

dr hab. inż. Patrycja Wojciechowska, prof. UEP  
Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań  
Instytut Nauk o Jakości  
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Poznań, 06.02.2025 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek  
pt.: „Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania  
materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych”**

### **Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą formalną opracowania recenzji jest pismo z dnia 3 grudnia 2024 r. (sygnatura L.dz. WCH//KZ/2024) podpisane przez prof. dr hab. Macieja Kubickiego, Dziekana Wydziału Chemii, informujące o decyzji Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM dotyczącej przygotowania oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek pt.: „Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych”. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski. W aspekcie prawnym podstawę przygotowania recenzji stanowi art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.).

### **Recenzja**

#### **1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej**

Przedstawiona do oceny praca doktorska dotyczy interesującego zagadnienia jakim jest zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu do opracowania materiałów funkcjonalnych, umożliwiających wytwarzanie powłok o określonych właściwościach zwilżających czy przeciwmgielnych. Głównym celem pracy było opracowanie metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych, zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych, z wykorzystaniem organofunkcyjnych związków krzemu. Cele szczegółowe obejmowały: określenie wpływu przygotowania powierzchni na docelowe właściwości użytkowe, zbadanie efektywności wybranych sposobów nanoszenia powłok na powierzchnię, określenie wpływu zastosowanego związku krzemoorganicznego na właściwości powłoki, określenie wpływu morfologii powierzchni na jej zwilżalność, porównanie właściwości powierzchni modyfikowanych z udziałem i bez krzemionek. Warto podkreślić, że zasadniczy cel pracy nie tylko wpisuje się w aktualne kierunki rozwoju chemii związków krzemoorganicznych, ale założony konsekwentny

i wieloetapowy sposób jego realizacji, pozwala na ukazanie wartościowych w wymiarze aplikacyjnym aspektów przeprowadzonych badań.

## 2. Ocena formalna i merytoryczna rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska ma prawidłowy układ. Składa się ze streszczenia (w j. polskim i angielskim), wprowadzenia, czterech rozdziałów, podsumowania i wniosków, aneksu, wykazu skrótów, akronimów, spisów tabel, rysunków oraz wykazu literatury i dorobku naukowego Autorki. Dysertacja, złożona z dwóch zasadniczych części: literaturowej i doświadczalnej, liczy łącznie 134 strony. Pozytywnie należy także ocenić zasób prawidłowo dobranych źródeł literaturowych (130 pozycji), pośród których znalazły się monografie oraz artykuły naukowe, głównie w j. angielskim.

W **rozdziale 1** zatytułowanym **Zwilżalność powierzchni** Autorka szczegółowo charakteryzuje zjawisko zwilżalności powierzchni, wskazując prawidłowo definicje i podstawowe terminy stosowane do opisywania tego parametru. Wyczerpująco omawia teoretyczne modele zwilżania, czynniki determinujące zwilżalność i przedstawia metody wytwarzania powierzchni chropowatych. Kolejno, Doktorantka opisuje różne rodzaje powierzchni o odmiennej zwilżalności, przedstawiając właściwości, kierunki aplikacji i procedury otrzymywania powierzchni hydrofilowych i superhydrofilowych, hydrofobowych i superhydrofobowych, oleofobowych i superoleofobowych oraz superomnifobowych. W ostatniej części rozdziału 1 Autorka szczegółowo opisuje proces zol-żel, wskazując na poszczególne czynniki determinujące jego przebieg. Za wartościową poznawczo część dysertacji należy uznać także podrozdziały dotyczące różnych metod otrzymywania powłok opartych na procesie zol-żel. Pierwszy rozdział zamyka charakterystyka metod funkcjonalizacji krzemionki. Należy podkreślić, że ta część rozprawy doktorskiej stanowi interesujący przegląd doniesień naukowych oraz uporządkowany i logiczny wstęp do zaplanowanych i przeprowadzonych badań.

W **rozdziale 2** Doktorantka przedstawiła **cel pracy**, jakim było opracowanie metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych, z wykorzystaniem organofunkcyjnych związków krzemu.

W **3 rozdziale** pracy Doktorantka zawarła szczegółowy opis części eksperymentalnej dysertacji, wskazując zastosowane odczynniki, w tym aż 20 różnych związków krzemoorganicznych wykorzystywanych do prowadzonych badań. Kolejno podała opis zastosowanych technik analitycznych, do których należały: spektroskopia w podczerwieni FT-IR, spektroskopia UV-VIS, pomiary kąta zwilżania i wielkości cząstek, pomiar powierzchni właściwej, rozkładu i objętości porów oraz badanie chropowatości powierzchni, a także metodykę prac badawczych. W tej części pracy Autorka szczegółowo opisała badania prowadzone nad

uzyskaniem powłok o właściwościach hydrofilowych oraz badania z modyfikowanymi krzemionkami. Prace eksperymentalne związane otrzymywaniem powłok hydrofilowych obejmowały przygotowanie odpowiednich roztworów, nanoszenie powłok na powierzchnię szkła, a także badania właściwości przeciwmgielnych, przezroczystości optycznej powłok, stabilności otrzymanych preparatów w różnych warunkach przechowywania oraz badania stabilności otrzymanych powłok. Badania z udziałem krzemionek obejmowały otrzymywanie ich modyfikowanych odmian oraz modyfikacje związków dostępnych handlowo, a dalej nanoszenie ich w postaci powłok na szklane płytki i weryfikację kątów zwilżania.

W **rozdział 4** Pani mgr inż. Marta Kaczmarek przedstawiła wyniki badań wraz z ich szczegółowym omówieniem. Tę część dysertacji otwiera opis badań przeprowadzonych celem wskazania czynników wpływających na jakość i właściwości użytkowe otrzymanych powłok. Doktorantka oceniała wpływ różnych sposobów mycia powierzchni szkła, stosując wybrane roztwory, na wartości kąta zwilżania, w odniesieniu do płytki nieoczyszczonej. Kolejno, analizowała wpływ sposobu oczyszczania szklanego podłoża na właściwości powłoki uzyskanej poprzez użycie roztworu zol-żel zawierającego hydrofilowy związek Z3 oraz dwóch o charakterze hydrofobowym, tj. roztworu związku Z8 oraz Z7. Doktorantka nie uzasadniła jednak doboru tych trzech związków, zastosowanych parametrów powlekania zanurzeniowego oraz zestawu substancji myjących, które nie były takie same w omawianych wariantach, a co w mojej ocenie wymaga uzupełnienia. Zastosowana procedura pozwoliła Doktorantce wytypować najbardziej skuteczny środek myjący, jakim był roztwór kwasu chlorowodorowego w metanolu (1:1), który stosowała w dalszych etapach prac eksperymentalnych. W podrozdziale 4.1.3. Autorka zamieściła wyniki badania wpływu warunków powlekania zanurzeniowego na właściwości powłoki, które analizowała z użyciem 5% roztworu związku Z7, ponownie nie wskazując, dlaczego zastosowała ten związek krzemoorganiczny. W ramach przyjętej procedury, Doktorantka zmieniała czas i prędkość zanurzenia próbki w roztworze, liczbę powtórzeń oraz dokonywała pomiarów kąta zwilżania dla wytypowanych wariantów, wykazując, że parametry procesu powlekania powinny być dobierane indywidualnie do nakładanej powłoki. W kolejnym podrozdziale 4.1.4. Doktorantka oceniała wpływ metody nanoszenia powłok z udziałem związków Z3 i Z5, stosując procedurę powlekania zanurzeniowego oraz przecierania powierzchni podłoża papierowym ręcznikiem. Ze względu na stwierdzone niedoskonałości uzyskanej powłoki, jak również wartości weryfikowanego kąta zwilżania, do dalszych prac eksperymentalnych wytypowano drugi z opisanych sposobów. Z punktu widzenia przyszłej ewentualnej standaryzacji procedury, kontroli ilości używanych reagentów, ta druga opcja wydaje się być mniej korzystna. W dalszej części pracy Pani mgr inż. Marta Kaczmarek przedstawiła wyniki kątów zwilżania uzyskanych dla powłok o właściwościach hydrofilowych, stosując do ich przygotowania kolejno związki: Z3, Z9, Z10-Z13. Natomiast w przypadku powłok przeciwmgielnych zastosowała sześć organofunkcyjnych silanów: Z1-Z6. W następnej części pracy Doktorantka zamieściła wyniki badań spektroskopowych (FT-IR,

