



Poznań, 15.12.2021

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzywa Sztucznych

ul. Piotrowo 3
61-138 Poznań

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
tel. 665-2202 i 665-2217
fax 665-2217

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr **Agaty Sabriny Herc**

pt.: „*Hybrydowe kompozyty polilaktydu i pochodnych krzemoorganicznych*”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Agaty Sabriny Herc dotyczy badań nad możliwościami zastosowania liniowych poli(silseskwioskanów) do wytwarzania nanokompozytów o osnowie z polilaktydu (PLA). Praca ma charakter interdyscyplinarny, obejmując w swym zakresie zarówno skrócony opis syntezy i charakterystyki nowych grup materiałowych, jak również ich zastosowanie do modyfikacji biodegradowalnego poliestru. Łączy zatem w zakresie tematycznym zagadnienia z zakresu syntezy chemicznej, fizyki polimerów, jak i badań nad efektywnością oddziaływania na właściwości PLA odniesionych do zmian struktury polimeru.

Prace doświadczalne opisane w rozprawie doktorskiej oraz cyklu czterech publikacji zostały wykonane w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi pod kierunkiem dr hab. Anny Kowalewskiej, prof. CBMiM PAN. Tematyka prowadzonych prac badawczych stanowi aktualny temat rozważań naukowych, jednocześnie będąc kontynuacją prowadzonych od lat prac w jednostce oraz przez zespół badawczy CBMiM PAN. Badania miały charakter poznawczy i wpisują się w zakres badań podstawowych, nie stało jednak to na przeszkodzie przed wyciągnięciem wniosków dotyczących potencjalnych dróg aplikacji nowej generacji nanokompozytów. Ponadto praca została zrealizowana w ramach projektu finansowanego przez



Narodowe Centrum Nauki pt. „*Badania oddziaływań supramolekularnych między reaktywnymi nanonapełniaczami wstęgowymi nowego typu a matrycami polimerowymi*” OPUS 11 2016/21/B/ST5/03070.

Recenzowana praca pani mgr Agaty Herc, stanowi przewodnik po czterech artykułach naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, indeksowanych na liście JCR:

- I. **A.S. Herc**, J. Bojda, M. Nowacka, P. Lewiński, W. Maniukiewicz, E. Piorkowska, A. Kowalewska, „*Crystallization, structure and properties of polylactide/ladder poly(silsesquioxane) blends*” *Polymer*, 201 (2020) 122563. doi: 10.1016/j.polymer.2020.122563
- II. **A.S. Herc**, P. Lewiński, S. Kaźmierski, J. Bojda, A. Kowalewska „*Hybrid SC-polylactide/poly(silsesquioxane) blends of improved thermal stability*” *Thermochimica Acta*, 687 (2020) 178592. doi: 10.1016/j.tca.2020.178592
- III. **A.S. Herc**, M. Włodarska, M. Nowacka, J. Bojda, W. Szymański, A. Kowalewska „*Supramolecular interactions between polylactide and model cyclosiloxanes with hydrogen bonding-capable functional groups*” *eXPRESS Polym. Lett.*, 14 (2020) 134–153. doi:10.3144/expresspolymlett.2020.12
- IV. A. Kowalewska, **A.S. Herc**, J. Bojda, M. Palusiak, E. Markiewicz, P. Ławniczak, M. Nowacka, J. Sołtysiak; A. Różański, E. Piorkowska „*Supramolecular interactions involving fluoroaryl groups in hybrid blends of polylactide and ladder polysilsesquioxanes.*” *Polymer Testing*, 94 (2021) 107033. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.107033

Wszystkie prace przeszły pełen cykl redakcyjny, w związku z czym trudno jest podważyć opublikowane w nich wyniki prac doświadczalnych. Byłoby to poniekąd niezasadne, ponieważ z punktu widzenia pojedynczych działań badawczych nie budzą one kontrowersji i stanowią pełne studia wybranych przypadków modyfikacji polilaktydu (PLA), przy użyciu związków krzemooorganicznych w postaci liniowych poli(silseskwioksanów) (LPSQ-R) oraz tetrametylocyklotetrasiloksanów (CX-R), cechujących się zastosowaniem zróżnicowanych funkcjonalizacji (R).

