



dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRz
Wydział Chemiczny
Katedra Polimerów i Biopolimerów
e-mail: lbyczynski@prz.edu.pl

Rzeszów, 10.02.2025r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek pt. **„Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych”**, wykonanej w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego.

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Kaczmarek dotyczy sposobu otrzymywania materiałów charakteryzujących się określoną zwilżalnością, przy zastosowaniu organofunkcyjnych związków krzemu. Praca wpisuje się w trendy badawcze poszukiwania materiałów powłokowych o określonych właściwościach funkcjonalnych m.in. samoczyszczących, antyoblodzeniowych czy przeciwmgielnych. Warto zauważyć, że badania przedstawione w pracy były realizowane w ramach dwóch projektów sfinansowanych przez Narodowe Centrum Nauki pt. Pochodne krzemooorganiczne, zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów (OPUS 19, UMO-220/37/B/ST5/03266 oraz u nr INNOTECH-K3/IN3/39/22131/NCBIR/14) oraz Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych (OPUS 15, UMO-2018/29/B/ST8/00913), co może dodatkowo świadczyć o istotności problemu badawczego. W związku z tym uważam, że wybór tematu pracy doktorskiej jest dobrze uzasadniony zarówno ze względów poznawczych oraz aplikacyjnych.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi klasyczną formę w postaci zwartego opracowania naukowego, obejmującego 134 strony tekstu z 42. rysunkami i 29. tabelami. Ma typowy układ dla tego typu prac, składający się z wprowadzenia, przeglądu literatury, celu pracy, części doświadczalnej, omówienia wyników przeprowadzonych badań, podsumowania i sformułowania wniosków. Przy pisaniu części literaturowej Doktorantka wykorzystała 130

starannie przytoczonych pozycji literaturowych. Stanowią je głównie w artykuły naukowe, ale także obecne są monografie i patenty, co wskazuje na dobre rozeznanie Doktorantki w literaturze, dotyczącej poruszanej tematyki badawczej. Pracę uzupełnia streszczenie w języku polskim i angielskim, oraz spis dorobku naukowego Autorki. Przydatnym w trakcie czytania jest również zestawienie skrótów i akronimów, powszechnie używanych w tekście oraz spis tabel i rysunków.

Część literaturowa została podzielona na trzy główne rozdziały. W pierwszym - który dotyczy ogólne zwilżalności powierzchni - Doktorantka scharakteryzowała pojęcie zwilżalności i jego obecność w naturze. Przytoczyła również informacje o podstawowych, teoretycznych modelach zwilżania oraz opisała metody wytwarzania powierzchni chropowatych. W drugim rozdziale Doktorantka szczegółowo przedstawia otrzymywanie, właściwości i przykładowe zastosowania dla materiałów, których powierzchnia charakteryzuje się różną zwilżalnością, w tym hydrofilowych i superhydrofilowych, hydrofobowych i superhydrofobowych, oleofobowych i superoleofobowych oraz superomnifobowych. Ostatni rozdział części literaturowej został poświęcony szczegółowej charakterystyce procesu zol-żel w tym sposobom otrzymywania powłok i funkcjonalizacji krzemionek. W mojej opinii zagadnienia opisane w części literaturowej zostały przedstawione w sposób jasny i spójny w oparciu o poprawnie dobraną literaturę, co pozwala stwierdzić, że Pani mgr inż. Marta Kaczmarek ma szeroką wiedzę teoretyczną w zakresie założonej tematyki badawczej.

Zasadniczym celem dysertacji było opracowanie metody otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych z wykorzystaniem organofunkcyjnych związków krzemu, dążąc do uzyskania powierzchni hydrofobowych jak i hydrofilowych. Osiągnięcie założonego celu wymagało od Doktorantki opanowania zarówno metodyki otrzymywania krzemionek i powłok, charakterystyki strukturalnej modyfikowanych pochodnych krzemoorganicznych, jak i metod badań właściwości uzyskanych materiałów, w tym m.in. rozkładu wielkości cząstek, analizy powierzchni właściwej, rozkładu i objętości porów, chropowatości powierzchni a nade wszystko - kąta zwilżania wodą za pomocą goniometru.

W pierwszej części badań eksperymentalnych Doktorantka postawiła sobie za cel zbadanie wpływu sposobu oczyszczania powierzchni podłoża szklanego i sposobu nanoszenia powłoki, w tym warunków powlekania zanurzeniowego na właściwości uzyskanej powłoki. Do mycia szkła zastosowała pięć metod, jednak do dalszej optymalizacji wyselekcjonowała już tylko trzy. Niestety nie podała czym kierowała się wybierając akurat te metody oraz jakie są możliwe przyczyny różnic kątów zwilżania wodą w stosunku do płytki nieoczyszczonej.