UV-VIS) oraz użytkowych dla wybranych powłok otrzymanych z zastosowaniem opisanych wcześniej związków i procedur. Opracowała skuteczną metodę naniesienia powłok na podłoże oraz wykazała ich wysoką przejrzystość, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia wartości aplikacyjnej przeprowadzonych badań. Istotną i cenną poznawczo część pracy stanowią także wyniki badania stabilności preparatów użytych do przygotowania powłok o właściwościach hydrofilowych, które zweryfikowano przechowując preparaty przez 3, 5, 10, 20 oraz 31 dni. Doktorantka wykazała, że cechują się one wysoką stabilnością, a w przypadku powłok P5 i P6 odnotowała uzyskanie właściwości superhydrofilowych. Potwierdziła również wysoką stabilność jakości samych powłok P1-P6, dla których wartości kąta zwilżania zweryfikowała po przechowywaniu przez 31 dni w warunkach laboratoryjnych i kolejno, po poddaniu ich działaniu niskiej ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) i wysokiej ( $60^{\circ}\text{C}$ ) temperatury przez 21 dni. Uzyskane wyniki testów przechowalniczych umożliwiły Doktorantce wskazanie praktycznych wytycznych co do możliwości zakresu stosowania badanych preparatów powłokotwórczych, w zależności od wybranego typu związku krzemooorganicznego. Za znaczące poznawczo i wartościowe z punktu widzenia praktycznego należy uznać również wyniki badań zamieszczone w podrozdziałach poświęconych ocenie właściwości przeciwmgielnych otrzymanych powłok P1-P6, dla których skuteczność zweryfikowano także w odniesieniu do różnych warunków przechowywania (temperatura pokojowa, warunki chłodnicze, głębokie mrożenie). Doktorantka także dla tych preparatów przeprowadziła testy stabilności roztworów powłokotwórczych przechowywanych przez 3, 5, 10, 20 i 31 dni, potwierdzając ich wysoką jakość i skuteczność przeciwmgielną. Zweryfikowała również stabilność gotowych powłok P1-P6 po dwóch miesiącach przechowywania w warunkach laboratoryjnych oraz po ośmiu miesiącach dla preparatu P4, potwierdzając utrzymanie na właściwym poziomie pierwotnych wartości analizowanych parametrów. Dodatkowo, wysoką transparentność powłok potwierdziła za pomocą analizy UV-VIS. Warto podkreślić, że interesującą część pracy stanowi bogata dokumentacja uzyskanych rezultatów badań w postaci kompletu fotografii potwierdzających pożądane cechy użytkowe nałożonych powłok. Przeprowadzone w tej części pracy badania umożliwiły Doktorantce wytypowanie najbardziej skutecznych związków spośród wybranych do badań oraz określenie wytycznych co do warunków ich aplikacji na podłoże i przechowywania. W ostatniej części pracy (podrozdział 4.3) Pani mgr inż. Marta Kaczmarek przedstawiła wyniki badań dotyczące powłok z udziałem modyfikowanych krzemionek na bazie związków Z14-Z17. Kolejno, potwierdziła skuteczność modyfikacji krzemionek organofunkcyjnymi silanami za pomocą analizy FT-IR, zweryfikowała wpływ stężenia związków Z14-Z17 na wartości kąta zwilżania otrzymanych powłok, wyznaczając wartość optymalną. Ponadto, co istotne, Doktorantka przeprowadziła analizę chropowatości powierzchni badanych powłok, wskazując wpływ morfologii na wartość kąta zwilżania. Uzyskane wyniki uzupełniła o analizę wielkości cząstek, powierzchni właściwej oraz rozkładu objętości porów, formułując wnioski pozwalające na wskazanie wpływu rodzaju i stężenia zastosowanego

silanu na charakterystykę modyfikowanych krzemionek. W podrozdziale 4.3.2. Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczących powłok z udziałem krzemionek modyfikowanych fluorowanymi silanami Z18 i Z19. Za pomocą analizy FT-IR udowodniła prawidłową modyfikację krzemionek, a także wykazała wpływ stężenia silanów na wartości kątów zwilżania analizowanych powłok. W kolejnej części pracy opisała badania nad modyfikacją krzemionek za pomocą związków Z1, Z3 i Z5, w przypadku których uzyskała bardzo dobre właściwości hydrofilowe. Na uznanie zasługuje także obszerna analiza wpływu dwuetapowej modyfikacji powłok z udziałem krzemionek, za pomocą związków krzemooorganicznych Z14-Z17. Doktorantka do badań przygotowała powłoki na bazie handlowych krzemionek Aerosil 130V, Aerosil 300 oraz dwóch samodzielnie zsyntetyzowanych, które modyfikowała stosując cztery różne procedury nakładania roztworu. Dla porównania oceniła także wpływ modyfikacji zastosowanej w przypadku niemodyfikowanej płytki, weryfikując jak rodzaj zastosowanych związków i metody nakładania preparatów determinują morfologię powłoki i wartości kąta zwilżania.

