



Kraków, 13.06.2022

dr hab. inż. Małgorzata Jasiurkowska-Delaporte
Instytut Fizyki Jądrowej PAN
ul.Radzikowskiego 152, 31-342, Kraków
Email: Malgorzata.Jasiurkowska-Delaporte@ifj.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Roksany Winkler
„Wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylo-
polisiloksanu umieszczonego w membranach nanoporowatych wykonanych z tlenku
glinu”**

Zasadniczym celem rozprawy doktorskiej mgr inż. Roksany Winkler było zrozumienie jak różne sposoby modyfikacji powierzchni ograniczającej wpływają na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w nanoporach matrycy wykonanych z tlenku glinu. Praca wpisuje się w toczącą się obecnie w literaturze światowej dyskusję na temat wpływu ograniczenia przestrzennego na przejście szkliste. Materia miękka zamknięta w nanoporach wykazuje interesujące własności nie tylko z poznawczego punktu widzenia, ale również aplikacyjnego. Szybki rozwój w dziedzinie medycyny, inżynierii materiałowej oraz elektroniki, któremu towarzyszy tendencja do miniaturyzacji sprawia, że niezbędne staje się zrozumienie własności materiałów w objętościach o rozmiarach nanometrycznych.

Praca doktorska mgr inż. Roksany Winkler ma formę przewodnika i obejmuje cykl trzech spójnych tematycznie artykułów A1, A2, A3, które zostały opublikowane w Langmuir (IF=3.882, 100 punktów ministerialnych) oraz Macromolecules (IF= 5.985, 140 punktów ministerialnych). Praca powstała na Uniwersytecie Śląskim pod kierunkiem dr hab. Karoliny Adrjanowicz w ramach projektu OPUS finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Publikacje są wieloautorskie co jest typowe w przypadku eksperymentalnych prac badawczych. We wszystkich mgr inż. Winkler jest pierwszym autorem. W artykułach A2, A3 pełni wraz z promotorem pracy rolę autora korespondencyjnego. Z załączonych oświadczeń Doktorantki oraz współautorów wynika, że jej wkład w powstanie prac był dominujący. Otrzymane wyniki Doktorantka zaprezentowała na dwóch konferencjach międzynarodowych. Mgr Winkler jest również pierwszą autorką jednej z trzech prac nie wchodzących w skład cyklu.

Recenzowana praca doktorska liczy łącznie 82 strony. Jej część wstępna obejmuje wykaz skrótów użytych w rozprawie, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wspomniany wykaz publikacji i występień konferencyjnych. Streszczenie zawiera krótką informację o motywacji badań, zastosowanych metodach eksperymentalnych oraz zakresie przeprowadzanych prac badawczych. W dalszej części rozprawy znajduje się szczegółowy opis celu pracy (rozdział 2) oraz ciekawie napisane wprowadzenie do tematyki związanej z



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

przejściem szklistym (rozdział 3) i ograniczeniem przestrzennym (rozdział 4). W rozdziale 5 przedstawione zostały metody modyfikacji powierzchni a mianowicie metoda sylanizacji oraz metoda osadzania warst atomowych (ALD). Rozdział 6 zawiera informacje na temat badanej substancji i użytych w badaniach membran porowatych. W rozdziale 7 omówiono techniki eksperymentalne wykorzystane do badań tj. szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS), różnicową kalorymetrię skaningowa (DSC) oraz metodę pomiaru kąta zwilżania. Zagadnienia związane z tematyką pracy zostały przedstawione w sposób zwięzły i przejrzysty co sprawia, że rozdziały 1-7 stanowią dla potencjalnego czytelnika bardzo dobre wprowadzenie do omawianych w rozdziale 8 oraz pracach A1, A2, A3 wyników eksperymentalnych. Rozdział 9 przedstawia czterostronnicowe podsumowanie otrzymanych rezultatów. Autorka odwołuje się do 66 pozycji literaturowych opublikowanych przez cenione wydawnictwa oraz czasopisma. Przewodnik zakończony jest wykazem rycin i tabel.