Dodatkowo, przyjmując za kryterium optymalizacyjne jedynie wyniki kątów zwilżania wodą i analizując wyniki zawarte w tabelach 5 – 7 przy uwzględnieniu wartości odchylenia standardowego, należy moim zdaniem być bardziej krytycznym w formułowaniu wniosków, co do doboru najoptymalniejszej metody mycia podłoża szklanego. W tej części zbadano również wpływ wybranych parametrów procesu powlekania zanurzeniowego na kąt zwilżania wodą otrzymanych powłok o charakterze hydrofobowym, stosując w tym celu n-oktylotrietoksylsilan oraz hydrofilowym – przy użyciu 3-(metoksy(polietylenoksy)tiopropyl) trimetoksylsilanu i 3-((metoksy(polietylenoksy)dekaniolo)tiopropyl)trimetoksylsilanu, wyciągając poprawne wnioski. Efektem tej części było zaproponowanie dość osobliwej metody nanoszenia powłoki hydrofilowej, która polega na wielokrotnym przetarciu powierzchni szkła za pomocą ręcznika papierowego nasączonego roztworem organofunkcyjnego związku krzemu.

Kolejna część pracy dotyczyła wytwarzania powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych. Doktorantka zbadła wpływ sześciu związków krzemoorganicznych funkcjonalizowanych grupą polieterową, o różnych strukturach (tj. silanów, siloksanu i silatranu) na właściwości zwilżające, potwierdzając hydrofilowe właściwości dla wszystkich uzyskanych powłok. Do dalszych badań zdecydowała się wybrać funkcjonalizowane silany. Przebadła sześć pochodnych różniących się długością łańcuchów polieterowych, obecnością grupy estrowej i zakończeniem, które stanowiły grupy hydroksylowe lub metoksylowe. Za pomocą spektroskopii FT-IR-ATR potwierdzono naniesienie powłoki, a technika UV-VIS posłużyła do badania przejrzystości optycznej w zakresie 400 – 700nm. Niestety, podczas dyskusji nie poruszono kwestii potencjalnego mechanizmu adhezji powłoki ze szkłem, co byłoby interesujące z poznawczego punktu widzenia oraz nie podano czy powłoki różniły się grubością, co mogłoby mieć wpływ na transparentność. Na podstawie badań kąta zwilżania wodą zauważono różnice w hydrofobowości powłok w zależności od budowy organofunkcyjnego silanu, uzyskując dla trzech próbek powierzchnie superhydrofilowe. Badania stabilności czasowej właściwości hydrofilowych preparatów wykazały dodatkowo, że dla większości z nich kąt zwilżania wodą pozostaje na zbliżonym poziomie. Największą zmianę właściwości zwilżalności powłoki - z hydrofilowej do superhydrofilowej - uzyskano po 10 dniach dla próbek, zawierających długie łańcuchy alkilowe i wiązania estrowe, co ma wynikać z ich specyficznej budowy, przez co wg Doktorantki spowolnione zostają reakcje hydrolizy i kondensacji funkcjonalizowanego trialkoksylsilanu. *Niemniej jednak czy rozważana była możliwość zajścia hydrolizy wiązania estrowego w łańcuchu alkilowym w czasie przechowywania preparatu?* Zbadana została również stabilność czasowa właściwości

hydrofilowych samych powłok przechowywanych w warunkach laboratoryjnych przez 31 dni. Także w tym przypadku największy spadek kąta zwilżania wodą zaobserwowano dla próbek modyfikowanych pochodną z wbudowanymi wiązaniami estrowymi. Pozytywne wyniki tych badań skłoniły Doktorantkę do zwiększenia długości czasu badań o kolejne 21 dni i zastosowania kontrolowanych warunków temperaturowych tj. -20 i 60°C . Jednak, mimo że można się domyślić tendencji zmian zwilżalności, jakie mogą zajść w temperaturze pokojowej przez ten dodatkowy czas, to jednak moim zdaniem powłoki powinny zostać przebadane również w takich warunkach referencyjnych. Doktorantka trafnie analizuje tendencje zmian wartości kątów zwilżania powłok, zauważając spadek hydrofilowości po ponad dobie w temp. 60°C dla układów zawierających grupy hydroksylowe i wiązania estrowe w alkilowym łańcuchu modyfikatora, co wiąże ze specyficzną budową próbek. *Proszę o rozwinięcie tej kwestii tzn. jak poprzez strukturę zastosowanego modyfikatora można wytłumaczyć zmniejszenie hydrofilowości próbki poddanej czasowemu działaniu temp. 60°C i brak tego efektu w temp. -20°C ?*

W dalszej części pracy dotyczącej powłok hydrofilowych Doktorantka zbadła właściwości przeciwmgielne uzyskanych powłok, co jest istotne z aplikacyjnego punktu widzenia. Wszystkie powłoki charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością światła, która była większa niż dla samego podłoża, co potwierdzono badaniami spektroskopii UV-VIS. Analizowano również stabilność czasową właściwości przeciwmgielnych przygotowanych preparatów oraz powłok a także wpływ gwałtownych zmian temperatury. Również w tym przypadku preparaty z wbudowanym wiązaniem estrowym charakteryzowały się gorszymi wynikami właściwości przeciwmgielnych przy dłuższym czasie przechowywania, natomiast praktycznie nie uległy one zmianie dla powłok naniesionych na szkło i kondycjonowanych przez dwa miesiące w warunkach laboratoryjnych. Podsumowując wyniki badań w tej części pracy można stwierdzić, że Doktorantka opracowała metodę otrzymywania powłok o dużej zwilżalności, którą charakteryzuje znaczny potencjał aplikacyjny.

