Warszawa, 30.08.2016 r.

Dr hab. inż. Tomasz Sosnowski, prof. PW
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechniki Warszawskiej
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Anny Wamke** pt.

Charakterystyka monowarstw i filmów Langmuira-Blodgett tworzonych przez funkcjonalizowane silseskwioksany

(promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska,
promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Dopierała)

Wprowadzenie

Nierozpuszczalne filmy powierzchniowe tworzone na powierzchni ciecz-gaz (warstwy Langmuira) a następnie przenoszone na powierzchnie podłóż stałych metodą Langmuira-Bloggett (LB) lub Langmuira-Schaefera (LS) od blisko stu lat zajmują ważne miejsce w badaniach z zakresu fizykochemii powierzchni. Nieustające po dziś zainteresowanie warstwami Langmuira spowodowane jest przede wszystkim potrzebą charakteryzacji nowych związków o potencjalnym zastosowaniu jako modyfikatory powierzchni materiałów, lecz również pojawieniem bądź upowszechnieniem się nowych technik charakteryzacji warstw powierzchniowych zarówno w układzie ciecz-gaz, jak i osadzonych na powierzchnię ciała stałego. Niewątpliwie jednym z wiodących obszarów rozwoju technologicznego ostatnich lat są nanomateriały, do których możemy zaliczyć zarówno układy koloidalne zawierające elementy fazy dyspersyjnej o wielkości z zakresu 10^{-9}-10^{-7} m, jak i obiekty makroskopowe funkcjonalizowane nanocząstkami w celu uzyskania nowych właściwości fizykochemicznych, a w efekcie - użytkowych. Duże możliwości aplikacyjne otwiera nanostrukturalna modyfikacja warstw wierzchnich ciał stałych, mająca wielorakie zastosowania w materiałach o różnorodnym zastosowaniu (np. uzyskanie redukcji tarcia, wzrostu hydrofobowości, poprawy biozgodności).

W tym kontekście wybór tematyki ocenianej rozprawy doktorskiej wydaje się aktualny i w pełni uzasadniony. Doktorantka skupiła się w swoich rozważaniach na sporej grupie (około 20) nowych związków będących pochodnymi silseskwioksanów, które – dzięki szczególnej strukturze molekularnej - można zaliczyć do odpowiednio sfunkcjonalizowanych struktur nanometrycznych. Do badań właściwości cienkich filmów tych związków Doktorantka zastosowała kompleksową analizę monowarstw na powierzchni fazy wodnej oraz warstw

wytworzonych na płaskich powierzchniach szkła lub kwarcu. Pomimo że w ostatnim okresie odnotowuje się nieco więcej publikacji dotyczących własności warstwotwórczych a także prób praktycznego zastosowania związków tego typu, to wciąż pozostają one mało zbadane, co świadczy o nowatorskim charakterze podjętych badań.

Charakterystyka i ocena pracy

Oceniana praca doktorska jest bardzo obszerna (213 stron) i zawiera bogaty wykaz literatury anglojęzycznej (367 pozycji). Powyższe fakty, podobnie jak i sam sposób opracowania rozprawy, świadczą o rzetelnym i pełnym pasji podejściu Doktorantki do postawionych przed nią wyzwań badawczych.

Część literaturowa rozprawy (rozdział I, str. 8-63) została poświęcona ogólnym rozważaniom nad nanotechnologią i warstwami molekularnymi, które mogą pełnić funkcję filmów modyfikujących własności powierzchniowe. Doktorantka poświęciła sporo miejsca monowarstwom Langmuira i metodom ich badania, a także technikom nanoszenia cienkich warstw na podłoża stałe, w tym z zastosowaniem transferów LB i LS. W ostatnim podrozdziale tej części zawarta jest charakterystyka poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów (POSS) oraz analiza istniejących doniesień literaturowych dotyczących badań filmów Langmuira i LB tworzonych przez te związki.

Na str. 64 Doktorantka formułuje cel, hipotezę badawczą i zakres pracy. Doktorat koncentruje się na udowodnieniu tezy, że poliedryczne oligomeryczne mono- i wielofunkcyjne sileskwioksany mogą tworzyć monowarstwy typu Langmuira i ultracienkie filmy powierzchniowe, zaś zaproponowany obszar badań obejmuje przede wszystkim szeroko zakrojoną analizę doświadczalną takich układów. Zakres zrealizowanych prac jest jednak szerszy (szczegółowo wymieniony w 9-ciu punktach na str. 64), obejmując również szereg wyzwań technicznych i metodycznych (np. ustalenie optymalnych warunków transferu LB). Zastosowane metody badawcze zostały przedstawione w rozdziale II (str.65-84), zaś wyniki wraz z omówieniem i dyskusją składają się na rozdział III (str. 85-190), po którym sformułowano najważniejsze wnioski (str. 191). Na stronach 192 i 193 zamieszczono streszczenia pracy - w języku polskim i angielskim.

