

Prof. dr hab. Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak

Wydział Fizyki

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

W Poznaniu

### Recenzja

**Rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Talik pt.**

***„Badania dynamiki molekularnej układów nisko- i wysokocząsteczkowych w układach porowatych”***

Recenzowana rozprawa została wykonana w Instytucie Fizyki na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem profesora dra hab. Kamila Kamińskiego a promotorem pomocniczym pracy była prof. UŚ dr hab. Magdalena Tarnacka.

Przedstawiona dysertacja zawiera obszerny komentarz do treści zamieszczonych w pięciu współautorskich artykułach naukowych, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów prac. W każdej z tych prac doktorantka jest pierwszym autorem i jak wynika z przedstawionych oświadczeń współautorskich, jej udział w publikacjach jest znaczący.

Podstawowym celem przedstawionej pracy było zrozumienie molekularnych mechanizmów tworzenia się nanofaz towarzyszących przejściom fazowym substancji formujących szkło, ograniczonych w matrycach nanoporowatych. Określenie własności substancji w warunkach ograniczenia przestrzennego w nanoporach o różnej budowie i o zróżnicowanych wymiarach i kształtach porów jest obecnie kluczowe dla wyjaśnienia fundamentalnych problemów naukowych, istotnych dla optymalizacji rozwiązań aplikacyjnych takich jak np. magazynowanie energii, celowe dostarczanie leków, w nanoelektronice czy w zagadnieniach ochrony środowiska. Z uwagi na silny wpływ sił powierzchniowych, zredukowaną wymiarowość układu i ograniczenie przestrzenne, własności substancji ograniczonych w nanoporach różnią się znacznie od własności substancji swobodnych, prowadząc niekiedy do powstawania stabilnych form substancji, nie obserwowanych w układach swobodnych. Dotychczasowe badania zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne wykazują znaczący wpływ relacji oddziaływań adsorbent- adsorbat / adsorbat –adsorbat na własności nanofaz i przejść fazowych w układach nanoporowatych .

W przedstawionej do oceny pracy przeprowadzono badania dynamiki molekularnej polimerów, nisko- i wysokocząsteczkowych formujących fazę szklistą, w stanie swobodnym oraz w

warunkach ograniczenia przestrzennego, przy użyciu szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur. Temperatury szklistych przejść fazowych weryfikowane były również metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykonano badania tensjometryczne w celu określenia energii międzyfazowej a także badania spektroskopowe w podczerwieni (FT-IR) i metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Badania przeprowadzono dla modelowej substancji jaką był glikol polipropylenowy PPG-OH i jego dwie pochodne PPG-NH<sub>2</sub> i PPP-OCH<sub>3</sub>. Polimery te, o podobnej masie cząsteczkowej wykazywały jedno przejście szkliste w podobnej temperaturze, natomiast umieszczone w porach tlenku glinu o wymiarach rzędu 18-150 nm. wykazywały istnienie podwójnego przejścia szklistego w temperaturach niższych i wyższych niż w substancji swobodnej. Otrzymane wyniki wskazywały na istnienie dwóch frakcji molekularnych o zróżnicowanej mobilności w porach; frakcję mniej mobilną o wyższej temperaturze przejścia szklistego którą zinterpretowano jako warstwę kontaktową o dużym wpływie sił powierzchniowych, natomiast frakcję bardziej mobilną, o niższej gęstości upakowania molekuł, gdzie przejście szkliste obserwowano w temperaturach niższych niż w substancji swobodnej, zinterpretowano jako warstwę wewnętrzną w centrum porów. Takie podejście potwierdza fakt, że wartości temperatur obu przejść szklistych obserwowanych w porach zbliżają się do siebie w miarę wzrostu wymiarów porów, gdy efekt działania sił powierzchniowych nie jest już efektem dominującym w układzie, a temperatury obu przejść zbliżają się do temperatury przejścia szklistego substancji swobodnej. Jest to interesujący wynik ilustrujący zachowanie się substancji w układach porowatych. Analiza tych zjawisk dokonana metodą BDS pozwoliła wyróżnić i scharakteryzować dynamikę frakcji kontaktowej w porach, widocznej jako relaksacja segmentalna, charakteryzująca kooperatywne ruchy segmentów i odpowiedzialna za przejście szkliste. Stwierdzono, że temperatura przejścia szklistego badanych polimerów maleje wraz z ich malejącą zdolnością do tworzenia silnych wiązań wodorowych (PPG-OH, PPG-NH<sub>2</sub> i PPG-OCH<sub>3</sub>), co może być związane ze zmianą oddziaływań tych polimerów z matrycą w warstwie kontaktowej w wyniku modyfikacji grupy końcowej PPG. Na podstawie badań tensjometrycznych określono wartości energii międzyfazowej ciała stałe-ciecz definiowanej wg modelu Younga dla badanych polimerów na powierzchni tlenku glinu i przedstawiono zmiany temperatur zeszklenia zarówno w fazie kontaktowej jak i wewnątrz porów jako funkcję energii fazowej ciecz – ciało stałe. Stwierdzono, że wzrost energii międzyfazowej prowadzi do obniżenia temperatury przejścia szklistego w porach w stosunku do substancji swobodnej, na co wskazują również inne wyniki raportowane w literaturze. Jednakże, jak zauważa Autorka, liczne badania zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne polimerów w przestrzeniach ograniczonych wykazują efekty odwrotne; prace te konkludują, że silne oddziaływania powierzchniowe zmniejszają mobilność warstwy międzyfazowej co prowadzi do podwyższenia temperatury zeszklenia  $T_g$ . Jak wskazują Autorzy pracy, przyczyny tych rozbieżności mogą być związane z warunkami eksperymentów (różną szybkością chłodzenia) czy szorstkością powierzchni porów. Wydaje się, że szczególnie szorstkość powierzchni ma duży wpływ na wartości kątów zwilżania na ściankach porów; jak wykazano, mechanizmy zwilżania mogą wówczas zachodzić wg. modelu Cassie-Baxtera czy Wenzla, co prowadzi do podwyższenia (lub obniżenia) wartości kąta zwilżania na ściankach porów w stosunku do powierzchni gładkiej, charakteryzowanej przez model zwilżania Younga. Stwierdzono, że uwzględnienie tego zjawiska ma znaczący wpływ na wielkość oddziaływań

