



Prof. dr hab. Beata Podkościelna
Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych
Katedra Chemii Polimerów
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin
tel: +48 81 524 22 51 w. 137

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Martiny Wieczorek

pt.

*„Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie
wybranych wielkotonazowych polimerów termoplastycznych”*

Podstawa: uchwała Senatu Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich z posiedzenia w dniu 22 stycznia 2025 r. oraz pismo dra hab. Przemysława Kosobuckiego, prof. PBŚ – Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne PBŚ.

Podstawa prawna: art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t. j. Dz. U. z 2024 poz. 1571).

Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Martiny Wieczorek wykonana została w Zakładzie Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich pod opieką naukową prof. PBŚ dr hab. inż. Jolanty Tomaszewskiej. Recenzowana praca dotyczy badań nad wpływem modyfikowanego haloizytu na strukturę i właściwości kompozytów opartych na dwóch popularnych polimerach poli(chlorku winylu) (PVA) i polietylenie o wysokiej gęstości (HDPE). Autorka prawidłowo postawiła hipotezę badawczą:

„Struktura oraz właściwości mechaniczne i termiczne kompozytów poli(chlorku winylu) i polietylenu wysokiej gęstości z haloizytem są w sposób istotny zależne od metody modyfikacji napelnacza, jego zawartości w osnowie polimerowej oraz obecności napelniaczy pochodzenia roślinnego”

a w jej potwierdzeniu miały pomóc jej cele naukowe których możemy wymienić kilka:



1. ocena wpływu mikrometrycznych cząstek haloizytu i ich modyfikacji termicznej na strukturę oraz właściwości kompozytów poli(chloru winylu)
2. analiza wpływu hybrydowych wypełniaczy z niemodyfikowanymi nanorurkami haloizytowymi na strukturę i właściwości kompozytów poli(chloru winylu)
3. badanie wpływu chemicznie modyfikowanych nanorurek haloizytowych na strukturę kompozytów na bazie polietylenu o wysokiej gęstości
4. ocena wpływu kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę i właściwości kompozytów z nieplastifikowanego PVC i mączki drzewnej oraz
5. analiza zastosowania mieszanin PVC–HDPE do kompozytów z mączką drzewną i kalcynowanymi nanorurkami haloizytowymi jako wypełniaczami.

Tematyka rozprawy doktorskiej przedstawiona przez mgr inż. **Martinę Wieczorek** jest aktualna z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia. Zastosowanie naturalnych minerałów w charakterze dodatków/modyfikatorów do powszechnie stosowanych wielkotonażowych polimerów ma wiele pożądanych zalet. Takie dodatki stosowane są z powodzeniem, wpływając pozytywnie na właściwości fizyko-chemiczne otrzymywanych tworzyw sztucznych. Do niewątpliwych zalet możemy zaliczyć m.in. zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, stabilności termicznej, zmniejszenie palności czy obniżenie ceny. Haloizyt doskonale wpisuje się w te zastosowania. Ten naturalny nanomateriał o unikalnej strukturze rurkowej, może poprawiać właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze kompozytów polimerowych. Badania nad modyfikowanym haloizytem w polimerach mogą prowadzić do innowacyjnych rozwiązań w materiałoznawstwie. Hybrydowe kompozyty z wypełniaczami mineralnymi zmniejszają zużycie surowców ropopochodnych i wpływają na recykling polimerów. Zastosowanie haloizytu jako dodatku może także zastąpić droższe lub mniej ekologiczne wypełniacze. W połączeniu naturalnymi polimerami ligno-celulozowymi zaproponowane układy stają się jeszcze bardziej nowatorskie oraz wpisują się w zagadnienia zielonej chemii.

Poszukiwania nowych dodatków w formie wypełniaczy czy modyfikatorów właściwości fizyko-chemicznych, mieszczą się w aktualnym nurcie badań naukowych i mają aspekt aplikacyjny co w pełni uzasadnia celowość badań zaproponowanych przez Doktorantkę.



