

Rzeszów, 12.11.2019 r.

Maciej Heneczkowski, dr hab. inż.
Politechnika Rzeszowska, Zakład Kompozytów Polimerowych
ul. Powstańców Warszawy 6
35-959 Rzeszów
mhen@prz.edu.pl

RECENZJA

osiągnięcia naukowego: „Właściwości pigmentów organiczno-nieorganicznych i ich zastosowanie w kompozytach polimerowych”, pozostałego dorobku naukowego, działalności dydaktycznej i organizacyjnej Pani dr inż. Anny Marzec w związku z Jej wnioskiem z dnia 26.04.2019 r do Centralnej Komisji o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę przygotowania niniejszej recenzji stanowiły następujące dokumenty:

- pismo Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów w sprawie powołania mnie na recenzenta wniosku dr inż. Anny Marzec o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego,
- zlecenie z dnia 30.09.2019 r., Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej prof. dr hab. inż. Małgorzaty I. Szynkowskiej – umowa o dzieło nr W3D/116/H/2019
- kompletna dokumentacja wniosku dr inż. Anny Marzec w postaci linku do pliku archiwalnego w e-mailu przesłanym dnia 3.10.2019 r.

2. Informacje ogólne – wykształcenie, przebieg pracy zawodowej Habilitantki

Studia magisterskie o specjalności technologia chemiczna Habilitantka ukończyła na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w roku 2008. Podczas wykonywania pracy magisterskiej opiekunem był prof. dr hab. inż. Marian Zaborski.

Pracę doktorską zatytułowaną „The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites” („Wpływ barwników, pigmentów i cieczy jonowych na właściwości kompozytów elastomerów”) Wnioskodawczyni wykonała na macierzystym Wydziale oraz w Laboratorium Inżynierii Materiałów Polimerowych Uniwersytetu Claude Bernard w Lyonie (UCB). Promotorami rozprawy byli prof. M. Zaborski i dr Gisele Boiteux (UCB) oraz promotorem pomocniczym – dr Olivier Gain (UCB). Obrona rozprawy odbyła się 16.12.2014 r. i była realizowana w ramach umowy „cotutelle”.

3. Ocena osiągnięcia naukowego Habilitantki

3.1. Informacje ogólne dotyczące zgłoszonych do oceny publikacji naukowych Habilitantki

Wnioskodawczyni zgłosiła do oceny 9 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR, których dane bibliometryczne zebrałem w tabeli 1. Są to prace w większości wieloautorskie, a udział Habilitantki można ocenić jako bardzo znaczący, co potwierdzają odpowiednie deklaracje współautorów. Wnioskodawczyni jest także wskazana jako autor do korespondencji we wszystkich tych artykułach. W tym miejscu pragnę wskazać 2 istotne niedokładności, które zauważyłem w trakcie analizowania dokumentacji:

- suma udziałów współautorów publikacji HI przekracza 100 %
- suma udziałów współautorów publikacji HVI wynosi 100 %, pomimo braku deklaracji procentowego udziału B. Szadkowskiego.

Z tego powodu udział głównej Autorki tych pozycji zaznaczyłem w tabeli 1 pytajnikiem. Sprawa ta wymaga zatem uzupełnienia przez Wnioskodawczynię.

Dodatkowo, na rys. 1 zamieściłem dane bibliometryczne dotyczące dotychczasowych osiągnięć Autorki. Uwzględniając stosunkowo krótki okres jaki upłynął od publikacji wcześniejszych artykułów, jak i tych, wskazanych jako osiągnięcie naukowe (wszystkie publikacje z 2019 r. – tabela 1) można uznać ten dorobek za dobry o umiarkowanej cytowalności.

Tabela 1. Zestawienie publikacji Habilitantki przedstawionych do oceny osiągnięcia naukowego

Publikacja/ rok wydania	IF	Udział, %	IF*udział	Liczba cytowań	Rodzaj artykułu	Uwagi
HI/2019	4,978	60 (?)	2,987 (?)	5	źródłowy	? ¹⁾
HII/2019	2,972	65	1,932	2	źródłowy	-
HIII/2019	3,060	55	1,683	1	źródłowy	-
HIV/2019	3,767	65	2,449	2	źródłowy	-
HV/2019	3,060	65	1,989	3	źródłowy	-
HVI/2019	2,972	65 (?)	1,932 (?)	0	źródłowy	? ²⁾
HVII/2019	3,164	65	2,057	2	źródłowy	-
HVIII/2019	3,780	65	2,457	2	źródłowy	-
HIX/2019	3,164	95	3,006	0	źródłowy	-
Suma	30,917		20,490 (?)	17		

¹⁾ suma udziałów autorów publikacji według ich deklaracji wynosi 110 %

²⁾ brak deklaracji procentowego udziału jednego z autorów (B. Szadkowski)



Rys. 1. Kopia wydruku bibliometrycznych danych Habilitantki uzyskanych z bazy Web of Science (stan na dzień 30.10.2019 r.)

3.2. Ocena osiągnięcia naukowego stanowiącego istotę wniosku habilitacyjnego na podstawie autoreferatu i załączonych kopii publikacji HI-HIX

We wstępie do swego autoreferatu Habilitantka omawia rolę i znaczenie środków barwiących w technologii różnych produktów zwracając szczególną uwagę na ich formę nierozpuszczalną – pigmenty. Pigmenty zapewniają uzyskanie materiałów zabarwionych w sposób nieprzeźroczysty, co jest szczególnie ważne w przypadku wielu wyrobów użytkowych z tworzyw polimerowych. Zasadniczym problemem jest stabilność barwy pigmentów w podwyższonej temperaturze podczas przetwórstwa mieszanek polimerowych oraz użytkowania uzyskanych z nich produktów, kiedy są one narażone na starzenie pod wpływem promieniowania UV i oksydacji. Z tego powodu szczególne znaczenie mają prace badawcze, których celem jest poprawa termostabilności i odporności na starzenie pigmentów. W tego typu pigmentach wykorzystywane są warstwowe glinokrzemiany, podwójne wodorotlenki warstwowe (LDH), funkcjonalizowana krzemionka, funkcjonalizowany ditlenek tytanu itp. Prace opisujące wykorzystanie LDH jako składników pigmentów organiczno-nieorganicznych poprawiających odporność zachowania barwy ukazały się stosunkowo niedawno [1-6]. W ten obszar badań wpisują się prace Habilitantki.

Dzięki zaproponowanej w artykułach procedurze Autorce udało się poprawić stabilność barwy pigmentów na podstawie organicznych barwników: alizaryny (HI, HII), kwasu karminowego (HIII), azowych (HIV, HV, HVI) i LDH o różnym wzajemnym udziale jonów Al/Mg. Do wytworzenia tych pigmentów Habilitantka użyła handlowego LDH (PURAL®) o stosunku Mg/Al od 30/70 do 70/30, co dodatkowo skutkowało zmianą barwy modyfikowanego w ten sposób koloranta. Ważnym elementem prowadzonych badań była analiza struktury otrzymywanych pigmentów. W tym celu wykorzystane zostały zaawansowane metody instrumentalne: ToF-SIMS, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) wraz z XPS, spektrometria ^{27}Al NMR oraz ^{13}C NMR (Solid state). Obok tych metod zastosowano tradycyjne metody analityczne zwykle używane do

charakteryzowania związków chemicznych: XRD, FT IR, UV-Vis, kolorymetria, DSC, TGA. Te szeroko zakrojone pomiary pozwoliły Autorce na zaproponowanie sposobu związania barwnika przez LDH oraz wzajemnych oddziaływań. Wykonane badania w sposób istotny poszerzają dotychczasową wiedzę na temat budowy produktów reakcji użytych barwników z LDH, w zależności od wzajemnych udziałów Al/Mg w tych ostatnich. Przedstawione struktury (HI, rys. 11, Autoreferat, rys. 3 oraz HIII, rys. 7, HIV, rys. 7, HV, rys. 5, HVI, rys. 10) pozwalają na wyjaśnienie poprawy stabilności badanych pigmentów nieorganiczno-organicznych. Poprawę stabilności barwy pigmentów zapewnia wprowadzenie układów organiczno-nieorganicznych, gdzie rolę stabilizatora spełnia segment nieorganiczny, który tworzy swego rodzaju osłonę w warstwach ze stabilnymi wiązaniami metal-tlen (efekt ekranowania) wobec mniej odpornych wiązań występujących w organicznych ugrupowaniach chromoforowych.

Prace dotyczące badań stabilności alizaryny i barwników azowych zostały wykonane w ramach kierowanego przez dr inż. A. Marzec grantu uzyskanego w wyniku konkursu Miniatura 1 (lista rankingowa z dnia 08.11.2017 r.). W wyniku przeprowadzonych badań opracowana została metoda modyfikacji LDH alizaryną prowadząca do uzyskania pigmentu i zgłoszona do opatentowania: PL421578 (A1) z dnia 19.11.2018 r. (Według opublikowanego skrótu opisu zgłoszenia przedmiotem zgłoszenia jest: sposób otrzymywania kompozytowych laków pigmentowych alizaryny i nieorganicznego nośnika wodorotlenkowego. Jako nośnik stosuje się warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy o różnym wzajemnym udziale tlenku glinu i tlenku magnezu od 30:70 do 70:30). Współautorami zgłoszenia obok Habilitantki są: Z. Boruszcak i M. Zaborski.

Kolejną częścią prac Habilitantki były badania nad wykorzystaniem opracowanych pigmentów na osnowie LDH i barwników organicznych w kompozycjach elastomerowych. Pierwsze publikacje dotyczące zastosowania organofilizowanych LDH jako nanonapełniaczy w kompozytach polimerowych ukazały się kilkanaście lat temu. Jedną z ważniejszych, przeglądowych prac dotyczących tej tematyki był artykuł Leroux [7], w którym LDH wskazane zostały jako nowa, rozwojowa grupa nanonapełniaczy do tworzyw polimerowych. Dr inż. A. Marzec w sposób twórczy postarała się zastosować opracowane w grupie badawczej z Instytutu Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej hybrydowe pigmenty jako napełniacze mieszanek elastomerowych o wielofunkcyjnym działaniu w kierunku poprawy właściwości użytkowych tworzywa. Odporność na starzenie była oceniana na podstawie zmiany w wyniku przeprowadzonego testu: wytrzymałości na rozciąganie, indeksu starzenia oraz indeksu karbonylowego. Dzięki modyfikacji LDH za pomocą mono i dikarboksylowych barwników azowych (HVII, HVIII) i 2-hydroksy-1,4-naftochinonu (HIX) Habilitantce udało się uzyskać wyraźną poprawę odporności na test przyspieszonego starzenia kompozytów kauczuku nitrylowo-butadienowego, etylenowo-propylenowego i etylenowo-norbornenowego. Autorka tłumaczy to, wspierając się badaniami Kutlu dla kompozytów polipropylenowych (Kutlu B., et al., Polym. Degrad. Stab. **102**, 9–14 (2014)) możliwością absorpcji promieni UV przez grupy funkcyjne

barwnika. Sądzę, że dysponując tak szerokim zakresem stosowanych uprzednio metod instrumentalnych Habilitantka mogła pokusić się o potwierdzenie tej tezy dla swoich układów.

Wprowadzenie modyfikowanego napełniacza wpłynęło także pozytywnie na pewną poprawę barierowości powłoki kompozytowej dla przenikania gazów. Autorka tłumaczy to efektem wydłużenia drogi gazu omijającego płytki hybrydowego pigmentu, jednakże przedstawione na rys. 14 (HVII) zdjęcia SEM niewystarczająco potwierdzają te wyjaśnienia. Zaprezentowana na tym rysunku morfologia kompozytu świadczy raczej o rozproszeniu ziaren hybrydowego pigmentu na poziomie mikrometrycznym, nie zaś nanometrycznym. W tym drugim przypadku można byłoby mówić o interkalowanym lub eksfoliowanym kompozycie i oczekiwać pojawienia się znanego efektu wydłużenia drogi transportu gazu („*tortuous pathway*”), a także większej poprawy barierowości.

Opracowane hybrydowe pigmenty oddziałują także pozytywnie na odporność termiczną kompozytów oraz w pewnym stopniu zwiększają ich odporność na płomień. Odporność na płomień kompozytów oznaczana była metodą mikrokalorymetrii stożkowej (VII). Uzyskane wyniki: szybkość wydzielania ciepła (HRR), całkowita ilość wydzielonego ciepła (HR) świadczą o wyraźnie poprawionej odporności na płomień. Szczególnie cenna jest tutaj znaczna redukcja HRR: w przypadku NBR niemal trzykrotna, zaś dla EN – trzykrotna (HVII, tabela 6). Jednakże zastosowana metoda oceny odporności na płomień ma charakter laboratoryjny, dlatego korzystniejsze byłoby użycie znormalizowanego testu o charakterze praktycznym, na przykład UL94 sposób V. Uzyskana w taki sposób ocena odporności na płomień pozwoliłaby zakwalifikować opracowane kompozyty do określonej klasy palności. Należy podkreślić, że, jak to wynika z mechanizmu zwiększania odporności z pomocą tego typu środków, stanowią one dodatek uzupełniający działanie podstawowych antypirenów. Zasadniczym czynnikiem zapewniającym skuteczne działanie LDH, organofilizowanych smektytów jest rozproszenie ich w kompozycie na poziomie nanometrycznym. To zaś jest możliwe przy niezbyt dużym ich dodatku, zazwyczaj nieprzekraczającym 5 % mas, zapewniającym przynajmniej strukturę interkalowaną. Uzyskanie skutecznego uniepalnienia tego typu polimerów: na poziomie V1, czy zwłaszcza V0 wymaga zastosowania większej ilości antypirenu.

Podsumowując te wywody potwierdzam, że opracowane w ramach referowanej pracy pigmenty hybrydowe uzyskały lepszą stabilność barwy, możliwość modyfikacji koloru dzięki zmianie udziału kationów zawartych w LDH. Poza tą swoją, wyraźnie polepszoną, zasadniczą funkcją, zapewniają one w pewnym zakresie poprawę wytrzymałości na rozciąganie, odporności na starzenie, zwiększenie odporności na płomień i barierowości kompozytów elastomerowych otrzymanych w toku niniejszych badań.

4. Pozostała działalność zawodowa

Dr inż. Anna Marzec jest współautorką 10 artykułów opublikowanych w czasopismach znajdujących się na liście MNiSW przed uzyskaniem stopnia doktora, w których zadeklarowała znaczący udział. Jest Ona też współautorką rozdziału „Pigment and dye modified fillers as elastomeric additives” w monografii zatytułowanej Advanced Elastomers Technology, Properties and Applications, Croatia 2012, 978-953-51-0739-2. Po otrzymaniu stopnia doktora A. Marzec opublikowała wspólnie ze współautorami, poza pozycjami wskazanymi we wniosku habilitacyjnym, 4 artykuły. Udział Habilitantki jest w nich znaczący: 35, 35, 50 i 60 % o współczynniku wpływu IF od 1,0 do 3,1. Tematyka tych prac dotyczy poprawy odporności kompozytów elastomerów na starzenie oraz modyfikacji elastomerów za pomocą napelnaczy węglowych, w tym wielościennych nanorurek węglowych.

Poniżej zestawilem numery patentów, których współautorką jest Autorka wniosku habilitacyjnego (w nawiasach podane są zadeklarowane przez Nią udziały w opracowaniu wynalazków): PL231372 (20 %), PL231993 (20 %), PL227254 (30 %), PL225134 (45 %), PL226147 (10 %), PL225134 (20 %). Habilitantka jest także współautorką następujących zgłoszeń patentowych, których streszczenia i numery znalazłem w bazie Espacenet: PL415853 (A1), PL421578 (A1), PL422052 (A1).

Dorobek ten uzupełnia współautorstwo komunikatów lub posterów na 13 konferencjach międzynarodowych i 9 krajowych.

Projekty badawcze finansowane ze źródeł zewnętrznych:

- Kierownik projektu badawczego finansowanego przez NCN w ramach konkursu Miniatura 1 (lista rankingowa z dnia 08.11.2017 r.).
- Członek głównego zespołu wykonawców grantu LIDER/32/0139/L-7/15/NCBR/2016 zatytułowanego: „Opracowanie technologii otrzymywania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych (poliestrowych) zawierających substancje pochodzenia roślinnego”, okres 2016-19 r.
- Autorka wniosku była ponadto kierownikiem grantów wewnętrznych z Funduszu Młodych Naukowców na Wydziale Chemicznym PŁ w kolejnych latach 2015-2018. Przed uzyskaniem stopnia doktora Habilitantka była wykonawczynią 2 projektów POIG i 2 grantów finansowanych przez KBN.
- Aktualnie jest członkiem zespołu badawczego w ramach projektu pt. „Kreatywne podejście do projektowania wielofunkcyjnych folii przeznaczonych na opakowania” przygotowywanego do konkursu 1/4.1.4/2019/POIR Projekty aplikacyjne, Priorytet IV: Zwiększenie potencjału naukowo -badawczego, Działanie 4.1 Badania naukowe i prace rozwojowe, Poddziałanie 4.1.4 Projekty aplikacyjne ogłoszonego przez NCBiR,

Tematyka badawcza podejmowana przez Habilitantkę dotyczyła również otrzymywania termochromowych kompozycji polimerowych, realizowanego w ramach programu „Stypendia

wspierające innowacyjne badania naukowe doktorantów". Po obronie doktoratu współpracowała z dwoma firmami przy opracowywaniu technologii tzw. „inteligentnej plasteliny” (firma Astra) oraz kostek zapachowych (firma Vinove). Oba te produkty zostały, według załączonego oświadczenia, wdrożone.

Autorka wniosku odbyła:

dwa staże w zagranicznym ośrodku akademickim, związany zapewne z wykonywaniem swej pracy doktorskiej:

- 01.02-26.07 2012 – staż naukowy na Uniwersytecie Claude Bernard, Ingénierie des Matériaux Polymères CNRS, Lyon, Francja, Uniwersytet Claude Bernard, Francja,
- 01.03-30.06 2011 – staż naukowy na Uniwersytecie Claude Bernard, jak wyżej.

staż przemysłowy

- 01.06.2015-29.02.2016 r. staż przemysłowy w firmie Ceramika Paradyż

Aktywność organizacyjna:

- od 2017 – przedstawiciel doktorów w Radzie Instytutu Technologii Polimerów i Barwników na Wydziale Chemicznym PŁ,
- 2008-2014 – przedstawiciel doktorantów w Radzie Instytutu Technologii Polimerów i Barwników na Wydziale Chemicznym PŁ,
- 2006-2008 – praca w Samorządzie Studenckim Wydziału Chemicznego, członek Rady Wydziału Chemicznego i Wydziałowej Komisji Dydaktycznej PŁ.

Opieka naukowa nad studentami/doktorantami:

- promotor pomocniczy mgr. inż. Bolesława Szadkowskiego (tytuł pracy doktorskiej: „Nowe organiczno–nieorganiczne dodatki kompozytów polimerowych”)
- opiekun 7 prac inżynierskich i opiekun 3 prac magisterskich oraz obecnie 3 prac magisterskich.

Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową – brak

Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych lub krajowych konferencji – brak

Udział w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism – brak

Członkostwo w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych – brak danych

Wygłoszenie referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych – brak

Udział w zespołach eksperckich i konkursowych – brak danych

Recenzowanie projektów międzynarodowych lub krajowych – brak

Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych

Habilitationka była recenzentką 11 publikacji naukowych do czasopism z listy JCR o tematyce obejmującej naukę o polimerach.

Osiągnięcia dydaktyczne i w zakresie popularyzacji nauki

- opracowanie treści programowych ćwiczeń i instrukcji do zajęć laboratoryjnych oraz ich prowadzenie dla słuchaczy studiów I i II stopnia (przedmioty: Reologia polimerów, Podstawy technologii przetwórstwa polimerów, Polimery inteligentne, Polimery w zastosowaniach specjalnych, Zaawansowane metody badań materiałów, Introduction to laboratory work)
- udział w projekcie MEGAFON - mega fajne odkrycia naukowe (0038/UMO/2017/30), opracowanie treści zajęć dotyczących otrzymywania „inteligentnej masy” dla dzieci i młodzieży gimnazjalnej (luty - czerwiec 2017),
- udział w projekcie Ścieżki Młodych Odkrywców finansowanym przez NCBiR (POWR.03.01.00-IP.08-00-UMO/17), opracowanie treści zajęć dotyczących otrzymywania „piasku kinetycznego” dla dzieci i młodzieży gimnazjalnej (2018-2020),
- podobne zajęcia na temat otrzymywania „piasku kinetycznego” i „inteligentnej masy” w ramach zajęć prowadzonych przez Politechnikę Łódzką dla młodzieży gimnazjalnej i licealnej.

5. Konkluzja

Podsumowując przedstawione wcześniej uwagi mogę stwierdzić, że dr inż. A. Marzec poszerzyła dotychczasową wiedzę na temat sposobów modyfikacji LDH wybranymi barwnikami syntetycznymi i naturalnymi, struktury uzyskanych produktów. Opracowała Ona sposób przeprowadzenia tej modyfikacji, który został zgłoszony do opatentowania, a uzyskane produkty – pigmenty organiczno-nieorganiczne mają lepszą odporność na starzenie pod wpływem czynników atmosferycznych. Produkty te zostały zastosowane jako napełniacze barwiące w wybranych kompozytach elastomerowych poprawiając takie właściwości użytkowe wyjściowych materiałów jak: odporność na starzenie, wytrzymałość na rozciąganie, barierowość. Autorka wykazała się dobrym przygotowaniem eksperymentalnym, umiejętnością skutecznego planowania prac, kompletowania zespołów i zastosowania zaawansowanych metod analitycznych do rozwiązywania złożonych zadań badawczych. Świadczy to o Jej dużej samodzielności w rozwiązywaniu problemów badawczych.

W zakresie uzupełniającej dorobek naukowy aktywności dydaktycznej, popularyzatorskiej i organizacyjnej Habilitationka wykazała się także dobrymi wynikami, poza sprawami związanymi z większą rozpoznawalnością w środowisku naukowym. Sądzę jednak, że wynika to ze stosunkowo krótkiego okresu jaki upłynął od ukończenia studiów wyższych (11 lat) i uzyskania przez Habilitationkę stopnia doktora (5 lat).

Mogę zatem rekomendować przedstawiony mi do oceny wniosek jako wystarczający do przyznania dr inż. Annie Marzec stopnia dr. hab. w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie technologia chemiczna

6. Literatura

- [1] Bauer J. et al., Adv. Funct. Mater. **2003**, 13, 241–248
- [2] Guo S. et al., Journal of Solid State Chemistry **177** 4597–4604 (2004)
- [3] Williams G., McMurray H. N., Electrochemical and Solid-State Letters, **7** (5) B13-B15 (2004)
- [4] Poznyak S. K. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **2009**, 1, 10, 2353-2362
- [5] Laguna H. et al., Microporous and Mesoporous Materials **98**, 234–241(2007)
- [6] Auxilio R. A., Andrews P. C., Junk P. C., Spiccia L., Dyes and Pigments **81**, 103–112 (2009)
- [7] Leroux F., Besse J. P., Chem. Mater. 13 (10), 3507-15 (2001)

Stenochowski