adsorbent/adsorbat i może je w znaczącym stopniu modyfikować. Niemniej wielostronna, systematyczna i wnikliwa analiza badanych przez Autorkę zjawisk stanowi duży wkład dla zrozumienia szklistych przejść fazowych polimerów wysokocząsteczkowych w mesoporach. Podobne badania przeprowadzone były również dla polimerów niskocząsteczkowych-poli(glikoli propylenowych) o masie cząsteczkowej 400 g/mol umieszczonych w porach tlenku glinu i tlenku krzemu o wymiarach 4 nm i 18 nm odpowiednio. W układach tych również odnotowano dwa przejścia szkliste. Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni wykazano znaczne wzmocnienie wiązań wodorowych substancji ograniczonej w porach krzemionkowych a nawet utworzenie trzech odrębnych frakcji molekuł: kontaktowej, pośredniej i rdzeniowej w tych porach. Wydaje się, że porównanie średnich wymiarów molekuł polimerów z wymiarami stosowanych porów mogłoby być tutaj istotne.

Wpływ energii międzyfazowej na dynamikę przestrzennie ograniczonych materiałów analizowano też dla szeregu innych polimerów wysoko- i niskocząsteczkowych zarówno w fazie swobodnej jak i ograniczonej w porach tlenku glinu o wymiarach 18 nm. Wyniki przedstawiono dla glicerolu, polimeru Hex-IBU i eteru diglicydylowego bisfenolu A (DGEBA). Dla dwóch ostatnich polimerów obserwowano również dwa przejścia szkliste w porach w temperaturach wyższych i niższych od temperatury zeszklenia substancji swobodnej, podczas gdy dla glicerolu obserwowane jest tylko jedno przejście szkliste w temperaturze bardzo zbliżonej do temperatury przejścia substancji swobodnej, Potwierdzają to również podobne czasy relaksacji rejestrowane dla przejść w obu układach. Badania tensjometryczne wykazały bardzo niską wartość energii międzyfazowej dla glicerolu, co mogłoby sugerować podobną dynamikę frakcji rdzeniowej i międzyfazowej zbliżoną do substancji swobodnej. Układ ten stanowi interesujący przypadek gdzie słabe oddziaływania powierzchniowe nie zmieniają zasadniczo własności ograniczonej nanofazy. Podobne badania wykonane dla 9 innych wysoko- i niskocząsteczkowych polimerów w mezoporach o wymiarze 18 nm pozwoliły nakreślić bardziej ogólny trend procesów zeszklenia obserwowanych w tych porach. Stwierdzono, że dla polimerów makrocząsteczkowych obniżenie temperatury przejścia molekuł rdzeniowych w stosunku do substancji swobodnych zależy w niewielkim stopniu od energii międzyfazowej układu, podczas gdy dla polimerów niskocząsteczkowych ten wpływ jest znaczący; natomiast podwyższenie temperatury przejścia szklistego molekuł przyściankowych w stosunku do substancji swobodnej wiąże się wyraźnie ze wzrostem energii międzyfazowej układu, mającej bezpośredni wpływ na własności fazy kontaktowej.

