



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Dr hab. inż. Anna Marzec, profesor uczelni

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Martiny Wieczorek

z tytułu

**„WPLYW MODYFIKOWANEGO HALOIZYTU NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI
KOMPOZYTÓW**

NA OSNOWIE WYBRANYCH WIELKOTONAŻOWYCH POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH”

*Recenzję sporządzono na podstawie uchwały 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).*

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Martiny Wieczorek została zrealizowana w Zakładzie Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Pracę wykonano pod kierunkiem prof. PBŚ dr hab. inż. Jolanty Tomaszewskiej.

Przy ocenie merytorycznej pracy doktorskiej uwzględniono wiele kryteriów. Kluczowe znaczenie miała oryginalność i innowacyjność badań, adekwatność wyboru problematyki, właściwie dobrana metodologia oraz zastosowane metody i techniki badawcze. Istotna była również poprawność interpretacji uzyskanych wyników oraz ich analiza w kontekście aktualnego stanu wiedzy.

Ważny element oceny stanowiła ponadto poprawność zrealizowanego celu badań, jak również użyteczny charakter pracy. Dodatkowym aspektem oceny, były również osiągnięcia naukowe Pani mgr inż. Martiny Wieczorek.

Tematyka zaprezentowana w rozprawie doktorskiej mgr inż. Martiny Wieczorek jest istotna zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia. Zastosowanie naturalnych minerałów jako dodatków lub modyfikatorów do polimerów jest korzystne nie tylko z ekonomicznego punktu, ale także może pozytywnie wpływać na właściwości fizykochemiczne i użytkowe finalnych produktów. Napełniacze, z powodzeniem stosowane w przemyśle tworzyw sztucznych,

przyczyniają się do poprawy m.in. ich właściwości przetwórczych, zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, poprawy stabilności termicznej, barierowości, czy ognioodporności.

Aktualne trendy w projektowaniu nowych kompozytów polimerowych zakładają stosowanie przyjaznych dla człowieka i środowiska dodatków, a także zastępowaniu szkodliwych surowców ich bardziej ekologicznymi odpowiednikami. Haloizyt, jako naturalny nanomateriał o unikalnej strukturze rurkowej, idealnie pasuje do takich zastosowań. Ze względu na szereg korzystnych właściwości m.in. dużą powierzchnię właściwą, łatwą dostępność i znacznie niższą cenę w porównaniu do nanorurek węglowych, nanorurki haloizytowe stanowią również ciekawą alternatywę dla innych powszechnie stosowanych napełniaczy tworzyw polimerowych. Niepolarnie polimery słabo oddziałują z hydrofilową powierzchnią napełniaczy, stąd w celu poprawy kompatybilności obu materiałów pojawia się konieczność ich modyfikacji przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej. Nowe metody modyfikacji ekologicznych napełniaczy przyczyniają się do zwiększenia ich efektywności działania w matrycy, a także rozszerzenia obszaru aplikacyjnego w różnych układach polimerowych.

Badania nad zastosowaniem naturalnych napełniaczy oraz ich modyfikacja wpisują się w aktualne trendy projektowania ekologicznych materiałów, co w pełni uzasadnia wybór tematu pracy doktorskiej przez Doktorantkę.

Pełen tytuł osiągnięcia naukowego zdefiniowanego przez Doktorantkę brzmi:

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

Został on sformułowany poprawnie i w pełni odnosi się do prezentowanych w rozprawie wyników badań i całego zawartego w niej materiału naukowego.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 194 stronach maszynopisu w języku polskim. Praca składa się z 13 rozdziałów oraz zawiera 22 rysunki i 11 tabel.

Rozprawę doktorską otwiera jednostronicowe *Wykaz Skróatów i Oznaczeń*. Kolejno Autorka zamieściła *Wstęp*, w którym opisuje strukturę, właściwości i zastosowanie haloizytu. Następnie opisany został cel i metody modyfikacji nanorurek haloizytowych. W dalszej części podrozdziałów opisano syntezy i właściwości polimerów termoplastycznych, w szczególności zastosowane przez Doktorantkę w badaniach, tj. PVC i HDPE. Tutaj szczegółowo zebrano w tabelach *Metody modyfikacji i przetwórstwa oraz właściwości kompozytów PVC/HNT* oraz *kompozytów HDPE/HNT*. Warto zwrócić uwagę na graficzne przedstawienie liczby publikacji dotyczących tego tematu w bazie Scopus, co świadczy o staranności Doktorantki w opracowaniu przeglądu literaturowego.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury *Autorka* prawidłowo sformułowała w rozdziale 3 *Hipotezę i Cele badawcze* niniejszej rozprawy doktorskiej. Rozdział 4 opisuje zestawienie *Artykułów naukowych stanowiących cykl publikacji rozprawy*. W rozdziale 5 Doktorantka przedstawiła bardzo dobrze i przejrzysto *Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy*.

Rozdział 6 skrótowo i przejrzysto opisuje *Metodykę Badawczą*. Rozdział 7 przedstawia badania zawarte w artykułach składających się na rozprawę doktorską. Tutaj mamy bardzo ciekawie i przejrzysto przeanalizowane badania nowych kompozytów pod względem właściwości przetwórczych, strukturalnych, mechanicznych i termicznych.

W rozdziale 8 *Podsumowanie i Wnioski Autorka* przedstawiła najważniejsze wyniki swoich przeprowadzonych badań, które pozwoliły na zrealizowanie wszystkich wcześniej założonych celów badawczych i sformułowanie wniosków. Rozdział 9 to cytowana *Literatura* licząca 150 pozycji. Rozdział 10 i 11 zawiera streszczenie w j. polskim i angielskim, a rozdział 12 przedstawia dorobek naukowy Doktorantki.

Rozdział 13 zawiera kopie artykułów naukowych, na których oparta jest dysertacja, oświadczenie autora rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstałe artykuły.

Prezentowane przez Panią mgr inż. Martinę Wieczorek elementy pracy są poprawnie ułożone i oznaczone. Chciałabym w tym miejscu wyraźnie podkreślić, że recenzowana dysertacja jest bardzo estetycznie zredagowana, a każdy element szczegółowo dopracowany. Autorka w ramach przeglądu literaturowego, dokonała wnikliwej i rzetelnej analizy dostępnej literatury naukowej, powołując się na aktualne pozycje bibliograficzne, opublikowane w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Ta część pracy stanowi bardzo dobrze przygotowany materiał będący wprowadzeniem do części badawczej i należy ją uznać za poprawnie skonstruowaną i rzetelnie opracowaną.

W ramach rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Martina Wieczorek wysunęła 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 napełniacza, jego zawartości w osnowie polimerowej oraz obecności napełniaczy pochodzenia roślinnego”*.

Dokonana analiza literaturowa była główną podstawą do zdefiniowania następujących celów naukowych pracy:

1. Ocena wpływu cząstek haloizytu o wymiarze mikrometrycznym z uwzględnieniem ich modyfikacji termicznej na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie PVC.
2. Analiza wpływu napełniaczy hybrydowych zawierających niemodyfikowane nanorurki haloizytowe na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie PVC.
3. Ocena efektywności modyfikacji chemicznej nanorurek haloizytowych jako napełniacza wpływającego na strukturę kompozytów na osnowie HDPE.
4. Ocena wpływu kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę oraz właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów na osnowie nieplastifikowanego PVC z mączką drzewną.
5. Analiza możliwości zastosowania mieszanin PVC–HDPE do wytwarzania kompozytów z mączki drzewnej i kalcynowanych nanorurek haloizytowych jako napełniaczy.

Analizując szczegółowo pracę można wnioskować, że jej Autorka przeprowadziła modyfikację haloizytu w celu uzyskania jego jednorodnej dyspersji w osnowie polimerowej oraz poprawy adhezji na granicy faz polimer-napełniacz, co przyczyniło się do uzyskania korzystnych właściwości otrzymanych kompozytów. Pani mgr inż. Martina Wieczorek zaproponowała także alternatywne rozwiązanie polegające na jednoczesnym zastosowaniu napełniacza roślinnego lub hybrydowego, łączącego haloizyt z ligniną, w celu dalszej poprawy dyspersji napełniacza w polimerze.

Publikacja P1 (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)) przedstawia badania przeprowadzone przez Doktorantkę nad zastosowaniem haloizytu (HA) z kopalni Dunino jako napełniacza w kompozytach PVC. Kalcynacja haloizytu (KHA) poprawiła jego hydrofobowość, co sprzyjało lepszemu oddziaływaniu z osnową polimerową. Analiza SEM wykazała obecność struktur lamelarnych i płytkowych z nielicznymi nanorurkami. Kompozyty PVC z dodatkiem do 10% wag. napełniacza przygotowano metodą mieszania w stanie stopionym. Badania plastografometryczne potwierdziły skrócenie czasu uplastyczniania oraz wzrost momentu obrotowego, szczególnie przy KHA. Wprowadzenie napełniacza zwiększyło sztywność, twardość i temperatury termiczne kompozytu. Charakter pękania zmieniał się od kruchego (HA) do plastycznego (KHA), a dodatek 1% wag. KHA poprawił udarność i stabilność termiczną. Doktorantka zaobserwowała, iż nadmierna ilość napełniacza prowadziła do aglomeracji, obniżając udarność materiału.