Ostatnia część rozdziału z wynikami badań własnych dotyczy otrzymywania i analizy krzemionek o właściwościach hydrofobowych, które modyfikowano silanami o długich łańcuchach alkilowych lub zawierających fluor oraz o właściwościach hydrofilowych. Dodatkowo przeprowadzono modyfikację komercyjnie dostępnych krzemionek AEROSIL 130V i AEROSIL 300. Na podstawie analiz kąta zwilżania wodą powierzchni uzyskanych z krzemionek, w których występowały długie łańcuchy alifatyczne lub atomy fluoru wykazano, że wpływ na hydrofobowość powłok wywiera zarówno długości łańcucha alkilowego jak również stężenie organofunkcyjnego silanu. Wartym podkreślenia jest też fakt uzyskania przez

Doktorantkę powłok z udziałem alkilofunkcyjnych silanów, które charakteryzują się większą hydrofobowością w porównaniu do analogicznych układów, w których występowały atomy fluoru. Ponadto otrzymała powłoki ze zmodyfikowanych krzemionek o właściwościach hydrofilowych, dla których niemożliwe stało się określenie kąta zwilżania wodą, ze względu na natychmiastowe rozlanie się jej po powierzchni. *Czy obserwowano tu dodatkowe efekty związane np.: z absorpcją wody albo dezintegracją powłoki? Czy dla zróżnicowania właściwości hydrofilowych tych próbek próbowano zmodyfikować sposób badania np. poprzez zmniejszenie objętość kropli wody?* Część zmodyfikowanych krzemionek analizowano również pod kątem wielkości cząstek, powierzchni właściwej oraz rozkładu i objętości porów.

Zbadano również wpływ dwuetapowego sposobu powlekania niemodyfikowanych płytek szklanych oraz takich, które zostały pokryte krzemionkami komercyjnymi i syntezowaną w laboratorium, na właściwości hydrofobowe. W większości przypadków wykazano przewagę powlekania zanurzeniowego nad metodą z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej w aspekcie zwiększenia hydrofobowości. Co istotne, porównując wyniki kątów zwilżania wodą powłok uzyskanych w procesie dwuetapowym do powłok otrzymanych wcześniej z analogicznych modyfikowanych krzemionek zauważano, że te drugie charakteryzują się wyższymi kątami zwilżania, co może być związane z morfologią powierzchni.

Silany zawierające łańcuchy alkilowe o zmiennej długości posłużyły do modyfikacji komercyjnych krzemionek AEROSIL 130V i AEROSIL 300. Na podstawie analiz kąta zwilżania wodą powierzchni uzyskanych z krzemionek Doktorantka wykazała, że wpływ na hydrofobowość powłok wywiera zarówno długość łańcucha alkilowego, jak również stężenie organofunkcyjnego silanu. Ponadto, na podstawie analizy obrazów z mikroskopu konfokalnego dla wybranego modyfikatora przy jednym stężeniu zauważyła związek wielkości cząstek komercyjnych krzemionek użytych do modyfikacji z chropowatością i kątem zwilżania wodą.

Konkludując, uważam, że pani mgr inż. Marta Kaczmarek wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością prowadzenia badań i analizy wyników a wyznaczony przez nią cel pracy został zrealizowany. Przedstawione przez ze mnie uwagi mają charakter polemiczny i nie wpływają ujemnie na ogólną pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji.

Warto dodać, że Doktorantka ma swoim dorobku współautorstwo czterech publikacji w czasopiśmie znajdujących się na liście Journal Citation Reports (JCR). Ponadto dziewięciokrotnie zaprezentowała rezultaty swoich badań podczas krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych. Uczestniczyła także w charakterze doktoranta-stypendysty w dwóch projektach finansowanych ze środków NCN. Doktorantka jest również

laureatką nagrody ISOS 2021 Poster Award Winner przyznanej w 2021 roku za poster na międzynarodowej konferencji 19th International Symposium On Silicon Chemistry odbywającej się w Tuluzie oraz uzyskała Stypendium Rektora dla najlepszych studentów w roku akademickim 2015/2016.

Podsumowując, uważam że przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wymagania uwzględnione w art. 187 *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i dopuszczenie mgr inż. Marty Kaczmarek do publicznej obrony.

Lukasz Byczyński ✓