Byłoby bardzo interesujące scharakteryzowanie omawianych zjawisk zachodzących również w porach o mniejszych wymiarach niż 18 nm, ponieważ (również w przypadku małych molekuł) wymiar stosowanych porów ma znaczący wpływ na charakter przejść fazowych i ich temperaturę z uwagi na znaczący udział sił powierzchniowych w układzie. Takie badania wykonano dla glicerolu w matrycach porowatych o wymiarach rzędu 10 nm i wykazano że w mniejszych porach można zaobserwować podwójne przejście szkliste, podczas gdy w porach o większych wymiarach obserwuje się zachowanie glicerolu typowe jak dla substancji swobodnej. Autorka tłumaczy ten efekt lepszą zwilżalnością mniejszych porów, wydaje się jednak, że również wpływ sił powierzchniowych w bardzo małych objętościach jest bardziej znaczący w układzie i może doprowadzić do zmiany gęstości molekuł w warstwie kontaktowej.

Skutkowałoby to dwoma przejściami szklistymi przy czym przejście szkliste warstwy rdzeniowej, słabo modyfikowanej przez fazę kontaktową zachodziłoby wówczas w temperaturze bliskiej przejścia w substancji swobodnej.

Zastosowanie porów o niższych wymiarach (4 nm i 10 nm) o zróżnicowanych powierzchniach (tlenku glinu i tlenku krzemu) natywnych i silanizowanych (tworzących powierzchnie o charakterze hydrofobowym i hydrofilowym) do badań efektów ograniczenia monohydroksy alkoholi o różnej lokalizacji grup hydroksylowych pozwoliło zanalizować wpływ oddziaływań wodorowych na strukturę substancji ograniczonych. Badania wykonane metodami BDS i FT-IR wykazały, że związki te, zdolne do tworzenia struktur supramolekularnych o różnej architekturze, w warunkach ograniczenia w wyniku oddziaływań ze ściankami porów wykazują redukcję długości łańcucha supramolekularnych asocjatyw i zmianę architektury cząstek.

Podsumowując, należy zauważyć że dysertacja doktorska mgr Agnieszki Talik zawiera bardzo wnikliwą i wielostronną analizę wpływu zjawisk ograniczenia przestrzennego na własności wielu zróżnicowanych substancji. Może warto tutaj dodać, że ostatnio pojawiają się liczne prace teoretyczne i eksperymentalne sugerujące możliwość jednolitej interpretacji efektów ograniczenia. Prace te wykazują istnienie wysokich ciśnień w nanoporach; pochodzenie tego quasi-wysokiego ciśnienia przypisuje się silnym oddziaływaniom między ściankami porów i molekułami fazy ograniczonej (siłom kapilarnym), mocno zależnym od doboru adsorbentu i materiału porowatego a prowadzącym do efektywnych ciśnień w nanoporach, nieraz o rzędy wielkości wyższych niż w fazie objętościowej. Badania takie są obecnie intensywnie prowadzone.

Chciałabym też podkreślić dużą aktywność naukową mgr Agnieszki Talik. Jest ona współautorką 14 prac naukowych opublikowanych w wysoko ocenianych czasopismach, z których 5 stanowi podstawę Jej rozprawy doktorskiej. Redakcja rozprawy, gdzie we wstępie przedstawione są jej zasadnicze cele i problemy jakie będą rozwiązywane oraz zastosowane metody badawcze, a w dalszych rozdziałach omówienie wyników i wniosków badań z zamieszczonymi odpowiednimi publikacjami obrazuje wysoki poziom naukowy dysertacji. Wyniki uzyskane przy użyciu wielu eksperymentalnych metod badawczych, przedstawiające możliwości prognozowania rozwiązań niektórych ogólnych problemów związanych z własnościami szklistymi polimerów nisko- i wysokocząsteczkowych zaadsorbowanych w układach porowatych mogą mieć duże znaczenie aplikacyjne. Dlatego wnoszę o wyróżnienie przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Talik.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Agnieszki Talik pt. „*Badania dynamiki molekularnej układów nisko- i wysokocząsteczkowych w układach porowatych*” jest ważnym studium badawczym o mechanizmach tworzenia się nanofaz towarzyszących przejściom szklistym w nanoporach. Praca charakteryzuje się wysokim poziomem naukowym i całkowicie spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art.13 ustawy z dnia 14 marca 2003.

  
Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak