



**Politechnika Łódzka**

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

## **Recenzja**

**rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Karasiewicz,  
pt. „ Fluorofunkcyjne związki krzemoorganiczne jako prekursorzy  
materiałów silnie hydrofobowych”.**

Przedmiotem pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Karasiewicz jest opracowanie efektywnych syntez fluorofunkcyjnych pochodnych silanów, polisiloksanów i silsekwioxsanów oraz zastosowanie tych pochodnych do wytworzenia powłok o właściwościach hydrofobowych i superhydrofobowych. Praca wykonana została w Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Pracowni Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych pod kierunkiem prof. dr hab. Hieronima Maciejewskiego, zatem w słynnej poznańskiej szkole związków krzemoorganicznych. Doktorantka miała więc możliwość nabycia wiedzy i doświadczenia w grupie badawczej o bardzo wysokiej pozycji krajowej i zagranicznej, i jak to wynika z lektury pracy doktorskiej, te możliwości wykorzystała.

Układ pracy jest tradycyjny, cechujący rozprawy z zakresu chemii eksperymentalnej. Na 190 stronach tekstu zawarto 60 stron przeglądu literatury, opis wstępnych syntez i metod badawczych obejmuje 16 stron, wyniki badań i ich omówienie, podsumowanie zaś 86 stron. Przegląd literatury jest oparty na 217 pracach, stanowi w zasadzie wyczerpującą monografię na temat materiałów hydrofobowych, otrzymywania i właściwości fluorofunkcyjnych związków krzemoorganicznych i ich zastosowania. Jest to kompendium wiedzy oparte na najnowszej literaturze, w zdecydowanej większości przypadków z ostatnich 10 lat. Na uwagę też zasługuje fakt uwzględnienia w części literaturowej danych umieszczonych w patentach światowych.

Przedstawiona do oceny praca doktorska jest napisana bardzo poprawnym, komunikatywnym językiem, co niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią rozprawy. Nie jest niestety wolna od drobnych błędów korektorskich.

W pracy doktorskiej mgr inż. Joanna Karasiewicz przewijają się wątki zarówno poznawcze jak również aplikacyjne. Te ostatnie coraz rzadziej są obecne w dysertacjach realizowanych w polskiej chemii. W mojej opinii prace o charakterze poznawczym powinny mieć odniesienia praktyczne, a te w ocenianej pracy są szczególnie widoczne.

Doktorantka wykonała syntezy fluorofunkcyjnych związków krzemu, wykorzystując proces hydrosililowania fluoroalkilowych eterów allilowych.

Otrzymała i scharakteryzowała:

- fluorokarbofunkcyjne silany o różnej długości łańcucha i zawartości fluoru
- fluorofunkcyjne polisiloksany o różnej długości łańcucha siloksanowego i różnej długości podstawników fluoroalkilowych
- znaczną liczbę polisiloksanów zawierających podstawniki fluorokarbofunkcyjne, oraz glicydoksypropylenowe lub trimetoksy-sililoetylenowe. Tak skomplikowane syntetycznie związki udało się uzyskać w wyniku następczego procesu hydrosililowania olefinami o różnej długości i z różnymi podstawnikami. Polisiloksany zawierały różną ilość grup Si-H.
- pochodne silseskwioksanów, zawierających zróżnicowane grupy funkcyjne o zmiennej, z góry zaplanowanej proporcji. Autorce po raz pierwszy udało się zsyntezować silseskwioksany zawierające mieszane grupy funkcyjne. Podobnie jak w przypadku polisiloksanów zastosowane zostały reakcje następcze hydrosililowania dwoma różnymi związkami.

Związki zostały zsyntezowane z dużymi wydajnościami, wyizolowane i prawidłowo scharakteryzowane metodami spektroskopowymi, szczególnie FTIR i NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ . Jedynie na stronie 94 zauważyłem błąd korektorski. Synteza dotyczyła 3-(oktafluoropentyloksy)propylo-trichlorosilanu, zaś widma tego związku (rys. 20,21,22) podpisano jako widma 3-(oktafluoropropyloksy)propylo-trichlorosilanu.

Za cenne uważam zainteresowanie się cieczami jonowymi jako substancji immobilizujących katalizatory. Siloksyłowy kompleks rodu rozpuszczono w cieczy jonowej, a następnie stosowano jako katalizator hydrosililowania. Najbardziej skuteczny okazał się metylosulfonian dimetylohydroksypiryliowy, nie obniża aktywności katalizatora po dziesięciokrotnym użyciu.

Doktorantka dokonała optymalizacji syntezy fluorofunkcyjnych pochodnych krzemoorganicznych. Reakcje można przeprowadzić w stosunkowo krótkim czasie, czy

ciśnieniu atmosferycznym i w zakresie niezbyt wysokich temperatur. Ze względu na obecność grup Si-H należy reakcje prowadzić w środowisku osuszonym, bezwodnym. Wydaje się, że są szanse przeniesienia skali laboratoryjnej syntez do skali przemysłowej i zdecydowanego obniżenia kosztów syntezy, szczególnie silseskwioksanów sfunkcjonalizowanych.

Z punktu widzenia aplikacyjnych zastosowań jest otrzymanie powłok hydrofobowych czy superhydrofobowych. Takie powłoki mają właściwości samoczyszczące, co doktorantka odnotowała na str. 165, pisząc, że „naniesiona kropla wody nie przyczepiła się do podłoża, a wręcz z niego uciekała”.