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad wpływem ograniczenia przestrzennego na dynamikę przejścia szklistego. Stwierdzono, że molekuly substancji umieszczonej w porach o rozmiarach nanometrycznych tworzą dwie frakcje: rdzeniową oraz przyściankową w wyniku oddziaływań molekuł z powierzchnią ograniczającą. Przejawem występowania dwóch frakcji jest zjawisko podwójnego zeszklenia obserwowane w badaniach kalorymetrycznych oraz pojawienie się dodatkowego procesu relaksacyjnego na widmach dielektrycznych. Charakterystyczne dla glassformerów umieszczonej w porach o nie modyfikowanych ściankach jest również odstępstwo temperaturowej zależności średnich czasów relaksacji α od zależności Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT) w pobliżu temperatury zeszklenia oraz poszerzenie piku relaksacyjnego procesu α w porównaniu do próbek objętościowych. Według ostatnich doniesień literaturowych efekt ograniczenia przestrzennego może zostać usunięty poprzez wielogodzinne równowagowanie próbki. W literaturze można znaleźć również informacje o możliwości wyeliminowania efektów powierzchniowych pojawiających się w wyniku oddziaływań pomiędzy substancją a ściankami porów poprzez zastosowanie odpowiedniej modyfikacji powierzchni. Wniosek taki został wyciągnięty głównie na podstawie badań dielektrycznych, w których nie zaobserwowano procesu relaksacyjnego związanego z frakcją przyściankową dla substancji w porach o modyfikowanych ściankach. Można by się zatem spodziewać, że w takim przypadku zjawisko podwójnego zeszklenia nie będzie obserwowane w pomiarach DSC. Warto również wspomnieć o braku systematycznych oraz kompleksowych badań dotyczących wpływu różnych sposobów modyfikacji powierzchni ograniczającej na dynamikę substancji szklotwórczych. Zadania tego podjęła się w niniejszej rozprawie doktorskiej mgr Winkler. Badania zostały przeprowadzone dla fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS) – lepkiej cieczy o temperaturze przejścia szklistego $T_g=230$ K. W pracy A1 Doktorantka przeanalizowała wpływ sylanizacji powierzchni na dynamikę badanej substancji. W eksperymentach wykorzystane zostały dwa czynniki sylanizujące o własnościach hydrofilowych ((3-aminopropyl)trimetoksylan, APTMOS) oraz hydrofobowych (chlorotrimetylosilan, CITMS). Badania wykonane metodą BDS wykazały, że temperaturowa zależność czasów relaksacji procesu α PMPS umieszczonego w porach modyfikowanych hydrofobowym



czynnikiem CITMS jest w całym zakresie temperatur zbieżna z wynikiem otrzymanym dla materiału litego. Z kolei dla substancji uwięzionej w porach modyfikowanych hydrofilowym czynnikiem APTMOS w niskich temperaturach zaobserwowano podobnie jak w przypadku porów natywnych odstępstwo $\tau_\alpha(T)$ od zachowania próbki objętościowej. Analiza kształtu piku relaksacyjnego procesu α wykazała podobne poszerzenie widma strat dielektrycznych dla PMPS w porach pokrytych CITMS jak dla powierzchni natywnej. Znacznemu poszerzeniu natomiast ulega pik relaksacyjny zarejestrowany dla polimeru umieszczonego w matrycach modyfikowanych APTMOS. Taki wynik wskazuje na znaczący wpływ oddziaływań pomiędzy powierzchnią ograniczającą a łańcuchami polimerowymi na ich ruchy segmentalne. Bardzo ciekawym rezultatem jest stwierdzenie obecności dwóch przejść szklistych na krzywych DSC otrzymanych dla PMPS w porach natywnych jak i silanizowanych. Hydrofobowość powierzchni nie wpływała również na wartości temperatury przejścia szklistego w frakcji rdzeniowej oraz przyściankowej. Uzyskane rezultaty prowadzą do ważnego wniosku, że chemiczna modyfikacja powierzchni porów czynnikiem CITMS i APTMOS ma wpływ na średnie czasy relaksacji segmentalnej natomiast nie hamuje powstawania warstwy przyściankowej.

W pracy A2 Doktorantka analizuje jak polarność ścianek porów wpływa dynamikę molekularną PMPS. W tym celu eksperymenty zostały przeprowadzone dla membran AAO, których ścianki porów zostały zmodyfikowane wysoce polarnymi jednostkami kwasu fosforowego (III) odseparowanych ściśle kontrolowaną liczbą niepolarnych jednostek trimetoksyksilanu. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla substancji umieszczonej w porach zmodyfikowanych czynnikiem silanizującymi CITMS oraz APTMOS nie zaobserwowano wpływu polarności ścianek na średnie czasy relaksacji α . Mgr Winkler zaobserwowała natomiast, iż zastosowana modyfikacja chemiczna powierzchni ograniczającej przeciwdziała powstawaniu międzywarstwy (znajdującej się pomiędzy warstwą przyściankową a frakcją rdzeniową), obserwowanej dla PMPS w porach natywnych w pomiarach DSC przy szybkości zmian temperatury 10 K/min. Interesującą konkluzją pracy A2 jest stwierdzenie, że wzrost niepolarnych jednostek na powierzchni porów skraca proces równowagowania układu. Autorka wykazała również, że zmniejszenie polarności powierzchni ograniczającej wpływa na wzrost energii międzyfazowej. Niemniej jednak badania nie potwierdziły zależności pomiędzy temperaturą zeszklenia układu a energią międzyfazową co sugerują wyniki literaturowe. Nasuwa się natomiast pytanie czy istnieje związek pomiędzy energią międzyfazową a czasem równowagowania substancji ograniczonej przestrzennie.