Omawiając część doświadczalną pracy, trudno oprzeć się refleksji, że plan badań został założony aż nazbyt ambitnie. Wybór dużej liczby związków (niecałkowicie skondensowane POSS, fluorowane POSS, całkowicie skondensowane monofunkcyjne POSS oraz 3 typy wielofunkcyjnych fluorowanych pochodnych POSS - łącznie 21 różnych molekuł) spowodował, że nie każdy typ POSS mógł zostać przebadany w jednakowy sposób. Odnosi się więc czasem

wrażenie niekonsekwencji lub nawet pewnej przypadkowości doboru typu badań eksperymentalnych dla poszczególnych grup substancji. Szkoda, że na początku omawiania wyników dla każdego podtypu związków POSS zabrakło wyjaśnienia, jakie rodzaje pomiarów były wykonywane i dlaczego. Dodatkowo czytelność pracy i możliwość porównywania wyników uzyskanych dla kolejnych grup związków POSS utrudnia brak sekwencyjnej numeracji podrozdziałów zawierających wyniki poszczególnych pomiarów (np. *"Izotermy π-A"*, *"Współczynnik ściśliwości"*, itd). W efekcie, w pracy mamy zgromadzony bardzo obfity, lecz niełatwo przyswajalny materiał doświadczalny, któremu towarzyszy bardzo (a może: zbyt ?) szczegółowe omówienie każdego rezultatu. Dyskusja ma często spekulatywny charakter, gdyż dostępność zaawansowanych technik pomiarowych nie zawsze oznacza łatwą interpretację wyników uzyskiwanych za ich pomocą. Chęć zaprezentowania przez Doktorantkę jak największej ilości danych, które można było uzyskać z pomiarów sprawia też, że trudno jest stwierdzić, które z wyników Doktorantka uznaje za naprawdę istotne.

Zaprezentowane powyżej subiektywne wrażenie recenzenta nie kwestionuje jednak wysokiej jakości pracy oraz uznania, że Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością podejmowanej tematyki oraz umiejętnością zastosowania wielu wyspecjalizowanych technik badawczych. Na podkreślenie zasługuje użycie zarówno różnorodnych metod charakterystyki monowarstw w wadze Langmuira-Wilhelmy'ego (pomiar izoterm kompresji i histerez w cyklu kompresja-ekspansja, połączone z pomiarami potencjału powierzchniowego oraz wizualizacjami struktury powierzchni metodą BAM), jak i badania właściwości warstw molekularnych na powierzchniach stałych (pomiar zwilżalności oraz charakterystyka nanostruktury metodą AFM, a w wybranych przypadkach również stosując mikroskopię konfokalną i technikę IRRAS). W pracy udowodniono założoną tezę, uzyskując przy tym szereg nowych, wartościowych wyników doświadczalnych.

Dogłębna analiza pracy skłoniła mnie do sformułowania kilku uwag o charakterze merytorycznym, które wymagają wyjaśnienia przez Doktorantkę:

1. Jakie kryterium zakończenia kompresji (tj. min A ew. max π) przyjęła Doktorantka dla monowarstw poszczególnych związków? Pytanie to ma ważne znaczenie w kontekście dyskusji mierzonych histerez, gdyż można przypuszczać, że ich przebieg oraz wartość porównywanego następnie kryterium R_v zależy od stopnia sprężenia filmu.
2. W obserwowanych pomiarach utrata ciągłości monowarstwy (ang. *collapse*) ma dość nietypowy przebieg, gdyż w trakcie dalszej kompresji obserwuje się powolny, ale jednak monotoniczny wzrost π (np. Rys. 17 b). Odpowiada on dalszemu obniżaniu napięcia powierzchniowego mierzonego w układzie – jak to można zinterpretować, skoro odbywa się to już po osiągnięciu maksymalnego stężenia powierzchniowego badanego związku.

Przeprowadzone obserwacje BAM wskazują na powstawanie domen - czy jest zatem możliwe, że obserwowane plateau nie musi oznaczać utraty ciągłości filmu i tworzenia struktur trójwymiarowych, ale odpowiada przejściu fazowemu w monowarstwie?

3. Czystość stosowanych związków wynosiła min. 97%. Czy zanieczyszczenia towarzyszące tym substancjom mogły mieć własności warstwotwórcze i wpływać na otrzymane wyniki? Jak wiemy w badaniach monowarstw w wadze Langmuira nawet niewielka ilość zanieczyszczeń może powodować znaczne zmiany w przebiegu izoterm kompresji (stąd wymagane jest tak intensywne czyszczenie układu przed pomiarem).
4. W jakich warunkach przechowywano próbki stałe z naniesionymi warstwami do czasu kolejnych pomiarów kąta zwilżania (po tygodniu i dwóch tygodniach). Czy sposób przechowywania mógł mieć wpływ na wyniki ?
5. Parametr χ zdefiniowany przez stosunek powierzchni cząsteczkowych w chwili złamania (tj. $A_{collapse}$) oraz pojawienia się niezerowej wartości π (tj. $A_{lift\text{-}off}$), i nazwany przez Doktorantkę "kompresowalnością" filmu, nie jest chyba standardowy. Czy parametr ten był stosowany przez innych autorów, a jeśli tak, to jak brzmi jego anglojęzyczna nazwa ?
6. Proszę o komentarz nt. powtarzalności uzyskanych wyników.

Doktorantka nie ustrzegła się drobnych nieścisłości o charakterze merytorycznym - dla porządku przytaczam niektóre z nich:

1. str. 17 - kwestia terminologiczna. Stosowane urządzenie to raczej waga Langmuira-Wilhelmy'ego (ze względu na sposób pomiaru ciśnienia powierzchniowego). W klasycznej wadze Langmuira mamy do czynienia z wyznaczeniem π z bezpośredniego pomiaru siły działającej na pływak oddzielający powierzchnię z monowarstwą od powierzchni czystej subfazy. Takie urządzenia do niedawna były dostępne na rynku (m.in. Lauda Dr Wobser GmbH, RFN), jednak większość obecnie dostępnych urządzeń stosuje pośrednie wyznaczenie π w oparciu o pomiar napięcia powierzchniowego metodą płytkową Wilhelmy'ego.
2. str. 58 - "Badania in vivo z użyciem ludzkiej krwi pępowinowej" - przypuszczalnie chodzi jednak o badania prowadzone poza żywym organizmem, więc nie "in vivo"
3. str. 82 - rysunek 16 nie ilustruje wartości Z_{MIN} 0,32 nm zadeklarowanej w tekście.
4. str. 90 - Doktorantka pisze o „dynamicznym spadku ciśnienia powierzchniowego" po przekroczeniu punktu złamania (rys. 17). Takiego przebiegu $\pi(A)$ jednak nie widać na tym rysunku.
5. str. 105 - W dyskusji zależności wartości zastępczego momentu dipolowego (zdefiniowanego równaniami (3)-(4), zaś tutaj - chyba niesłusznie - nazywanego

"względnym") od ciśnienia powierzchniowego w oparciu o wykres przedstawiony na Rys.26, Doktorantka pisze o punkcie przegięcia zależności $\mu_z(A)$ - zależność taka jednak nie została przedstawiona w pracy.

6. str. 121 - bardzo nieprecyzyjnie zaznaczono $A_{lift\text{-}off}$ na wykresie $\pi(A)$ na rys. 36.
7. str. 161 - dyskusja wykresu przedstawionego na rys.71 wskazuje na przeciwne przebiegi zależności od przedstawionych na wykresie.

Praca została starannie opracowana pod względem językowym i edycyjnym. Spośród nielicznych usterek o charakterze redakcyjnym zwracam uwagę na:

1. brak kompletnego spisu symboli
2. str 39: *KCI* zamiast: *KCl*
3. brak definicji zmiennej σ występującej w równaniu (8)
4. W Tabeli 5 podano, że stosowano chloroform firmy Merck, w tekście poniżej tabeli - że dostawcą była firma Uvasol
5. str. 74 nie podano producenta wagi Langmuira-Wilhelmy'ego
6. str. 83: akaningowy zamiast: skaningowy
7. str. 193 zawiera wymagane streszczenie pracy w języku angielskim, jednak bez anglojęzycznego tytułu.

Przedstawione uwagi mają charakter porządkujący i nie obniżają mojej wysoce pozytywnej oceny rozprawy. Na zakończenie pragnę podkreślić fakt opublikowania częściowych wyników pracy doktorskiej w postaci dwóch artykułów zamieszczonych w wysoko punktowanych czasopismach (*Coll. Surfaces A*: IF_{2015} = 2,76 , *J. Phys. Chem. C*: IF_{2014} = 4,77). Stanowi to potwierdzenie nowatorstwa i wysokiego poziomu naukowego prowadzonych badań. Wyniki były też prezentowane jako doniesienia konferencji krajowych i zagranicznych.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt. *„Charakterystyka monowarstw i filmów Langmuira-Blodgett tworzonych przez funkcjonalizowane silseskwioksany"* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zaś jej Autorka wykazała się wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, wobec czego zostały spełnione wymagania stawiane przez stosowną ustawę przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora. Wnoszę zatem o dopuszczenie pani mgr inż. Anny Wamke do dalszych etapów przewodu doktorskiego.