Doktorantka nanosiła na powierzchnie szkła otrzymane fluorofunkcyjne związki krzemu trzema różnymi sposobami:

- przez działanie ultradźwiękami na płytkę w roztworze modyfikującym
- przez wielokrotne zanurzenie
- nanoszenie z fazy gazowej.

Wydaje się, że najlepsze rezultaty uzyskano najbardziej prostą metodą, czyli wielokrotnego zanurzania. Na podstawie moich obserwacji dotyczących otrzymywania powierzchni superhydrofobowych zaproponowany sposób ich otrzymywania jest innowacyjny. Zazwyczaj starano się wykonać odpowiednie odwzorowania liści lotosu, płatków róży czy słonecznika dla otrzymania powierzchni samoczyszczących. Natomiast działania preparatu modyfikującego szyby w samochodach polega na naniesieniu nanochropowatej warstwy wosków. Wykorzystując odpowiednie reaktywne silany w różnej postaci oraz krzemionkę o cząstkach manometrycznych doktorantka uzyskała powierzchnie superhydrofobowe. Wykorzystała związki fluorowe, czyli uzyskała chemiczne powierzchnie hydrofobowe, natomiast doprowadzając krzemionkę otrzymała różne rozwinięte struktury na poziomie nanoskopowym, co doprowadziło do otrzymania powierzchni superhydrofobowych.

Autorka udowodniła, że na kąt zwilżania wodą zmodyfikowanych powierzchni ma wpływ długość podstawnika fluoroalkilowego. Jest to oczywiste. Natomiast przyłączenie do badanej powierzchni grup glicydylowych o dłuższych łańcuchach jest elementem nowości. Autorka prawidłowo przypisuje to powstawanie niejednorodnej powierzchni. Powierzchnie były badane metodą AFM i SEM, ale jako usługa zlecona na Politechnikę Poznańską. Były to badania fragmentaryczne. Myślę, że warto je rozszerzyć, bliżej potwierdzając otrzymanie struktury nanochropowatej. Mam uwagę do rys. 41, str. 143, przedstawione są tam zdjęcia powierzchni uzyskane metodą SEM, ale powiększenia 1,5 i 4 jest nieprawidłowo podane, bądź brak jest powiększenia pierwszego zdjęcia. Warto zaznaczyć, że lepsze efekty superhydrofobowe uzyskuje się w przypadku zastosowania krzemionki. Areosil 130, czyli

o powierzchni właściwej 130 m<sup>2</sup>/g niż Areosil 300. Musi być zatem odpowiednia chropowatość powierzchni.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr Joanny Karasiewicz można zaliczyć:

1. syntezę fluorofunkcyjnych silanów o różnej zawartości atomów fluoru, stosując fluoroalkilowe etery allilowe.

2. uzyskanie fluorofunkcyjnych polisiloksanów o różnej długości łańcucha siloksanowego i różnej ilości podstawników fluoroalkilowych.

- uzyskanie polisiloksanów o zadanej strukturze z mieszanymi grupami funkcyjnymi, zawierającymi grupy fluorokarbofunkcyjne, glicydoksypropylenowe lub trimetoksy-sililoetylenowe.

- syntezę silseskwioksanów zawierających dwa rodzaje grup funkcjonalnych

- zastosowanie do syntez cieczy jonowych, które immobilizują katalizator

- uzyskanie powierzchni hydrofobowych przez zastosowanie zsyntezowanych fluorofunkcyjnych pochodnych krzemooorganicznych.

- otrzymanie powierzchni superhydrofobowych przez odpowiednią modyfikację chemiczną i fizyczną szkła, doprowadzając do powstania powierzchni hydrofobowych o odpowiedniej chropowatości.

**Podsumowując, praca doktorska Pani mgr Joanny Karasiewicz dotyczy aktualnego tematu badawczego o charakterze poznawczym i aplikacyjnym. Jej treść dowodzi umiejętności Doktorantki posługiwania się literaturą naukową i wyciągania uogólnionych wniosków. Przedstawiona praca zawiera kilka elementów naukowych o znaczeniu poznawczym. Świadectwem tego jest między innymi dorobek publikacyjny, opublikowanych i wysłanych do druku artykułów, jednego przyznanego patentu, 11 zgłoszeń patentowych, w tym 3 międzynarodowych. Wyniki badań były prezentowane na 6 konferencjach krajowych i 11 międzynarodowych. W mojej opinii współautorstwo w tak licznych zgłoszeniach patentowych świadczy o wyjątkowo nowatorskiej tematyce badawczej i uzyskania oryginalnych wyników.**

**Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska w zupełności spełnia warunki Ustawy i Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004r i proszę Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w**

**Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Joanny Karasiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

**Jednocześnie, ze względu na wyjątkowo dużą wartość naukową i aplikacyjną pracy, zebrany materiał eksperymentalny i ich prawidłowy opis i interpretację uważam, że praca zasługuje na wyróżnienie. Zatem jeżeli zostały spełnione pozostałe warunki wyróżnienia rozpraw doktorskich określone przez Wydział, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Joanny Karasiewicz.**

Łódź, dnia 22.04.2013r.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'J. Zebonik'.