W ostatniej publikacji z cyklu (A3), Doktorantka zbadała dynamikę przejścia szklistego PMPS infiltrowanego do porów, których powierzchnia została pokryta przy użyciu techniki osadzania warstw atomowych trzema różnymi tlenkami tj. tlenkiem hafnu (HfO_2), tlenkiem tytanu (TiO_2) oraz tlenkiem krzemu SiO_2 . Uzyskano w ten sposób układy o różnej sile oddziaływań polimer-powierzchnia. Szczegółowa analiza termogramów wykazała, że zjawisko podwójnego zeszklenia występuje zarówno w układach o silnych działaniach



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

pomiędzy PMPS a ściankami porów, jak i w przypadku, gdy oddziaływanie substancja-powierzchnia jest słabe. Pewien niedosyt budzi brak wykresu temperaturowej zależności pochodnej przepływu ciepła dla PMPS umieszczonego w porach o średnicy 25 nm na Rysunku 8.20, co uniemożliwia czytelnikowi jednoznaczne zidentyfikowanie przejść szklistych. Podobnie jak w poprzednich pracach Autorka bada wpływ modyfikacji powierzchni porów na kształt piku relaksacji α PMPS. Badania doprowadziły do wniosku, że wartości parametr β_{KWW} uzyskane dla substancji uwięzionej w porach modyfikowanych są znacznie mniejsze niż dla próbki objętościowej. Zauważono, że parametr β_{KWW} maleje wraz ze zmniejszeniem średnicy porów natomiast nie jest wrażliwy na zmiany protokołu termicznego. Zaskakujące jest, że temperaturowa zależność średnich czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS umieszczonego w porach natywnych o średnicy 55 nm podczas ochładzania wykazuje w całym zakresie taki sam charakter jak dla materiału litego. Podczas, gdy dla analogicznego pomiaru dla polimeru w porach natywnych o średnicy 80 nm (Rysunek 8.9) zaobserwowano znaczne odstępstwo od zależności VFT. Można oczekiwać, że charakterystyczne przyspieszenie ruchów molekularnych materii ograniczonej przestrzennej w okolicy T_g będzie uwydatniać się wraz ze zmniejszeniem się średnicy porów. W przewodniku zabrakło mi komentarza na ten temat. Za trafne uważam zastosowanie spektroskopii Ramana w celu uzyskania informacji o zmianach konformacyjnych PMPS po umieszczeniu w porach.

Na zakończenie chciałam podkreślić, że w pracy doktorskiej mgr Roksany Winkler uzyskano bardzo ciekawe wyniki, istotne zarówno dla badaczy glass-formerów jak i z punktu widzenia rozwoju nanotechnologii. Doktorantka przeprowadziła obszernie i dobrze zaplanowane badania a następnie wnikliwie przedyskutowała uzyskane wyniki. Za najważniejsze osiągnięcia mgr inż. Roksany Winkler, przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej uważam:

1. Opis wpływu różnych form modyfikacji powierzchni porów matrycy wykonanych z tlenku glinu na dynamikę przejścia szklistego uwięzionego polimeru,
2. Wykazanie, że modyfikacja chemiczna powierzchni ograniczającej nie przeciwdziała tworzeniu się frakcji przyściankowej, o czym świadczy zjawisko podwójnego zeszklenia obserwowane na termogramach.
3. Pokazanie, że różne metody modyfikacji chemicznej powierzchni porów nie eliminują poszerzenia piku relaksacyjnego procesu α .
4. Zaobserwowanie, że polarność powierzchni ograniczającej wpływa na kinetykę równowagowania substancji.

Uważam, że przesłana do recenzji rozprawa czyni za dość wymogom stawianym pracą doktorskim. Z pełnym przekonaniem kieruję wniosek do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr inż. Roksany Winkler do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny uzyskanych w pracy wyników wnioskuję o jej wyróżnienie.

Małgorzata Janiszewska-Delaporte