Podsumowując opisane w rozdziale 4 wyniki badań należy wyraźnie podkreślić nie tylko szeroki zakres, ale przede wszystkim wysoki poziom naukowy przeprowadzonych prac eksperymentalnych. Doktorantka konsekwentnie, w sposób przemyślany i kompleksowy analizowała wpływ szerokiej gamy związków krzemooorganicznych na właściwości użytkowe powłok na ich bazie. Na znaczącą wartość poznawczą pracy składają się także wyniki, które uzyskała weryfikując wpływ oczyszczania podłoża, metody modyfikacji powierzchni oraz sposobu nanoszenia powłok na ich właściwości użytkowe. Doktorantka z sukcesem opracowała metodę otrzymywania materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych oraz uzyskała preparaty, które cechują się nie tylko pożądanymi parametrami kąta zwilżania i właściwościami (super)hydrofobowymi oraz przeciwmgielnymi, ale również wysoką stabilnością co bezsprzecznie jest oryginalnym osiągnięciem i dodatkowo znaczącym z punktu widzenia możliwości wykorzystania uzyskanych wyników badań w praktyce gospodarczej.

W związku z powyższym, po zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marta Kaczmarek, z całym przekonaniem stwierdzam, że przeprowadzone w ramach dysertacji badania znacząco poszerzają wiedzę w zakresie badań dotyczących funkcjonalnych powłok na bazie związków krzemooorganicznych, a także posiadają istotny walor aplikacyjny. Ponadto, przedstawiona do recenzji dysertacja wskazuje na obszerną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie nauki chemiczne oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

#### 4. Dorobek naukowy doktorantki

Doktorantka jest współautorką 4 publikacji naukowych, związanych z tematem realizowanym w ramach rozprawy doktorskiej, znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*. W jednej z nich dyplomantka jest pierwszą autorką, co świadczy, że miała istotny wpływ na przygotowanie i opracowanie zawartych w publikacji badań. Ponadto, mgr inż. Marta Maria Kaczmarek jest współautorką 9 doniesień na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Ponadto, doktorantka brała udział w realizacji 2 projektów naukowych: OPUS 19 (NCN, UMO-2020/37/B/ST5/03266, lata 2023-2024) i OPUS 15 (NCN, UMO-2018/29/B/ST8/00913). Na uwagę zasługuje fakt, że Pani mgr inż. Marta Kaczmarek uzyskała Stypendium Rektora dla najlepszych studentów za rok akademicki 2015/2016 oraz nagrodę za poster na międzynarodowej konferencji 19th International Symposium on Silicon Chemistry – ISOS 2021 (Tuluza, Francja).

#### 5. Ocena redakcji pracy

Praca została napisana poprawnym i bogatym językiem, a Dyplomantka prawidłowo operuje nomenklaturą fachową. Warto podkreślić, że część literaturowa została dobrze zaplanowana, a poruszone w niej zagadnienia opisane w sposób przejrzysty, czytelny i interesujący. Dysertacja została także prawidłowo oraz starannie przygotowana pod względem edytorskim.

#### Wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek „Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych”, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Autorki w dyscyplinie nauki chemiczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, spełniając w pełni wymogi stawiane rozprawom doktorskim w świetle obowiązujących przepisów prawa. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną dysertacji, szeroki zakres, oryginalność przeprowadzonych prac i ich znaczący walor aplikacyjny, a także dorobek naukowy Pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o wyróżnienie przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej.

*Patrycja Woźniakowska*



dr hab. inż. Patrycja Wojciechowska, prof. UEP  
Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań  
Instytut Nauk o Jakości  
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Poznań, 06.02.2025 r.

