

Prof. dr hab. Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak

Wydział Fizyki

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

W Poznaniu

## **Recenzja**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Roksany Winkler pt.**

***„Wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w membranach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu”***

Recenzowana rozprawa została wykonana w Instytucie Fizyki im. Augusta Chełkowskiego na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem Pani dr hab. Karoliny Adrjanowicz.

Przedstawiona dysertacja zawiera obszerny komentarz do treści zamieszczonych w trzech 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 polimeru fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS) formującego 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 tensiometryczne w celu określenia energii międzyfazowej a także badania spektroskopowe metodą rozpraszania ramanowskiego. Interesującym aspektem przedstawionej pracy była bardzo zróżnicowana modyfikacja powierzchni membran porowatych i przeanalizowanie jej wpływu na charakter przejść szklistych PMPS w nanoporach, co pozwoliło bezpośrednio obserwować rolę sił powierzchniowych adsorbent/adsorbat w zjawiskach ograniczenia przestrzennego PMPS. Badania przeprowadzono dla modelowej substancji jaką był tlenek glinu a także tlenek glinu silanizowany dwoma substancjami: (3-aminopropyl)trimetoksyloksilanem (APTMS) oraz chlorotrimetyloksilanem (CTMS). Oczekuje się, że w wyniku silanizacji usunięte zostaną grupy hydroksylowe z powierzchni tlenku glinu (zastąpione czynnikami silanizującymi) i charakter ścianek stanie się bardziej hydrofobowy, co miałyby obniżać oddziaływania adsorbent/adsorbat w stosunku do tych oddziaływań w nie silanizowanym tlenku glinu. W każdym przypadku wymiar porów pozostawał ten sam i wynosił 50 nm. Inną chemiczną modyfikację powierzchni membran porowatych przeprowadzono przy użyciu wysoko polarnych jednostek kwasu fosforowego które oddzielano od siebie niepolarnymi grupami trietoksyloksilanowymi. W efekcie kontrolowana była polarność powierzchni AAO poprzez zmianę proporcji niepolarnych jednostek separujących i jednostek polarnego kwasu fosforowego. Następną interesującą metodą modyfikacji powierzchni tlenku glinu zastosowaną w pracy była technika osadzania warstw atomowych ALD polegająca na wytworzeniu cienkich warstw w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej. Przy użyciu tej metody powierzchnie membran AAO powlekane były tlenkiem hafnu, tlenkiem tytanu i tlenkiem krzemu odpowiednio, związkami o różnym stopniu hydrofobowości, charakteryzującymi się różną zwilżalnością wody. Tak zróżnicowana i bogata modyfikacja powierzchni porów podstawowych matryc AAO pozwalająca na kontrolowaną zmianę oddziaływań powierzchni porów z adsorbentem, przy zachowaniu (w większości przypadków) geometrii porów, dawała bardzo interesującą możliwość analizy wpływu warstwy kontaktowej i warstw wewnętrznych na zjawiska przejść szklistych obserwowanych w PMPS. Polimer ten, o masie cząsteczkowej 1800g/mol wykazywał jedno przejście szkliste w temperaturze 230 K, natomiast umieszczony w porach AAO o wymiarach rzędu 50 nm. i wyższych wykazywał 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. Analiza tych zjawisk dokonana metodą BDS pozwoliła wyróżnić i scharakteryzować dynamikę frakcji kontaktowej w porach, widoczną jako relaksacja segmentalna, charakteryzująca kooperatywne ruchy segmentów i odpowiedzialna za przejście szkliste. Stwierdzono, że silanizacja powierzchni porów zmienia uzyskane widma dielektryczne PMPS w stosunku do matrycy natywnej (z wyjątkiem powierzchni modyfikowanej czynnikiem CITMAS). W każdym przypadku obserwowano poszerzenie

obszarów relaksacji segmentalnej w stosunku do substancji swobodnej, typowe dla układów ograniczonych.. Badania ewolucji czasowej relaksacji segmentalnej pozwoliły stwierdzić że procesy równowagowania badanego polimeru obserwowane zarówno w natywnych jak i silanowanych matrycach mają identyczne skale czasowe. Termogramy DSC wykonane dla tych układów wykazują także, że temperatury przejść szklistych (zarówno  $T_{g1}$  jak i  $T_{g2}$ ) są bardzo zbliżone; ich wartości są bardzo nieznacznie niższe w matrycach silanowanych w stosunku do matryc natywnych. Efekt ten (szkoda że nie ma analizy błędu pomiaru) może jednak oznaczać nieznaczne obniżenia oddziaływań przysciankowych PMPS w matrycach silanowanych w stosunku do natywnych.

Wpływ polarności powierzchni na dynamikę przejść szklistych PMPS badano w zmodyfikowanych porach AAO gdzie jednostki polarne kwasu fosforowego oddzielano niepolarnymi jednostkami separującymi (od 0 do 24 jednostek) zwiększając w ten sposób sukcesywnie hydrofobowość powierzchni kontrolowaną za pomocą pomiarów kąta zwilżania wody na powierzchniach. . Wymiary porów wynosiły tu 80 nm. Analiza rozkładów czasów relaksacji segmentalnej wykazała brak znaczących różnic w kształcie procesu relaksacyjnego dla natywnych i modyfikowanych powierzchni. Dla wszystkich badanych układów obserwowano spowolnienie czasowe dynamiki segmentalnej polimeru, stwierdzono również że kinetyka równowagowania zależy od ilości niepolarnych grup na powierzchni porów. Wyznaczona na podstawie badań tensiometrycznych energia międzyfazowa polimer/matryca definiowana wg. modelu zwilżania Younga, wykazała duży wzrost w miarę wzrostu liczby jednostek niepolarnych na zmodyfikowanych powierzchniach porów. Analiza wartości temperatur przejść szklistych PMPS w tych matrycach, przedstawiona na termogramach DSC wykazuje bardzo nieznaczny, ale sukcesywny wzrost obu temperatur przejść szklistych PMPS w porach o rosnącej liczbie niepolarnych jednostek na powierzchni w stosunku do  $T_g$  rejestrowanych na powierzchni nie modyfikowanej, co wydaje się być efektem wpływu zmian oddziaływań PMPS z matryca porowatą, widocznych też jako zmiany energii międzyfazowej polimeru na modyfikowanych powierzchniach.

Zastosowanie metody modyfikacji matryc AAO poprzez chemiczne osadzanie na niej warstw nieorganicznych charakteryzujących się różnym stopniem hydrofobowości, wykonane dla porów o zróżnicowanych wymiarach pozwoliło wykazać, że poszerzenie rozkładu czasów relaksacji segmentalnej związane z niejednorodnością dynamiki segmentalnej zwiększa się wraz ze zmniejszeniem średnicy porów i większym stopniem hydrofobowości ścianek. Podobne wnioski o szybszej skali czasowej ruchów segmentalnych w porach o mniejszej średnicy wynikają z analizy czasów relaksacji segmentalnej PMPS w zmodyfikowanych matrycach. Obliczenia energii międzyfazowej PMPS w nanoporach wykazały jej najwyższą wartość dla polimeru umieszczonego w nanoporach z pokryciem tlenku krzemu, a najniższą dla najbardziej hydrofobowego pokrycia z tlenku hafnu. Przedstawione na termogramach DSC wartości temperatur zeszklenia  $T_{g2}$  dla tych układów (o wymiarach porów 50 nm) różnią się niewiele, ale konsekwentnie rosną dla układów o wyższej wartości energii międzyfazowej, podczas gdy temperatury  $T_{g1}$  pozostają praktycznie bez zmian. Wynik ten potwierdza znany z literatury fakt, że obniżenie temperatury przejścia szklistego molekuł rdzeniowych w stosunku do substancji swobodnych zależy w niewielkim stopniu od energii międzyfazowej układu,

podczas gdy ten wpływ jest już znaczący dla molekuł warstwy kontaktowej oddziaływującej bezpośrednio z powierzchnią i zwykle determinuje podwyższenie temperatury przejścia szklistego molekuł przyściankowych. Również wymiar porów jest tu istotnym parametrem. Efekt ograniczenia przestrzennego i siły powierzchniowe zwykle modyfikują również strukturę ograniczonych molekuł. Autorka, stosując metodę spektroskopii ramanowskiej zauważyła w ograniczonym PMPS zmiany w szkielecie siloksanowym i ustawieniu pierścieni benzenowych w stosunku do molekuły swobodnej niezależnie od stopnia hydrofobowości powierzchni porów.

Podsumowując, chciałabym zauważyć że dysertacja doktorska mgr Roksany Winkler zawiera bardzo wnikliwą i wielostronną analizę wpływu zjawisk ograniczenia przestrzennego na własności przejść szklistych w polimerach. 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 Roksany Winkler. Jest ona współautorką 6 prac naukowych opublikowanych w wysoko ocenianych czasopismach, z których 3 stanowi podstawę Jej rozprawy doktorskiej. Wyniki swoich badań przedstawiała też na konferencjach naukowych. Redakcja rozprawy, gdzie we wstępie przedstawione są 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 dobry poziom naukowy dysertacji.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Roksany Winkler pt. *„Wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w membranach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu”* 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

