termicznej.
2. Interpretując przedstawione na Rys. 48 i 52 zależności HRR od czasu stwierdzono, że „Krzywe pochodzące od zabezpieczonych tekstyliów mają łagodniejszy przebieg, ...”, co może jest pewnym skrótem myślowym, ale co oznacza, że „krzywa ma łagodniejszy przebieg”?

3. Proszę o wyjaśnienie co jest miarą „skuteczności wytworzenia wiązań między powierzchnią włókien a modyfikatorami” – str. 193.

Kompleksowo przeprowadzone badania wpływu modyfikacji tkaniny bawełnianej różnymi zestawami modyfikatorów pozwoliły wyłonić kompozycje, które pozwalają uzyskać, jak to stwierdzono w p. 4., multifunkcyjne właściwości modyfikowanych próbek, takie jak hydrofobowe, grzybobójcze i uniepalniające. Uważam to za największe osiągnięcie recenzowanej pracy.

Autor w Rozdz. VI posumował w 14 punktach wyniki badań i sformułował wnioski. Tradycyjnie „Wnioski” stanowią osobny rozdział pracy, który pozwala stwierdzić oceniającym poprawność ich sformułowania. Za wnioski *sensu stricto* można uznać punkt 14. Polemizować można z wnioskiem, że otrzymano szereg tkanin o działaniu biobójczym, gdyż badano jedynie odporność na działanie mikrogrzybów a badań aktywności antybakteryjnej nie wykonano. Dopiero uzyskując pozytywne wyniki z obydwu tych badań można twierdzić o pełnym działaniu biobójczym.

Spis literatury obejmuje 336 pozycji literaturowych, w 90% anglojęzycznych. Szkoda, że Autor nie zapoznał się szerzej z polskimi opracowaniami z zakresu włókiennictwa, co ułatwiłoby Mu poruszanie się w tej problematyce. W spisie literatury brak wykazu kilku norm z których Autor korzystał.

Podsumowanie

Przedstawioną mi do recenzji pracę doktorską oceniałem przyjmując za główną podstawę spełnienie przez nią wymagań stawianych rozprawom doktorskim, biorąc pod uwagę następujące kryteria: tematyka rozprawy, cel, zastosowane metody badawcze, wnoszony element nowości, kompozycję i stronę warsztatową całej rozprawy oraz trafność wnioskowania.

Stwierdzam, że *kryterium związane z trafnością wyboru tematyki rozprawy*, z uwagi na jej aktualność i innowacyjność, zostało spełnione bez żadnych zastrzeżeń a *złożony cel* pracy został osiągnięty.

Odnosząc się do *kompozycji pracy* mogę stwierdzić, że zasadniczo jej konstrukcja jest poprawna. Należało jednak wydzielić *Wnioski* jako osobny rozdział. Sporządzenie wykazu tabel, rysunków i schematów ułatwiłoby poruszanie się w ich znacznej liczbie.

Oceniając *warstwę teoretyczną rozprawy* (str. 15-69) stwierdzam, że stanowi ona bardzo dobrą podstawę do uzasadnienia wyboru tematu, klarownego określenia celu pracy, analizy wyników, prognozowania i wnioskowania. Świadczy również o dobrej znajomości problematyki przez Autora.

Według mojej opinii, stosowane *metody badań* zostały dobrane prawidłowo i pozwoliły Autorowi na realizację przedstawionych w pracy zamierzeń. Pewnym mankamentem pracy jest brak posługiwania się wytycznymi polskich norm przy prowadzeniu większości badań właściwości użytkowych zmodyfikowanych tkanin.

Biorąc pod uwagę tzw. *stronę warsztatową* stwierdzam, że wyniki przeprowadzonych w pracy badań i ich analiza stwarzają dobry punkt wyjścia dla przyszłych aplikacji. Autor wykazał się dużą umiejętnością i profesjonalizmem w wykorzystaniu tych wyników do stworzenia elementów modelu prognostycznego „multifunkcyjnej tkaniny bawełnianej”.

Podsumowując eksperymentalną część dysertacji chciałabym podkreślić ogrom pracy włożonej przez mgr. Przybylaka w jej realizację i wykazanie się przez Niego kompetencjami badawczymi.

Bardzo ważnym, dobrze zredagowanym, fragmentem pracy jest jej *Podsumowanie* (str.209-218), w którym Doktorant charakteryzuje przeprowadzone modyfikacje i uzyskane w trzech obszarach badań wyniki. Jak wspomniałem **Wnioski** powinny być osobno sformułowane.

Edycja – Autor nie ustrzegł się problemów, m.in. takich uchybień jak zamieszczenie „metodyk modyfikacji tkanin” w rozdziale „Metodyka badań”. Praca jest napisana poprawnym językiem, czyta się ją dobrze, chociaż przecinki w wielu miejscach stawiane są metodą „na chybił trafił”.

Konkluzja

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że temat rozprawy dał Doktorantowi szansę wykazania się, że jest nie tylko wszechstronnie przygotowany do pracy naukowo-badawczej lecz także potrafi samodzielnie zrealizować segment analityczny, wraz z edycją dysertacji. Doktorant wykazał się znajomością najnowszej literatury przedmiotu, umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów naukowych, a także wiedzą metodyczną i umiejętnością interpretacji wyników. Założony cel pracy został osiągnięty.

Niezależnie od pewnych zastrzeżeń i wątpliwości powstałych w trakcie studiowania rozprawy, mogę wyraźnie stwierdzić, że według wszystkich powyżej analizowanych kryteriów moja ocena pracy doktorskiej Pana mgr. Marcina Przybylaka jest pozytywna.

Stwierdzam zatem, że przedłożona mi do recenzji rozprawa Pana mgr. Marcina Przybylaka spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.).

Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Leon Foltynowski