Publikacja P2 (Jolanta Tomaszewska, Martina Wieczorek, Katarzyna Skórczewska, Izabela Klapiszewska, Krzysztof Lewandowski, Łukasz Klapiszewski, Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite Lignin Hybrid Materials, *Materials* 15, 22, (2022), 8102) przedstawia badania Doktorantki nad hybrydowymi napełniaczami z ligniny (L) i haloizytu (H) w różnych proporcjach masowych. Otrzymane metodą mieszania mechanicznego materiały wykazywały jednorodność i wysoką stabilność termiczną, rosnącą wraz z udziałem części nieorganicznej. Wprowadzenie hybryd do PVC poprawiało stabilność termiczną (dzięki ligninie) oraz sztywność kompozytów (dzięki haloizytowi), zwłaszcza w zakresie 30–70°C. Najkorzystniejsze efekty Doktorantka uzyskała dla napełniacza H1L5, który zwiększył moduł sprężystości. Połączenie obu składników nieznacznie podniosło temperaturę mięknięcia Vicata w porównaniu do pojedynczych napełniaczy.

Publikacja P3 [Martina Wieczorek, Tetiana Tatarчук, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Jolanta Tomaszewska, The Effect of Silanized Halloysite Nanotubes on the Structure of Polyethylene Based Composite, *Materials* 17, 13, (2024), 3260) opisuje wpływ chemicznej modyfikacji nanorurek haloizytowych (HNT) na ich dyspersję w polietylenie wysokiej gęstości (HDPE). Doktorantka porównuje surowy, alkalizowany i silanizowany haloizyt, analizując ich wpływ na strukturę kompozytu. Najlepszą dyspersję uzyskano dla HNT modyfikowanego heksametylodisilazanem (HMDS), co poprawiło właściwości mechaniczne materiału – przelom kompozytu zmienił się z kruchego na bardziej plastyczny. Pomimo pewnych aglomeratów, rozproszenie nanocząstek było najbardziej jednorodne. Dodatkowo, analiza DSC wykazała korzystny wpływ silanizowanego HNT na uporządkowanie fazy krystalicznej HDPE.

Publikacja P4 [Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Poly(Vinyl Chloride) Composites Reinforced with Wood Flour and Calcinated Halloysite, *Wood Material Science and Engineering*, (2024), 1-16] dotyczy badań Doktorantki nad wpływem kalcynowanego haloizytu (H) i mączki drzewnej (W) na właściwości kompozytów PVC. Dodatek do 5% H i 30% W wydłużył czas żelowania i zwiększył moment obrotowy. Mączka drzewna poprawiła dyspersję haloizytu, co zwiększyło stabilność termiczną oraz temperaturę mięknięcia Vicata. Doktorantka zaobserwowała synergistyczny efekt obu napełniaczy, prowadzący do wzrostu sztywności i twardości kompozytów.

Publikacja P5 (Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Izabela Kłapiszewska, 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 badania Doktorantki nad zastosowaniem mączki drzewnej (WF) i kalcynowanych nanorurek haloizytowych (HNT) w celu poprawy mieszalności niemieszalnych polimerów PVC i HDPE. Wprowadzono 30% WF i 5% HNT do kompozytów, co poprawiło dyspersję haloizytu, zwiększyło lepkość oraz stabilność termiczną. W wyniku tego uzyskano jednorodne kompozyty, które wykazywały opóźnienie procesów degradacyjnych, a także poprawiły moment obrotowy i skróciły czas żelowania. Autorka sugeruje potrzebę dalszej analizy wpływu tych napełniaczy na właściwości mechaniczne materiałów.

W przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej Pani mgr inż. Martina Wieczorek dokonała bardzo rzetelnej charakterystyki otrzymanych kompozytów polimerowych, w tym celu wykorzystwała cały szereg metod badawczych i technik pomiarowych: spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), analizę rentgenograficzną (XRD), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), dynamiczną analizę mechaniczno-termiczną (DMTA), potencjał zeta, powierzchnię właściwą (BET), plastografometr Brabendera, temperaturę mięknięcia wg. Vicata i ugięcia pod obciążeniem (HDT), twardość wg. Shore'a, udarność Charp'yego, czy wytrzymałość mechaniczną. Ilość metod i technik użytych przez Doktorantkę jest w pełni wystarczająca do potwierdzenia tez stawianych w dysertacji.

Przechodząc do oceny badań własnych Doktorantka, zaprezentowała dużą dojrzałość naukową, która wynika z szczegółowej analizy przebadanego materiału, wyciąganiu odpowiednich wniosków i podążaniu w kierunku wyznaczonych celów. Całość tak bogatego materiału badawczego została przedstawiona bardzo przystępnie i z dużą starannością. Część merytoryczna opisu z jednoczesną konfrontacją wyników własnych z dostępną literaturą przedmiotu została przedstawiona zgodnie z tym, czego wymaga się od rozpraw doktorskich na wysokim poziomie.

Pani mgr. inż. Martina Wieczorek wykonała szereg analiz materiałów polimerowych, w których analizowała wpływ mikrometrycznych i nanometrycznych cząstek haloizytu, modyfikowanych termicznie i chemicznie na strukturę, właściwości przetwórcze, mechaniczne oraz termiczne kompozytów PVC i HDPE. Analizowano także hybrydowe napełniacze z niemodyfikowanymi nanorurkami haloizytowymi oraz wpływ kalcynowanych nanorurek na kompozyty PVC z mączką drzewną. Dodatkowo oceniono możliwość zastosowania mieszanin PVC–HDPE z różnymi napełniaczami, co może poszerzyć potencjalne zastosowania tych materiałów. Doktorantka bardzo szczegółowo scharakteryzowała i wyciągnęła interesujące konkluzje pod kątem struktury, stabilności oraz właściwości użytkowych proponowanych kompozytów polimerowych.

Na podstawie otrzymanych rezultatów Pani mgr inż. Martina Wieczorek wyciągnęła następujące wnioski:

1. Haloizyt zastosowany jako napełniacz poli(chlorku winylu) i polietylenu wysokiej gęstości oraz mieszanin obu polimerów wpłynął na właściwości strukturalne, przetwórcze, mechaniczne i termiczne kompozytów na podstawie tych polimerów

2. Wyniki badań plastografometrycznych i mechanicznych wskazują, że modyfikacja powierzchni haloizytu metodą kalcynacji przyczyniła się do skrócenia czasu żelowania i wzrostu sztywności kompozytów na osnowie PVC.
3. Wprowadzenie do osnowy mączki drzewnej w połączeniu z kalcynowanymi nanorurkami haloizytowymi lub napełniaczy hybrydowych nanorurki-lignina prowadzi do wzrostu sztywności i stabilności termicznej kompozytów.
4. Zastosowanie napełniaczy, niezależnie od ich rodzaju, skutkowało wzrostem temperatury mięknienia Vicata i temperatury ugięcia pod obciążeniem. Modyfikacja chemiczna nanorurek haloizytu z wykorzystaniem heksametylodisilazanu (HMDS) spowodowała poprawę rozproszenia nanorurek haloizytowych w osnowie HDPE.
5. Pozytywny wpływ modyfikacji haloizytu zaproponowaną w niniejszej rozprawie metodą silanizacji z zastosowaniem HMDS na właściwości strukturalne kompozytów z osnową HDPE otwiera perspektywę dalszych badań nad tymi materiałami oraz możliwość ich zastosowania w przemyśle opakowaniowym.

Po analizie treści rozprawy nasuwają się następujące uwagi oraz pytania:

- Jakie badania biologiczne Doktorantka mogłaby zaproponować, w celu oceny przydatności zaprojektowanych kompozytów jako materiałów opakowaniowych?
- W podsumowaniu Doktorantka wspomniała o dalszych planach badawczych, w tym o modyfikacji powierzchni nanorurek. Jakie metody fizyczne lub związki chemiczne Autorka miała na myśli?
- Czy Doktorantka brała pod uwagę badania nad wpływem otrzymanych napełniaczy na długoterminową stabilność termiczną tj. starzenie termooksydacyjne?

Na koniec, chciałabym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukową Pani mgr inż. Martynty Wieczorek. Dorobek naukowy wyrażony jest w postaci 5 opublikowanych artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR. Artykuły ukazały się w następujących czasopismach: *Chemical and Process Engineering, Materials, Wood Material Science and Engineering*. Sumaryczny IF prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wynosi: 11,5, a łączna liczba punktów MNiSW wynosi: 580. Doktorantka brała również udział w 3 konferencjach naukowych, dwie o zasięgu międzynarodowym, a w 2024 r. otrzymała nagrodę w konkursie "Działania Naukowe Młodych".

Podsumowując, chciałabym zaznaczyć, iż sposób zaplanowania eksperymentów, realizacja badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o niekwestionowanych, wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki.

Opinia końcowa

Przedstawione przeze mnie uwagi i komentarze nie wpływają na jakość pracy badawczej Autorki. Mają one charakter informacyjny, czy też dyskusyjny z intencją zainspirowania Autorki do dalszego rozwoju naukowego oraz nie zmieniają pozytywnej oceny całości rozprawy.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Wiczorek zatytułowanej „*Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie wybranych wielkotonazowych polimerów termoplastycznych*” stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim i odpowiada wymaganiom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t. j. Dz. U. z 2024 poz. 1571).

Wnioskuje zatem do *Senatu Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich* o dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Biorąc pod uwagę istotny wkład w rozwój uprawianej przez Doktorantkę dyscypliny, a nade wszystko Jej dużą biegłość w posługiwaniu się nowoczesną aparaturą badawczą i umiejętności wykorzystania wyników przeprowadzonych badań stawiam wniosek o wyróżnienie dysertacji.

Łódź, 02.04.2025