Ocena układu rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Martinę Wieczorek została napisana w języku polskim i przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru pięciu artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z bazy JCR. Praca składa się z 13 części, przy czym ostatni 13 rozdział zatytułowany „Załączniki” zawiera kopie prac, na których oparta jest dysertacja, oświadczenie autora rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstałe artykuły. Praca liczy 194 strony, z czego zdecydowana większość to kopie załączonych manuskryptów wraz z oświadczeniami współautorów (110 stron). Jako pierwszy w pracy umieszczony jest *Wykaz Skrótów i Oznaczeń*. Rozdział 2 to *Wstęp*, w którym Autorka opisuje haloizyd, jest strukturę, właściwości i zastosowanie. Następnie przedstawione są sposoby modyfikacji haloizytu oraz wyjaśnienie dlaczego należy go modyfikować. Kolejny podrozdział opisuje syntezę i właściwości polimerów termoplastycznych stosowanych przez Doktorantkę w badaniach, czyli PVC i HDPE oraz bardzo szczegółowo opisane są wspomniane polimery w badaniach z haloizytem. Opis zawiera gruntowny przegląd literaturowy dotyczący tematu oraz zestawienie tabelaryczne zawierające *Metody modyfikacji i przetwórstwa oraz właściwości kompozytów PVC/HNT* oraz kompozytów HDPE/HNT opatrzone odpowiednimi odnośnikami literaturowymi. Rozdział 3 zawiera *Hipotezę badawczą oraz Cele naukowe pracy*. Rozdział 4 prezentuje *artykuły naukowe stanowiące cykl publikacji rozprawy w formie tabeli* zawierającej wszystkie dane z podaniem *Impact Factor* oraz liczbą punktów według MNiSW. Rozdział 5 przedstawia uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy. Bardzo podoba mi się ten fragment pracy, bo pokazuje, że Autorka jest świadoma tego co robiła i potrafi połączyć badania w pewien cykl, który nie jest przypadkowy. Rozdział 6 to *Metodyka Badawcza* w której Autorka zawiera „taką skróconą wersję części doświadczalnej”, jest to bardzo dobre rozwiązanie (niestety rzadko spotykane w pracach) ponieważ pozwala przybliżyć czytelnikowi najważniejsze elementy syntezy. Rozdział 7 zawiera opis badań zawartych w artykułach składających się na rozprawę doktorską. I tutaj znowu muszę wyróżnić Doktorantkę, ponieważ ten fragment pracy nie jest tylko krótkim streszczeniem badań, które są zawarte w każdej z prac, ale analizuje badania przekrojowo według właściwości, dodatkowo odnosząc je do danych literaturowych. Rozdział 8 to *Podsumowanie i Wnioski*. Tutaj również muszę pochwalić Doktorantkę, która na 5 stronach konsekwentnie opisała najważniejsze wyniki swoich badań. Zamieszczone jest również



tabelaryczne zestawienie zawierające *Tendencje zmian wybranych właściwości kompozytów PVC związanych ze stosowanymi napelniającymi*. Doskonale ułatwia to odnalezienie poszukiwanego kompozytu biorąc pod uwagę konkretną cechę. Rozdział 9 to cytowana *Literatura* licząca 150 pozycji. Praca zawiera jeszcze streszczenie w j. polskim i angielskim (Rozdział 11 i 12) oraz dorobek naukowy Doktorantki.

Układ pracy bardzo mi się podoba i nie mam do tej części pracy żadnych uwag. Dodatkowo rozprawa wydana jest w formie książki, jest to, jak rozumiem styl w jakim drukowane są prace doktorskie na Politechnice Bydgoskiej moim zdaniem godny naśladowania.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Martiny Wieczorek została przedłożona jako opracowanie zawierające 5 opublikowanych artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR. Artykuły ukazały się w latach 2022-2024 w następujących czasopismach: Chemical and Process Engineering (IF=0,6 MNiSW=100); Materials (IF=3,4 MNiSW=140) (dwie publikacje); Wood Material Science and Engineering, (IF=2,2 MNiSW=100) (dwie publikacje). Sumaryczny IF prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wynosi: 11,5. Łączna liczba punktów MNiSW prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wynosi: 580. Jest to dobry wynik, zwłaszcza pod względem punktów MNiSW i zdecydowanie spełnia przyjęte standardy.

W trzech artykułach autorem korespondencyjnym jest Pani promotor prof. PBŚ dr hab. inż. Jolanta Tomaszewska, w dwóch pracach jest Pani Wieczorek. Wszystkie prace są pracami wieloautorskimi mają od 2 do 6 autorów. Analizując udział Doktorantki w tworzeniu prac to deklaruje ona, że brała udział w każdym etapie tworzenia pracy od koncepcji (wspólnie z p. Promotor) poprzez modyfikacje, badanie właściwości, interpretacje wyników po współredagowanie manuskryptów. W czterech na pięć manuskryptach pani Wieczorek jest pierwszym autorem co świadczy o jej wiodącej roli w badaniach. Analiza załączonych oświadczeń jasno wskazuje, iż to Pani Wieczorek jest głównym twórcą części eksperymentalnej oraz współtwórcą koncepcji badań oraz posiadała odpowiednią wiedzę i doświadczenie do modyfikacji, badań fizykochemicznych oraz ich interpretacji. Prezentowane prace są tematycznie spójne ze sobą i zawierają problematykę opisaną w przedłożonej do recenzji dysertacji.



W publikacji nr. 1 (Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Tomasz Bajda, Jacek Długosz, Effect of Calcinated Halloysite on Structure and Properties of Rigid Poly(Vinyl Chloride) Composites, *Chemical and Process Engineering* 43, 3, (2022), 383-404) badano wpływu kalcynowanego haloizytu (KHA) na strukturę i właściwości kompozytów z poli(chlorku winylu) (PVC). Haloizyt jest wypełniaczem stosowanym w kompozytach polimerowych. Dzięki swoim korzystnym właściwościom, takim jak duża powierzchnia właściwa, łatwa dostępność oraz znacznie niższa cena w porównaniu do nanorurek węglowych, nanorurki haloizytowe stanowią interesującą alternatywę dla powszechnie stosowanych napełniaczy polimerowych. Jednak ze względu na hydrofilową powierzchnię nanorurek haloizytowych ich oddziaływanie z niepolarnymi polimerami jest ograniczone. Dlatego, też w celu poprawy kompatybilności obu materiałów, konieczna jest modyfikacja HNT przed ich wprowadzeniem do osnowy polimerowej. W pracy przedstawiono skuteczność procesu kalcynacji przy użyciu różnych metod m.in. dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), mikroskopii skaningowej (SEM). Obecność haloizytu powodowała wzrost modułu Younga oraz wytrzymałości na rozciąganie, szczególnie gdy stosowano KHA. Dodatek 1% mas. KHA zwiększył udarność materiału, co przypisano wzmocnieniu polimeru. Badania wykazały, że KHA może efektywnie poprawiać właściwości mechaniczne i termiczne PVC, czyniąc go atrakcyjnym materiałem dla przemysłu.

W publikacji nr. 2 (Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, Izabela Kłapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Kłapiszewski, Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite Lignin Hybrid Materials, *Materials* 15, 22, (2022), 8102) przedstawiono charakterystykę i właściwości kompozytów poli(chlorku winylu) (PVC) z dodatkiem funkcjonalnych materiałów haloizytowo-ligninowych. Wykazano, że uzyskane hybrydy charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną oraz jednorodnością strukturalną. Dodatek do PVC hybrydowych wypełniaczy umożliwia uzyskanie materiałów o bardziej jednorodnej strukturze. Wprowadzenie haloizytowo-ligninowych hybryd zwiększyło stabilność termiczną PVC nawet o 40°C. Dodatkowo wypełniacze wpływają także na właściwości mechaniczne kompozytów – zwłaszcza zwiększenie modułu Younga. Wykazano, że lignina poprawia kompatybilność hybrydy z matrycą PVC, redukując negatywny wpływ haloizytu na stabilność termiczną. Ostatecznie potwierdzono, że



hybrydowe materiały haloizytowo-ligninowe mogą stanowić skuteczne, ekologiczne wypełniacze do kompozytów PVC. Wyniki sugerują ich potencjalne zastosowanie w przemyśle jako alternatywa dla konwencjonalnych wypełniaczy. Dlaczego dodatek haloizytu do PVC nieznacznie obniża odporność termiczną kompozytów? (na przykładzie badań termograficznych)

W publikacji nr. 3 (Martina Wieczorek, Tetiana Tatarchuk, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene Based Composite, Materials 17, 13, (2024), 3260) opisano chemiczną modyfikację powierzchni nanorurek haloizytowych (HNT) poprzez alkalizację wodorotlenkiem sodu i szczepienie silanami (bis(trimetylosililo)aminą). Skuteczność modyfikacji potwierdzono przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii w podczerwieni, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz metody adsorpcji azotu. Analiza XRD i FTIR potwierdziła tworzenie wiązań grup trimetylosililowych na powierzchni HNT, co zmieniło charakter powierzchni z hydrofilowej na hydrofobową. Kompozyty na bazie polietylenu wysokiej gęstości z haloizytem, alkalizowanym haloizytem i haloizytem modyfikowanym HMDS przetwarzano w stanie stopionym w komorze mieszalnika Brabendera. Przeprowadzone badania stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie modyfikacji nanorurek haloizytowych poprzez silanizację oraz zastosowania tego minerału jako napelniacza do HDPE.

W publikacji nr. 4 (Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Poly(Vinyl Chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-16) zbadano hybrydowe kompozyty poli(chlorku winylu) (PVC) otrzymane poprzez dodanie kalcynowanego haloizytu oraz mączki drzewnej do matrycy PVC, wykorzystując metodę mieszania w stanie stopionym. Przeprowadzono szczegółową analizę ich właściwości mechanicznych, obejmującą DMTA, wytrzymałość na rozciąganie, odkształcenie przy zerwaniu, moduł Younga, twardość oraz udarność. Oceniono również właściwości termiczne. Badania plastografometryczne wykazały, że jednoczesne zastosowanie dwóch napelniaczy o różnym pochodzeniu wydłuża czas żelowania. Obecność mączki drzewnej w kompozytach PVC/haloizyt poprawia ich jednorodność, ograniczając tworzenie się aglomeratów haloizytu, co skutkuje aż o 116% lepszą stabilnością termiczną w porównaniu do czystego PVC. Synergiczne działanie zastosowanych napelniaczy pozytywnie wpływa również na właściwości mechaniczne.



Publikacja nr. 5 (Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Izabela Klapiszewska, Influence of Halloysite Nanotubes on Processing, Structural and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride)/High density Polyethylene Composites with Wood Flour, Wood Material Science and Engineering, (2024), 1-8) opisuje wpływ nanorurek haloizytowych (HNT) na przetwórstwo, właściwości strukturalne i termiczne poli(chloru winylu) (PVC), polietylenu o dużej gęstości (HDPE) i kompozytów PVC-HDPE zawierających 30% wag. mączki drzewnej (WF) i 5% wag. haloizytu. Kompozyty PVC-HDPE z mączką drzewną charakteryzują się wyższą stabilnością termiczną w temperaturze przetwarzania. Wprowadzenie 5% mas. HNT do mieszanki PVC-HDPE 90:10 30% mas. WF spowodowało wzrost temperatury utraty masy o 16°C. Jednoczesne zastosowanie mączki drzewnej i haloizytu jako wypełniaczy w mieszankach PVC-HDPE może być ekologicznym rozwiązaniem dla materiałów kompozytowych.

Podsumowując przedstawione badania można wymienić:

1. Zastosowanie kalcynowanych nanorurek haloizytowych do PVC poprawia jego właściwości mechaniczne i termiczne, zwiększając moduł sprężystości oraz odporność termiczną.
2. Hybrydowe napełniacze haloizyt-lignina wpływają na przetwórstwo PVC, obniżając moment obrotowy oraz poprawiając stabilność termiczną kompozytów.
3. Obecność mączki drzewnej sprzyja lepszemu rozproszeniu haloizytu w matrycy PVC, co korzystnie wpływa na wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną.
4. Modyfikacja haloizytu metodą silanizacji zwiększa jego kompatybilność z HDPE, poprawiając dyspersję napełniacza i zwiększa uporządkowaniu fazy krystalicznej HDPE.
5. Opracowane rozwiązania mają potencjał do zastosowania w budownictwie i przemyśle opakowaniowym, a ich ekologiczny charakter wspiera zrównoważony rozwój i recykling materiałów polimerowych.

Pytania do pracy:

1. Prezentowane badania mają charakter aplikacyjny, jednak w pracy nie znalazłam informacji o ewentualnych zgłoszeniach patentowych. Czy zostały one złożone? Jeśli nie, co było tego przyczyną?



2. Czy planowana jest komercjalizacja uzyskanych wyników badań? Jeśli tak, to w jakim zakresie i jakie mogą być potencjalne zastosowania opracowanych materiałów?
3. Czy podczas pracy z haloizytem zaobserwowano różnice w jego składzie lub wyglądzie w zależności od dostarczonej partii minerału? Jeśli tak, to czy miało to wpływ na właściwości otrzymanych kompozytów?

Wniosek końcowy:

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez Panią **mgr inż. Martinę Wieczorek** praca pt.

„Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie wybranych wielkotonazowych polimerów termoplastycznych”

spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w Ustawie art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t. j. Dz. U. z 2024 poz. 1571) dlatego też kieruję do *Senatu Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich* wniosek o dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Ponadto, mając na uwadze duży zakres wykonanej pracy eksperymentalnej, znaczny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników, wysoki poziom merytoryczny prezentowanych badań opublikowanych w czasopismach z listy JCR o łącznym IF= 11,5 (punkty MNiSW=580) wnioskuję do *Senatu Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich* o wyróżnienie ocenianej dysertacji.

Lublin, 10.03.2025

Beata Podkościelna