**Wniosek o wyróżnienie**  
**rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek**  
**pt.: „Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania**  
**materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych”**

W pracy pt.: „Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych” Pani mgr inż. Marta Maria Kaczmarek przedstawiła opracowanie metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych, zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych, z wykorzystaniem organofunkcyjnych związków krzemu. Doktorantka cel główny pracy osiągnęła poprzez kompleksowe ujęcie problemu badawczego weryfikując w toku prac eksperymentalnych wpływ przygotowania powierzchni na docelowe właściwości użytkowe, oceniając efektywność wybranych sposobów nanoszenia powłok na powierzchnię, określając wpływ zastosowanego związku krzemoorganicznego na właściwości powłoki, wpływ morfologii powierzchni na jej zwilżalność, a także porównując właściwości powierzchni modyfikowanych z udziałem i bez krzemionek. Za istotne osiągnięcie należy uznać opracowanie prostej i skutecznej metody otrzymywania preparatów powłokotwórczych i powłok na ich bazie o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych, które charakteryzują się wysoką stabilnością podczas przechowywania zarówno w warunkach niskich, pokojowych, jak i wysokich temperatur.

W ramach pracy Doktorantka, poprzez analizę wpływu sposobu oczyszczania szklanego podłoża na właściwości powłoki, wytypowała najbardziej skuteczny roztwór myjący. Kolejno, szczegółowo przeanalizowała warunki nakładania powłoki, określając jak należy dobierać parametry procesu powlekania. Za szczególnie istotną z punktu widzenia naukowego należy uznać część dysertacji poświęconą weryfikacji najbardziej skutecznych związków krzemoorganicznych, spośród 20 przebadanych w pracy, za pomocą których Doktorantka uzyskała, stosując opracowaną procedurę, powłoki o pożądanym kącie zwilżania i cechach użytkowych. Ponadto, należy podkreślić wysoką skuteczność otrzymanych związków i powłok funkcjonalnych, jako preparatów o pożądanym przejrzystości, hydrofilowości oraz właściwościach przeciwmgielnych, co Doktoranta udowodniła w sposób kompleksowy za pomocą szeregu technik badawczych, w tym pomiarów kąta zwilżania. Skuteczność przeprowadzonych modyfikacji oceniła za



pomocą spektroskopii FT-IR, przejrzystość z wykorzystaniem metody UV-VIS, a morfologię otrzymanych powłok na bazie krzemionek analizując chropowatość powierzchni. Dodatkowo przeprowadziła badania wielkości cząstek, powierzchni właściwej oraz rozkładu i objętości porów.

Powłoki z udziałem 3-(metoksy(polietylenoksy)tiopropyl)-trimetoksysilanu (EO 7) oraz 3-(metoksy(polietylenoksy)tiopropyl)-trimetoksysilanu (EO 12) wykazywały właściwości superhydrofilowe nawet po 14 dniach przechowywania. Bardzo dobre właściwości przeciwmgielne, a także wysoką stabilność podczas przechowywania pokrytych podłoży uzyskano dla powłok z udziałem powyżej wskazanych związków, jak również 3-(hydrokso(polietylenoksy)tiopropyl)-trimetoksysilanu (EO 7), 3-(hydrokso(polietylenoksy)tiopropyl)-trimetoksysilanu (EO 12), 3-((metoksy(polietylenoksy)dekaniano)tiopropyl)-trimetoksysilanu (EO 7) oraz 3-((metoksy(polietylenoksy)dekaniano)tiopropyl)-trimetoksy-silanu (EO 12). Dla 3-(metoksy(polietylenoksy)tiopropyl)-trimetoksysilanu (EO 12) wysoką skuteczność przeciwmgielną odnotowano nawet po 8 miesiącach przechowania preparatu powłokotwórczego. Z kolei w przypadku zastosowania krzemionek modyfikowanych silanami o długich łańcuchach alkilowych Doktorantka uzyskała powłoki o właściwościach superhydrofobowych, co jest istotnym osiągnięciem z punktu widzenia możliwości ograniczania stosowania związków fluorowanych.

W mojej ocenie, przeprowadzone w ramach dysertacji badania znacząco poszerzają wiedzę w zakresie badań dotyczących funkcjonalnych powłok na bazie związków krzemoorganicznych, a także posiadają istotny walor aplikacyjny. Wykonane prace eksperymentalne i uzyskane materiały o właściwościach przeciwmgielnych są znaczącym osiągnięciem z punktu widzenia możliwości wykorzystania wyników badań w praktyce gospodarczej. Ponadto, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową przeprowadzonych badań i dyskusję wyników, a także dorobek naukowy Doktorantki wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o jej wyróżnienie.

*Patrycja Wojcińska*