



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 11.02.2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Patrycji Anny Krasuckiej
zatytułowanej

*„Wpływ wybranych parametrów syntezy na właściwości układów
typu porowaty polimer - żel krzemionkowy”*

opracowana na zlecenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
(pismo nr L.dz. 1254/WCH/D/18 z dnia 20.12.2018 r.)

Rozprawa doktorska Pani mgr Patrycji Anny Krasuckiej została zrealizowana w Zakładzie Adsorpcji Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Pracę wykonano pod kierunkiem Pana prof. dra hab. Jacka Goworka. Promotorem pomocniczym w ocenianej dysertacji jest Pani dr Agnieszka Kierys.

Oceniając merytoryczną stronę pracy doktorskiej brano pod uwagę trzy główne kryteria: oryginalność badań i ich nowatorski charakter, trafność wyboru problemu badawczego, metodologię postępowania, dobór wykorzystanych metod oraz technik badawczych, jak również poprawność interpretacji wyników oraz dyskusji skorelowanej z aktualnym stanem wiedzy. Ważny element oceny stanowi efektywność zrealizowanego celu badań, jak również użyteczny charakter pracy. Ponadto istotny, aczkolwiek dodatkowy, aspekt oceny stanowiły osiągnięcia naukowe Pani mgr Patrycji Anny Krasuckiej.

Intensywny rozwój nowoczesnej chemii, technologii chemicznej, inżynierii materiałowej czy dziedzin pokrewnych daje możliwość prowadzenia prac związanych z projektowaniem zaawansowanych, funkcjonalnych materiałów. Dzięki połączeniu dwóch lub większej liczby komponentów wytwarzane są produkty o zdefiniowanych, ulepszonych właściwościach i dużym znaczeniu użytkowym. Wśród nich istotne znaczenie mają materiały kompozytowe czy hybrydowe.

Do ich wytwarzania najczęściej wykorzystuje się związki nieorganiczne (tlenki, krzemiany, węglany, itp.) oraz polimery (poliolefiny, poliestry, elastomery etc.). Komponenty te charakteryzują się unikalnymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi, często odmiennymi. Stąd efektywne ich połączenie daje wiele korzyści, w tym ekonomicznych. Wśród dominujących nanokompozytów polimerowych można wyróżnić kompozyty krzemionkowo-polimerowe oraz ich praktyczne wykorzystanie.

O znaczeniu wyżej nakreślonych obszarów badawczych świadczą dane statystyczne zaczerpnięte z bazy SCOPUS, z dn. 19.01.2019 r. I tak dla poszczególnych obszarów tematycznych wynoszą one odpowiednio: *hybrid materials* – 1 038 220, *composite materials* – 1 793 846, *polymer silica composites* – 5 437, *porous polymers* – 411 189, *silica precursors* – 121 253, *drug delivery systems* – 747 982.

Kluczowe zagadnienia z ww. obszarów są domeną ocenianej pracy, co świadczy o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru oryginalnej tematyki badawczej.

Oceniana rozprawa doktorska została zredagowana w języku polskim i przedstawiona na 168 stronach maszynopisu. Pierwszy element pracy stanowią *Spis treści*, *Wstęp* oraz *Część literaturowa*. Kolejny rozdział to *Część doświadczalna*, zawiera on cel pracy, preparatykę materiałów, metodykę badań, opis zastosowanych metod badawczych, jak i omówienie uzyskanych wyników. Całość pracy wieńczą: *Podsumowanie i wnioski*, *Dorobek naukowy* oraz *Bibliografia* (piśmiennictwo stanowi 201 aktualnych pozycji publikacyjnych i monograficznych). Dziwi brak streszczeń w języku polskim, jak i angielskim, które są obligatoryjne w myśl obowiązującego prawa. Oceniana rozprawa zawiera 50 rysunków i 7 tabel. Jest estetycznie zredagowana, co przyczynia się do bardzo efektywnej absorpcji materiału przez czytelnika.

W części teoretycznej ocenianej pracy mgr Patrycja Krasucka dokonała opisu materiałów polimerowych przytaczając definicję i podział oraz charakteryzując najistotniejsze metody ich otrzymywania. Ze względu na zakres dysertacji, Doktorantka opisała ponadto porowate materiały polimerowe, wskazała najważniejsze kierunki zastosowań polimerów, a także zdefiniowała zjawisko pęcznienia – w ujęciu fizycznym i matematycznym. Kolejny rozdział poświęcono materiałom krzemionkowym. Autorka rozprawy doktorskiej dokonała opisu podziału krzemionki ze względu na pochodzenie i formę, wspominając także o jej budowie i właściwościach. Uważam, że część z tych informacji stanowi zbyt ogólny materiał – ponadto jest on powszechnie znany. Dalsze elementy przeglądu literaturowego dotyczą charakterystyki metod otrzymywania krzemionek uwzględniając techniki wysokotemperaturowe, strąceniowe oraz zol-żel. Również w tej części występują nieprawidłowości (pomyłki). Przykładowo klasyczne wytwarzanie żeli krzemionkowych (żele,

aerożele czy kserożele) nie bazuje na metodzie zol-żel lecz na procesie strącania. Niewątpliwie żele krzemionkowe mogą być wytwarzane metodą zol-żel ale idea tego procesu jest nieco inna (inne prekursory krzemu, inny mechanizm czy inne rozwiązania/podejście technologiczne). Z kolei bardzo wartościowy i syntetyczny materiał dotyczy nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych. Również opis metod charakterystyki materiałów kompozytowych stanowi ciekawe kompendium wiedzy, zwłaszcza dla osób zajmujących się czy mających zamiar pracować w tym obszarze naukowym. Pani mgr Patrycja Anna Krasucka scharakteryzowała najważniejsze techniki i metody, m.in.: niskotemperaturową sorpcję azotu, spektroskopię czasu życia pozytonów, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, AFM, profilometrię, spektroskopie FTIR, ramanowską i rentgenowską, a także termogravimetrię i różnicową kalorymetrię skaningową. Wg mojej wiedzy, wszystkie te techniki i metody są powszechnie stosowane celem profesjonalnego opisu materiałów kompozytowych i hybrydowych.

Pani mgr Patrycja Anna Krasucka zdefiniowała nadrzędny cel pracy, który wynika z uprzednio wykonanych prac w Zakładzie Adsorpcji Wydziału Chemii UMCS, jak i analizy literaturowej. Dotyczy on syntezy, modyfikacji, charakterystyki i zastosowania kompozytów polimerowo-krzemionkowych oraz żeli krzemionkowych otrzymywanych w wyniku kalcynacji kompozytów otrzymanych metodą pęcznienia. Do prawidłowego zrealizowania tego ambitnego celu Doktorantka zdefiniowała pięć głównych zadań badawczych, tj.: dokonanie opisu procesu pęcznienia porowatego polimeru Amberlite XAD7 w ciekłym i gazowym prekursorze żelu krzemionkowego; określenie wpływu rodzaju użytej matrycy polimerowej na strukturę uzyskanych kompozytów polimerowo-krzemionkowych i produktów ich wysokotemperaturowej obróbki (żeli krzemionkowych); zbadanie wpływu dodatku fazy krzemionkowej do usieciowanej matrycy polimerowej na wybrane właściwości fizykochemiczne uzyskanego kompozytu tj. zdolność do pęcznienia, wytrzymałość mechaniczną, rozszerzalność termiczną; określenie wpływu warunków syntezy, tj. podwyższonej temperatury i obecności substancji powierzchniowo czynnej oraz czynnika ekspandującego sieć polimeru na właściwości fizykochemiczne otrzymanych kompozytów polimerowo-krzemionkowych i żeli krzemionkowych; zbadanie wpływu obecności fazy krzemionkowej lub prekursora krzemionkowego na szybkość desorpcji substancji aktywnej z usieciowanego polimeru.

Pani mgr Patrycja Krasucka dokonała modyfikacji matrycy polimerowej na skutek transformacji prekursora żelu krzemionkowego w jej przestrzeni. Metodologia ta przyczynia się do zmian struktury morfologiczno-dyspersyjnej materiałów krzemionkowo-polimerowych na skutek optymalnego doboru składu reagentów i sposobu prowadzenia procesu.

Opisując zjawisko pęcznienia porowatego polimeru Amberlite XAD7 w ciekłym i gazowym tetraetoksylianem Doktorantka wykazała, że zarówno ciekły, jak i gazowy TEOS jest efektywnym

środkiem spęczniającym polimer Amberlite XAD7 ($SDv\% > 130\%$). Ponadto pęcznienie polimeru w ciekłym TEOS-ie, w temperaturze pokojowej, jest bardzo szybkie (wynosi ok. 30 s) i przebiega wieloetapowo; polimer nasączony TEOS-em wykazuje zwiększoną plastyczność i odporność mechaniczną. Z kolei pęcznienie polimeru XAD7 w gazowym tetraetoksyilanie odbywa się wolniej (ok. 5 godzin), ale także przebiega wieloetapowo.

Doktorantka na podstawie kolejnych badań udowodniła, że niezależnie od rodzaju zastosowanej matrycy polimerowej, otrzymano materiały kompozytowe w postaci sferycznych struktur charakteryzujących się wysokim stopniem homogeniczności fazy polimerowej i krzemionkowej. Stwierdziła także, że pęcznienie polimerów zależy w głównej mierze od ich polarności implikując dodatkowo zmiany ilościowe krzemionki, na skutek ich łączenia z TEOS-em. Przykładowo niepolarne polimery XAD4 i XAD16 słabo pęcznią w TEOS-ie, stąd otrzymane kompozyty cechuje niska zawartość krzemionki (około 10% wag.) i małe wartości parametrów opisujących porowatość, a umiarkowanie polarny XAD7 dobrze pęcznieje w silanie typu TEOS pozwalając uzyskać kompozyt o wysokiej zawartości krzemionki (około 25% wag.). Warto dodać, że żel krzemionkowy w kompozytach opartych na XAD4 i XAD16 lokuje się wewnątrz porów matrycy i nie powoduje zmian struktury polimeru, z kolei żel krzemionkowy w kompozycie opartym na XAD7 ulokowany jest zarówno w porach, jak i przestrzeniach międzylańcuchowych polimeru. Wytworzone materiały krzemionkowe w wyniku kalcynacji kompozytów zachowują sferyczną postać ziaren i zbudowane są z nanosfer SiO_2 o zróżnicowanej gęstości upakowania, a dodatkowo wszystkie uzyskane w wyniku kalcynacji kompozytów materiały krzemionkowe cechuje wysoka porowatość, jednak żel krzemionkowy uzyskany na bazie XAD7 charakteryzuje się wyjątkowo rozwiniętą strukturą porów.

Pani mgr Patrycja Anna Krasucka testując obecność żelu krzemionkowego w polimerze typu XAD7 udowodniła jednoznaczny jego wpływ na właściwości mechaniczne i fizyczne finalnych produktów. Zaobserwowano usztywnienie sieci polimeru oraz zmiany w rozszerzalności cieplnej powstałego kompozytu. Obecność krzemionki zwiększa pięciokrotnie odporność na zgniatanie powstałego materiału kompozytowego w porównaniu do niemodyfikowanego XAD7, a dwustopniowy przebieg kruszenia kompozytu potwierdza jego dwuwarstwową budowę, która można przypisać do typu *core-shell*.

W dalszych pracach eksperymentalnych Pani mgr Krasucka oceniała wpływ wartości temperatury syntezy na właściwości kompozytu polimerowo-krzemionkowego i produktu jego kalcynacji. Powszechnie wiadomo, że relatywnie wysoka temperatura wpływa na postęp reakcji hydrolizy i kondensacji silanów, jak i powoduje zmiany strukturalne polimerów. Doktorantka, na podstawie uzyskanych wyników wykazała istotne zmiany w parametrach strukturalnych generowanych

związków, w szczególności objętości porów i powierzchni właściwej. Również produkty otrzymane w warunkach przekraczających temperaturę zeszklenia polimerów cechują unikalne właściwości mechaniczne (zmiany plastyczności) i strukturalne (porowatość, homogeniczność etc.).

Ważnym aspektem pracy była ocena wpływu dodatku modyfikatorów (oleju silikonowego oraz surfaktantu) na właściwości kompozytu polimerowo-krzemionkowego i produktu jego obróbki termicznej (kalcynacji). Wykazano, że dodatek oleju silikonowego ogranicza skutecznie proces kurczenia się sieci polimerowej w trakcie transformacji prekursora, ale nie wpływa na jakość powstałego żelu i wydajność procesu żelowania. Dodatkowo kompozyt otrzymany w obecności oleju silikonowego cechuje zmniejszona chropowatość i większa jednorodność powierzchni ziarna oraz wyjątkowo duża zawartość SiO₂ (30% wag.). Ponadto materiał ten posiada pory o większej średnicy w stosunku do materiału niemodyfikowanego, a żel krzemionkowy powstały w wyniku kalcynacji modyfikowanego kompozytu ma postać cząstek o nieidealnie sferycznym kształcie z nieregularną powierzchnią, co wynika ze zmiany struktury ziarna polimeru w trakcie syntezy.

Również istotny wpływ na właściwości materiałów polimerowo-krzemionkowych ma kationoaktywny surfaktant – CTAB. Wykazuje on bardzo silną efektywność adsorpcji na ujemnie naładowanych nośnikach i powoduje zmiany w tworzeniu się struktur krzemionkowych. Te cechy opisano w literaturze przedmiotu. Pani mgr Patrycja Krasucka stwierdziła, że: wprowadzenie do środowiska reakcji surfaktantu pozwala otrzymać dwa produkty o różnej wielkości ziaren; morfologia oraz właściwości strukturalne uzyskanych produktów zależą od stężenia surfaktantu, rodzaju użytego prekursora krzemionki oraz środowiska reakcji; materiały kompozytowe uzyskane z dodatkiem CTAB-u cechują się bimodalnym rozkładem porów oraz niskimi wartościami parametrów strukturalnych – powierzchni właściwej i objętości porów (SBET i V_p). Z kolei zmieniając prekursor krzemowy wykazała, że: kompozyty uzyskane z udziałem TBOS-u wykazują znacznie niższą porowatość niż te uzyskane z użyciem TEOS-u, zwłaszcza dla materiału otrzymanego w środowisku zasadowym; żel krzemionkowy powstały w wyniku kalcynacji kompozytów uzyskanych w środowisku zasadowym z TEOS-u cechuje wysoka porowatość zwiększająca się wraz ze wzrostem ilości użytego surfaktantu, obecność trzech grup porów oraz morfologia typu *core-shell*; z kolei próbka otrzymana w obecności TBOS-u również wykazuje dwuwarstwową budowę, jednak upakowanie nanocząstek jest w tym przypadku gęstsze, a parametry porowatości są znacznie wyższe; sferyczne żele krzemionkowe otrzymane w środowisku kwasowym wykazują zupełnie inne cechy morfologiczne i strukturalne, niż te powstałe w obecności zasady; w przypadku obu prekursorów ziarna mają podobną morfologię, są nieregularne i mają charakterystyczne pęknięcia; porowatość

próbki uzyskanej z TEOS-u jest znacznie wyższa niż tej uzyskanej z TBOS-u, co wynika z różnic w szybkości hydrolizy i kondensacji zastosowanych prekursorów.

Ważnym stwierdzeniem jest również fakt, że powstała w roztworze dodatkowa drobnoziarnista frakcja żelu krzemionkowego, w przypadku użycia TEOS-u wykazuje wysoką porowatość wynikającą z obecności jednolitych pod względem rozmiaru, heksagonalnie ułożonych porów, co odpowiada strukturze krzemionki typu MCM-41/SBA-3; w zależności od środowiska reakcji ziarna różnią się morfologią.

Doktorantka, nie ograniczając się tylko do preparatyki nowych układów polimerowo-krzemionkowych, jak i ich wszechstronnej charakterystyki, postanowiła wybrane układy przetestować w charakterze nośników leków (użyła w tym celu porowaty polimer-żel krzemionkowy i porowaty polimer-tetraetoksylan). Jako związki testowe wykorzystwała niesteroidowe leki przeciwzapalne, tj. diklofenak sodu i naproksen. Na podstawie testów wykazano, że mechanizm uwalniania leków zależy od budowy nośnika, w szczególności od specyfiki dyfuzji przez powłokę wytworzoną z TEOS-u.

Do zrealizowanego istotnego celu naukowego i użytecznego, jak i ambitnych zadań Pani mgr Patrycja Anna Krasucka zastosowała niezbędne metody i techniki.

Praca została zredagowana bardzo poprawnie, a jej szata graficzna jest godna pochwały.

Generalnie dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie czy stylistyczne, których znaczenie można pominąć.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych.

1. Doktorantka wskazuje we wstępie, że krzemionkę można łatwo modyfikować np. poprzez wiązanie na powierzchni różnych grup funkcyjnych tzw. sposobem „grafting”. Jest to dość duże uproszczenie zważywszy na mechanizmy przebiegające w oparciu o reakcje kondensacji czy estryfikacji, itp.;
2. Na stronie 13 pracy pojawiło się niefortunne stwierdzenie „mikrofluidyka”. Proszę o interpretację tego pojęcia, z jego właściwym nazewnictwem;
3. Zawarte w tabeli 1 dane, z roku 2000, nie odzwierciedlają aktualnej konsumpcji amorficznych krzemionek. Rozwój wielu zaawansowanych technologii wymaga ich zastosowań w znacznie większych ilościach, zwłaszcza w ostatnich latach.
4. Mikroskopia elektronowa daje możliwość obserwacji w skali atomowej ale tylko w wypadku wysokorozdzielczej (HR-TEM). Tradycyjne urządzenia TEM, a w szczególności SEM nie mają takiej rozdzielczości.
5. Rys. 7, strona 38 maszynopisu. Adsorpcja gazów a nie adsorbacja gazów.

6. Str. 48. Podczas badań XRD stosuje się jedną długość fali (wynikającej z odpowiednio źródła promieniowania X) stąd nie otrzymuje się widm tylko dyfraktogramy.
7. Ponieważ przytoczony na stronie 51 materiał opisuje nie tylko cel pracy, osobiście dodałbym także jej zakres.
8. W opisie syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych czy materiałów krzemionkowych (np. na str. 53) całkowicie pominięto reakcję kondensacji. A w zależności od sposobu prowadzenia reakcji szybkość hydrolizy i kondensacji, jak i ich mechanizm, mają kluczowe znaczenie w generowaniu finalnych produktów.
9. Proszę o wyjaśnienie maksymalnych ilości upakowania testowanych substancji farmaceutycznych i powstałych różnic. Czy wynikały one tylko z budowy chemicznej leków, czy jeszcze z innych kryteriów?
10. Jak się domyślam na podstawie własnych doświadczeń, testy mechaniczne przeprowadzone przez Doktorantkę nastęrczały pewnych trudności. Czy zamieszczone wykresy (np. na rys. 19) są wynikiem jednego pomiaru? Jakie były zatem błędy pomiarowe i czy są to wyniki uśrednione z kilku testów?
11. Autorka dysertacji wzmiankuje, że nie można odróżnić nanosfer krzemionkowych od polimerowych na mikrofotografiach SEM. Trudno się z tym nie zgodzić. Niemniej jednak można przeprowadzić testy EDS, umożliwiające tzw. obrazowanie pierwiastkowe, wówczas łatwo można zinterpretować efektywność przeprowadzonych procesów.
12. Trudno się zgodzić z podsumowaniem przedstawionym na str. 118 maszynopisu. Jestem przekonany, że mechanizm hydrolizy i kondensacji nie przebiega identycznie bez i w obecności modyfikatora w postaci oleju silikonowego.
13. Sugerowanie Pani mgr Patrycji Krasuckiej zastosowanie innych metod badawczych wydaje się być mało eleganckie. Niemniej znając potencjał naukowy Wydziału Chemii UMCS, celem lepszego poznania mechanizmów oddziaływań matryca polimerowo-krzemionkowa – surfaktant, zalecam pomiary potencjału elektrokinetycznego i/lub ładunku powierzchniowego. Wówczas przedstawione rezultaty byłyby kompletne.
14. W uwalnianiu leków kluczowe wydaje się oddziaływanie substancji aktywnych z nośnikiem w funkcji pH i innych zmiennych. Proszę o podanie mechanizmu oddziaływania testowanych leków z nowo wytworzonymi nośnikami polimerowo-krzemionkowymi.

Powyższe uwagi czy sugestie mają charakter komentarza naukowego i nie pomniejszają wysokiej wartości ocenianej pracy.

Aktywność naukowa Pani mgr Patrycji Anny Krasuckiej wyrażona jest w postaci siedemnastu opublikowanych oryginalnych prac, w tym 7 bezpośrednio związanych z tematyką dysertacji doktorskiej. Doktorantka opublikowała swoje dokonania m.in. w tak prestiżowych czasopismach jak: *Acta Physica Polonica*, *Adsorption Science and Technology*, *Adsorption*, *Annales UMCS Sectio AA Chemia*, *Chemical Engineering Science*, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, *International Journal of Environmental Science and Technology*, *Journal of Molecular Liquids*, *Macromolecules*, *Microporous Mesoporous Materials* (3 prace), *RSC Advances*, *Saudi Pharmaceutical Journal*, *Surface Innovations* oraz *Thermochimica Acta*. Aktywność i efektywność publikacyjna jest zdumiewająca. Ponadto Doktorantka legitymuje się znaczącym udziałem konferencyjnym, gdzie zaprezentowała swoje osiągnięcia naukowe.

Należy podkreślić istotny wkład Pani mgr Patrycji Anny Krasuckiej w rozwój chemii i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia oryginalnych wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o bardzo wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są niepodważalnym dowodem Jej wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia dalszych badań naukowych czy pracy w jednostkach działalności gospodarczej.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Patrycji Anny Krasuckiej zatytułowanej „Wpływ wybranych parametrów syntezy na właściwości układów typu porowaty polimer - żel krzemionkowy” jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Wysokiej Komisji Doktorskiej oraz do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę niepodważalny wkład w rozwój uprawianej przez Panią mgr Patrycję Annę Krasucką dziedziny naukowej, wyróżniająco i jakościowo dorobek naukowy, jak i wykazaną ambicję i rzetelność naukową, stawiam wniosek o wyróżnienie dysertacji.