Polina



Autorka na 50 stronach rozprawy porządkuje w sposób systematyczny wyniki zrealizowanych badań, w bardzo klarowny sposób podsumowując uzyskane rezultaty. Należy podkreślić, że w ramach wykonanych doświadczeń przeprowadzona była znacząca ilość doświadczeń z wykorzystaniem wielu technik pomiarowych w tym różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy termomechanicznej (DMTA), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym, szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXD), oceny właściwości mechanicznych oraz nanomechanicznych, analiz właściwości powierzchniowych i fizycznych folii polimerowych oraz różnych metod spektroskopowych. Ponadto Doktorantka analizowała dużą liczbę nowych związków, które wprowadzane były do PLA w szerokim zakresie stężeń, z uwzględnieniem różnych warunków procesu przygotowania nanokompozytów. Pomimo znaczących ilości danych, w bardzo klarowny sposób uporządkowano w logicznym ciągu rezultaty prac doświadczalnych, uwzględniając prezentację wyników od charakterystyki związków, przez ocenę oddziaływań supramolekularnych, do wynikających z nich właściwości użytkowych. Uwagę zwraca znacząca liczba cytowanych pozycji literaturowych załączonych w bibliografii przewodnika, tj. 92 pozycje. Pozwala to rozpatrywać rozprawę doktorską jako odrębną pracę, stanowiącą dodatkowy bardzo wartościowy wkład naukowy w zrozumienie tematu zastosowania liniowych związków krzemoorganicznych do modyfikacji PLA, a nie jedynie podsumowanie prac opisanych w publikacjach I-IV. Rozprawa w przedstawionej formie z pewnością pozwoli innym badaczom na jasne zdefiniowanie potencjalnych możliwości zastosowań nowej generacji związków krzemoorganicznych, stanowiąc punkt odniesienia do dalszych działań naukowych. Publikacje stanowiące podstawę przygotowanej rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów oraz wykazem dorobku naukowego Doktorantki przedstawione zostały w końcowej części pracy.

Rozprawa przygotowana jest w sposób bardzo staranny z językowego punktu widzenia, niemniej nie jest pozbawiona pojedynczych błędów literowych czy interpunkcyjnych, wynikających oczywiście z cyfrowej edycji tekstu, np. *enuklacja*. O ile jakość obiektów graficznych pozwala na ich odczytanie, to niektóre z przedstawionych wykresów przetłumaczonych na język polski cechuje się ograniczoną czytelnością, wynikającą ze zbyt dużego stopnia kompresji (Rysunek 1 i 4), co nie jest



obserwowane w artykułach załączonych w rozprawie. Powyższa uwaga ma jedynie charakter porządkowy i w najmniejszym stopniu nie umniejsza bardzo dobrej oceny recenzowanej pracy.

W ramach rozprawy doktorskiej skupiono się na liniowych poli(silsekwioskanach) (prace I, II i IV), niemniej istotne było przeprowadzenie całego szeregu badań porównawczych z użyciem sfunkcjonalizowanych cyklosiloksanów zastosowanych jako układów referencyjnych (III). Pozwoliło to na potwierdzenie części twierdzeń i wykluczenie aspektu domniemania we wnioskowaniu. Realizacja tej części prac (opisanych w III), świadczy o krytycznym podejściu do analizowanego tematu oraz świadomym formowaniu planu badawczego uwzględniającego analizę ryzyka. Elementem, który również zwraca uwagę jest fakt, że w pracach zastosowano nie tylko różne materiały badawcze, ale odniesiono się do zmiennych warunków procesu przygotowania kompozycji (Praca II). Jest to szczególnie istotne w przypadku wytwarzania nanokompozytów z udziałem krzemoorganicznych związków hybrydowych, które jak wiadomo w zależności od stopnia funkcjonalizacji cechować będą się zróżnicowaną mieszalnością z osnową polimerową. Niezmiernie ciekawe wyniki przedstawia praca IV. Weryfikacja możliwości zastosowania LPSQ-R z wiązkami fluorowymi i wyjaśnienie mechanizmu zmiany struktury PLA na skutek oddziaływania $n-\pi^*$, stanowi istotny wkład w dotychczasową wiedzę o możliwościach zastosowania układów stosowanych do wytwarzania biodegradowalnych nanokompozytów. Wyniki prac doświadczalnych, w znaczący sposób mogą przełożyć się na stworzenie nowego kierunku badań, docelowo aplikacyjnych ukierunkowanych na wytwarzanie folii o korzystnych właściwościach optycznych i barierowych.

Bardzo ważną i cenną częścią pracy wykonanej przez Doktorantkę jest przyporządkowanie potencjalnych aplikacji opracowanym materiałom wykazującym odmienne właściwości użytkowe wynikające z celowej modyfikacji ich struktury przy użyciu krzemoorganicznych związków o zróżnicowanej funkcjonalizacji. O ile prace miały charakter badań podstawowych, to uzyskane wyniki pozwoliły na odpowiednie wnioskowanie aplikacyjne. W tym celu kształtowano w stanie stopionym folie polimerowe i poddano je analizom nie tylko wyjaśniającym zagadnienia materiałowe, ale również pozwalającym ocenić właściwości mogące przekładać się na ich dalsze zastosowanie (ocena właściwości optycznych, powierzchniowych i barierowości). Jest to szczególnie istotne, ponieważ jak podkreśliła Autorka, nowe grupy materiałów umożliwiają



potencjalnie zastąpienie napełniaczy nieorganicznych o budowie płytkowej, co również ogranicza problem ich funkcjonalizacji, eksfoliacji oraz wymuszenia odpowiedniej orientacji w strukturze polimeru.

Bardzo ważną częścią wnioskowania związanego z aplikacją nowowytworzonych materiałów jest również krytyczna analiza potencjalnych ograniczeń, które mogą stanowić przeszkody w rozwoju wybranych grup materiałowych. Mając na uwadze dalsze kierunki badań w zakreślonym w ramach pracy IV zakresie, pojawia się szereg pytań dotyczących możliwości aplikacyjnych związków fluorowych. W rozpatrywanym przypadku badania wykonywane były dla nanokompozytów wytwarzanych metodą rozpuszczalnikową. Pojawia się jednak pytanie jak dodatek fluoropodstawionych związków krzemooorganicznych wpłynie na właściwości reologiczne oraz przetwórcze nanokompozytów o osnowie z PLA. Zaproponowane udziały poli(silseskwioskanów) są bowiem wysokie i w znaczący sposób mogą przełożyć się na przebieg procesu uplastyczniania materiału polimerowego. Ponadto z dotychczasowych doświadczeń oraz doniesień literaturowych wynika, że część krzemooorganicznych materiałów hybrydowych z grupy silseskwioskanów zawierających w swej strukturze związki fluoru, cechowały się ograniczoną kompatybilnością z wybranymi polimerami. Efektem tego była ich migracja z polimeru, prowadząc do nie w pełni kontrolowanych zmian właściwości powierzchniowych nanokompozytów.

Podniesienie przez autorkę problemu konieczności zwiększenia stabilności termicznej polilaktydu stosowanego w technikach druku 3D, jako zasadności wprowadzania modyfikacji tej właściwości nanokompozytu PLA, nie stanowi faktycznego problemu koniecznego do rozwiązania. W przypadku realizacji procesu kształtowania wyrobów technikami przyrostowymi, w głównej mierze FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*), materiał nie jest podgrzewany bowiem do tak wysokich wartości temperatury. Dominującym problemem jest natomiast zjawisko degradacji hydrolitycznej, ponieważ większość ze stosowanych urządzeń, nie jest wyposażona w systemy osuszania materiału. W przypadku przetwórstwa w stanie stopionym z użyciem wysokowydajnych technik wytwarzania (wyłaczanie i wtryskiwanie), najbardziej niekorzystne zmiany w strukturze PLA występują w efekcie oddziaływania zjawisk degradacji termooksydacyjnej oraz termomechanicznej. Uzasadnione zatem jest pytanie jak obecność zastosowanych LPSQ wpłynie na



przebieg procesów degradacyjnych nie tylko w atmosferze gazu obojętnego, ale również w warunkach utleniających. W podsumowaniu opisu wyników analiz termicznych związanych z pracą III, brakuje krytycznej uwagi dotyczącej bardzo dużego udziału LPSQ w nanokompozytach. Należy jednak podkreślić, że wyniki badań zostały w pełni uzasadnione odnosząc się do szczegółowej analizy struktury nanokompozytów, a podjęte przez Doktorantkę działania pozwoliły na zwiększenie stabilności termicznej wybranych odmian polilaktydu, co można uznać za sukces, biorąc pod uwagę trudność w uzyskaniu tego efektu.

Publikacje III i IV w sposób wyczerpujący poruszają temat mieszalności układów oraz zjawisk separacji fazowej układów PLA/CX (III) oraz PLA modyfikowanego LPSQ funkcjonalizowanych grupami fluorowymi (IV), w tym poprzez zestawienie wyników analiz termomechanicznych, kalorymetrycznych i spektroskopii dielektrycznej. Pewne zastrzeżenia, budzi brak podobnej analizy mieszalności dla równie ciekawych układów PLA/LPSQ-R (R: OH, (OH)₂, COOMe, i COOH). Mając na uwadze pewne wątpliwości przedstawiane przez autorów w pracy I odnoszące się do natury obserwowanych zmian właściwości termomechanicznych, w tym zmian temperatury przejścia szklonego, wprowadzenie dodatkowych analiz mieszalności układów byłoby zasadne. W przypadku pierwszej grupy nanokompozytów (prace I i II), kompatybilność i mieszalność układów oparta została głównie na wynikach analiz mikroskopowych SEM. Mając na uwadze cel prowadzonych prac, zastosowanie tej techniki jest jak najbardziej uzasadnione, niemniej pozostawia pewne kwestie niewyjaśnione. Przykładowo, Autorka w pracy I opisuje zmiany temperatury przejścia szklonego (T_g) oceniane metodą DMTA, przypisując je do możliwego oddziaływania plastyfikującego lub zjawiska separacji fazowej w przypadku występowania domen LPSQ-R cechujących się niższymi wartościami T_g. Niestety dyskusja nie objęła zestawienia wartości zmian temperatury zeszklenia uzyskanej co najmniej dwiema metodami. W przypadku omawiania wyników pomiarów kalorymetrycznych (DSC) zmiany te nie są aż tak wyraźne oraz nie zostały opisane w szerszym zakresie. Analiza obrazów SEM próbek poddanych selektywnemu usuwaniu dodatków z osnowy pozwoliły na wystosowanie odpowiednich wniosków, niemniej wspomniana dyskusja mogłaby by wprowadzić jak w przypadku prac III i IV dodatkowe informacje o obserwowanych zjawiskach.



Mając na uwadze powyżej przedstawione komentarze, należy podkreślić, że z merytorycznego punktu widzenia nie zostały wystosowane żadne uwagi negatywne. Doktorantka w bardzo staranny sposób zaplanowała, z nieumniejszoną rolą Promotorki, zrealizowała i opisała wyniki prac doświadczalnych cechujących się bardzo wysokim poziomem naukowym. Postawione w pracy hipotezy zostały zweryfikowane w sposób niebudzący zastrzeżeń, przy użyciu odpowiednio dobranych technik eksperymentalnych oraz nie pozostawiając miejsca na jakiegokolwiek domniemania, mogące podważyć wyciągnięte wnioski. Świadczy to o bardzo dobrym warsztacie badawczym i dojrzałości naukowej Doktorantki.

Podsumowując stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Agaty Sabriny Herc pt. „*Hybrydowe kompozyty polilaktydu i pochodnych krzemoorganicznych*” w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim wynikające z Ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. Ustaw 65 poz. 595 ze zm.), Ustawie z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) oraz Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). W związku z powyższym wnioskiem wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Agaty Sabriny Herc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto mając na uwadze dorobek doktorantki, bardzo wysoki poziom naukowy przeprowadzonych pracy badawczych i znaczący wkład w rozwój dyscypliny inżynierii materiałowej wynikający z nowatorskiego podejścia, przekładającego się na uzyskanie nowych związków o potwierdzonych eksperymentalnie oddziaływaniach względem polilaktydu, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP