



CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
Polskiej Akademii Nauk
Dział Polimerów

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Profesor dr hab. Stanisław Słomkowski

Telefon: (42)-680-3253

Fax: (42)-680-3261

E-mail: staslomk@cbmm.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Andrzeja Baliśa

wykonanej w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Hybrydowe materiały polimerowo-nieorganiczne na bazie meziporowatych cząstek krzemionkowych ze stałym rdzeniem - wielofunkcyjne nośniki i mikroreaktory

Przedmiotem recenzowanej rozprawy było opracowanie sposobu wytwarzania i możliwie wyczerpujące scharakteryzowanie cząstek polimerowo-krzemionkowych o litym rdzeniu i meziporowatej warstwie powierzchniowej oraz ich pochodnych modyfikowanych w sposób umożliwiający kontrolowaną absorpcję związków aktywnych/modelowych w meziporach i uwalnianie ich z meziporów pod działaniem czynników zewnętrznych. Wyniki badań w tej dziedzinie mogą okazać się cenne nie tylko ze względu na rozszerzenie wiedzy o charakterze odstawowym o funkcjonalnych materiałach polimerowo-krzemionkowych, lecz również, ze względu na ich potencjał zastosowań praktycznych, gdy przydatne są mikronośniki i mikroreaktory o właściwościach sterowanych przez czynniki zewnętrzne.

Pan mgr inż. Andrzej Baliś swoją pracę wykonał pod opieką prof. dr. hab. Szczepana Zapotocznego w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Zakładu Chemii Fizycznej i Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Zespół ten, założony i przez długi czas kierowany przez prof. dr. hab. Marię Nowakowską prowadzi prace dotyczące syntezy i fizykochemii polimerów przydatnych do zastosowań w obszarze biotechnologii i medycyny.

Chciałbym również zauważyć, że badania dotyczące pracy doktorskiej były przeprowadzone w ramach projektu TEAM finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.

Cele zostały jasno określone. Doktorant wyjaśnił i uzasadnił, dlaczego zaplanowane badania warto było przeprowadzić i omówił związki między poszczególnymi obiektami badań. Rozprawa jest ciekawym przykładem nanoinżynierii umożliwiającej wytwarzanie kilkusetnanometrowych cząstek o złożonej strukturze wewnętrznej, dzięki której mogą one pełnić funkcję kompletnych urządzeń. Ich przydatność w medycynie i biotechnologii jest oczywista. Sądzę, że mogą znaleźć również zastosowanie w procesach katalizowanych chemicznie lub fotochemicznie, bądź też indukowanych ultradźwiękami.

Dalsza, zasadnicza część recenzji zawiera oceny poszczególnych elementów rozprawy, zarówno dotyczących aspektów naukowych jak i formy prezentacji wyników badań.

Umiejętności przygotowania opracowania naukowego w formie pisemnej

Rozprawa doktorska ma układ i formę tradycyjne. Poszczególne jej części są logicznie uporządkowane. Na początku znajduje się szczegółowy spis treści. Po nim streszczenia w językach polskim i angielskim, w których doktorant wymienił również cele pracy. Dalej, czytelnik znajdzie bardzo pomocny wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów. Po wykazie symboli i skrótów doktorant umieścił *Część literaturową* liczącą 40 stron. Zasadniczy jej fragment dotyczy sposobów wytwarzania różnych postaci materiałów krzemionkowych, głównie mezoporowatych, sposobów ich modyfikacji, określania struktury, zawiera ponadto opisy ich najważniejszych właściwości. Podstawą tej części jest obszerna, licząca 115 pozycji literatura. Pan mgr inż. Andrzej Baliś w bardzo ciekawy sposób przedstawił historię badań materiałów krzemionkowych, przede wszystkim mezoporowatych i przypomniał oryginalne prace zawierające pierwsze opisy sposobów otrzymywania tych materiałów. Literatury, która była podstawą *Części literaturowej* nie ograniczał jednak tylko do prac „historycznych”. Prace z ostatnich pięciu lat stanowią prawie 30% wszystkich omawianych. Zasadniczy fragment *Części literaturowej* dopełniają zwięzłe opisy podstaw wybranych metod syntezy i modyfikacji cząstek krzemionkowych oraz zjawiska bezpromienistego przekazywania energii wzbudzenia, jakie wykorzystywał w swojej pracy.

Rozdział zatytułowany *Część eksperymentalna* (liczący 89 stron), w którym doktorant opisał badania własne i przeanalizował ich wyniki, został podzielony na cztery w znacznym stopniu autonomiczne podrozdziały. Materiał w każdym z podrozdziałów został uporządkowany w podobny sposób, jak to ma miejsce w wypadku publikacji. Każdy rozpoczyna opis

materiałów i stosowanych metod. Po nim został opisany sposób przeprowadzanych doświadczeń. Następnie doktorant umieścił omówienia wyników. Każdy zamykają zwięzłe sformułowane wnioski. Wspomniane podrozdziały zawierają opisy: syntezy i charakterystyki mikrocząstek krzemionkowych ze stałym rdzeniem i mezoporowatą powłoką (SCMS), syntezy i charakterystyki materiałów polimerowo-krzemionkowych SC-PNIPAM i SCMS-PNIPAM, Syntezy i charakterystyki fotoaktywnej współkondensowanej krzemionki (SCAMS) oraz syntezy i charakterystyki materiałów krzemionkowych pokrywanych cienką warstwą siloksanową SCMS-C-LbL.

Rozprawę zamykają zwięzłe podsumowanie badań własnych, bibliografia i lista prac i osiągnięć składających się na dorobek naukowy doktoranta.

Struktura rozprawy jest logiczna i przygotowana w sposób przemyślany. Wykresy, schematy i fotografie są czytelne, starannie wykonane i dobrze opisane. Praca została napisana poprawnym językiem. Błędy redakcyjne są nieliczne. Mam tylko uwagę dotyczącą zastosowania przez doktoranta terminu „ciekły kryształ”. Wzorując się na użyciu tego terminu w literaturze z jakiej korzystał (np. pozycja 35 bibliografii, Y. Wan and D. Zhao, Chem. Rev., 2007, 107, 2821-2860) pan mgr inż. Andrzej Baliś powielił błąd zawarty w tej pracy. Mianowicie, struktury, jakie nazywa micelarnymi ciekłymi kryształami, nimi nie są ani ich nie przypominają, bowiem w wypadku sferycznych miceli nie może występować niezbędne w stanie ciekłokrystalicznym uporządkowanie orientacyjne dalekiego zasięgu (sferyczne micela mają symetrię obrotową względem dowolnie skierowanej osi). Definicja stanu ciekłokrystalicznego jest następująca: liquid-crystal state (LC state) [or liquid-crystalline state] - Mesomorphic state **having long-range orientational order** and either partial positional order or complete positional disorder (definicja IUPAC w Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008). Na powyższą nieprawidłowość zwracam uwagę, ponieważ zamieszanie w terminologii powoduje kłopoty w zrozumieniu tekstów.

Ocena wiedzy doktorant w dziedzinie w jakiej prowadził prace badawcze

Nie przypominam sobie abym dotychczas miał przyjemność rozmawiać z doktorantem. W tej sytuacji odstawą mojej oceny może być wyłącznie sama rozprawa. Jestem pewien, że udział w obronie pozwoli mi na poszerzenie podstawy oceny. Po zapoznaniu się z *Częścią literaturową* i z opisem badań własnych doktoranta uważam, że jego wiedza o procesach

odpowiedzialnych za syntezę cząstek krzemionkowych i o mechanizmach ich powstawania jest wyczerpująca. Bardzo dobrze orientuje się również w zagadnieniach związanych z samoorganizacją łańcuchów polimerowych i powstawaniem struktur micelarnych. Ponadto, mogę stwierdzić, że pan mgr inż. Andrzej Baliś potrafi tę wiedzę wykorzystywać do planowania nowych sposobów syntezy prowadzących do wytwarzania cząstek krzemionkowych o zaplanowanej strukturze. Pan mgr inż. Andrzej Baliś zna procesy polimeryzacji rodnikowej, w szczególności kontrolowanej polimeryzacji ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Przy czym, nie jest to tylko wiedza „książkowa”, lecz również umiejętność jej praktycznego wykorzystania w badaniach prowadzonych przez doktoranta. Zna procesy wytwarzania cienkich warstw z łańcuchów przeciwnie naładowanych polielektrolitów. Dysponuje wiedzą o polimerach czułych na czynniki zewnętrzne. Orientuje się w zakresie zjawisk fluorescencji i potrafi je wykorzystywać, jako narzędzie w badaniach struktury nanomateriałów. Zna sposoby badań materiałów porowatych. Jest dobrze przygotowany do analizy wyników badań struktury nanomateriałów.

Metody badawcze i opisy przeprowadzanych doświadczeń oraz jakość i interpretacja uzyskanych wyników

Podczas wykonywania pracy doktorskiej pan mgr inż. Andrzej Baliś w twórczy sposób wykorzystał podstawową metodę Stöbera wraz z jej późniejszymi wariantami do otrzymywania nano- i mikrocząstek krzemionkowych o złożonej budowie wewnętrznej; cząstek z litym rdzeniem zapewniającym im dobre właściwości mechaniczne oraz mezoporowaną powłoką umożliwiającą lokowanie w niej i uwalnianie związków małowcząsteczkowych. Zastosował metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej do syntezy cząstek o termoczulącej warstwie powierzchniowej. Z sukcesem wykorzystał metodę warstwa-po-warstwie do otrzymania cząstek krzemionki o budowie lity rdzeń – mezoporowata powłoka pokrytych ultracienką wielowarstwą dodatnio i ujemnie naładowanych siloksanowych polielektrolitów. Otrzymywane w ten sposób cząstki okazały się przydatne do absorpcji w mezoporach i uwalniania małowcząsteczkowych związków obdarzonych ładunkiem elektrycznym kontrolowanych przez zmianę przepuszczalności ultracienkiej polisiloksanowej powłoki indukowanej zmianami temperatury.

Otrzymywane cząstki, zarówno o budowie lity rdzeń – mezoporowata warstwa powierzchniowa jak i ich sfunkcjonalizowane pochodne, doktorant charakteryzował stosując wiele różnych i komplementarnych metod analitycznych. Budowę chemiczną i strukturę

częstek doktorant badał wykorzystując: mikroskopię elektronową (SEM, TEM i Cayo-TEM), porozymetrię, spektroskopię w podczerwieni, spektrofotometrię UV-Vis oraz rentgenowską dyfraktometrię proszkową. Cząstki pokryte szczotkami termoczułego polimeru doktorant otrzymywał metodą ATRP. Ich właściwości badał stosując spektroskopię w podczerwieni, termograwimetrię i analizę elementarną. Właściwości mezoporowatej warstwy cząstek, w tym absorpcji i uwalniania fluoryzującego barwnika Rh6G, oceniał stosując spektroskopię fluorescencji, zarówno stacjonarnej jak i rozdzielczej w czasie. Metody oparte na podstawie fluorescencji Pan mgr inż. Andrzej Baliś stosował również do badań cząstek krzemionki fotoaktywnej otrzymywanej na drodze współkondensacji typowych alkoksylanów i alkoksylanów zawierających fluorofory. Właściwości fotoaktywne takiej krzemionki charakteryzował badając zjawisko bezpromienistego przeniesienia energii z jej udziałem.

Specjalna grupa badań była związana z cząstkami pokrytymi ultracienkimi warstwami polielektrolitów. Proces powstawania kolejnych warstw polielektrolitów doktorant badał mierząc zmiany ich potencjału zeta po przyłączeniu kolejnej warstwy a ich właściwości absorpcyjne stosując odpowiednie barwnikowe wskaźniki.

Z powyższych uwag wynika, że pan mgr inż. Andrzej Baliś dysponuje umiejętnościami eksperymentalnymi w bardzo szerokim zakresie. Potrafi również prawidłowo analizować wyniki doświadczeń. Wysoko oceniając pracę mgr. inż. Andrzeja Balisia muszę jednak zwrócić krytyczną uwagę na dwa elementy. W badaniach cząstek krzemionki z wykorzystaniem metod fluorescencji rozdzielczych w czasie doktorant zadowolili się podaniem wartości czasów życia i odpowiednich amplitud bez pogłębionej dyskusji o czym takie (trójeksponencjalne) przebiegi świadczą. Szkoda również, że doktorant nie postarał się, aby znaleźć laboratorium, w którym mógłby zarejestrować widma ^{29}Si CP-MAS NMR. Takie badania dostarczyłyby najbardziej bezpośredniej informacji o strukturze krzemionki, to znaczy o ilościowych udziałach atomów krzemu wchodzących w skład poszczególnych grup.

Rozwój wiedzy będący wynikiem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej

Cel, jaki postawił przed sobą pan mgr inż. Andrzej Baliś został w pełni osiągnięty. Praca jest świetnym przykładem inżynierii molekularnej i makromolekularnej w skali wielkości cząstek koloidalnych. Wkład doktoranta w rozwój wiedzy polega przede wszystkim na opracowaniu sposobów wytwarzania koloidalnych „urządzeń” pełniących funkcje pojemników, w których części można umieszczać w sposób odwracalny pożądane cząsteczki. Przy czym, „zawory”

molekularne, w jakie te pojemniki są wyposażane, pozwalają na ich „załadowanie” i „opróżnianie” w sposób dobrze kontrolowany.

Istotnym osiągnięciem doktoranta jest nie tylko praktyczna weryfikacja pomysłu związanego z konkretną zasadą budowy mikrocząstek krzemionkowych, lecz również pokazanie, że możliwe jest otrzymanie różnych wariantów cząstek o właściwościach dopasowanych do konkretnych zastosowań. Oczywiście, stosunkowo wyczerpująca charakterystyka otrzymanych materiałów ma także istotny wpływ na poszerzenie wiedzy o koloidalnych materiałach funkcjonalnych. Biorąc powyższe pod uwagę, nie mam wątpliwości, że praca doktoranta jest ważna i zainspiruje innych badaczy.

Dorobek naukowy

Na dorobek naukowy mgr. inż. Andrzeja Balisia składają się cztery prace opublikowane w czasopiśmie z bazy JCR (Journal Citation Report) oraz liczne (19) prezentacje konferencyjne.

Doktorant zdobył cenne doświadczenie uczestnicząc w realizacji czterech projektów badawczych oraz podczas trzytygodniowego stażu w zespole profesora Schöhherra w Siegen w Niemczech.

Podsumowanie

Uwzględniając wszystkie elementy oceny stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pana mgr. inż. Andrzeja Balisia spełnia wszystkie warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 z późniejszymi uzupełnieniami.

W związku z powyższym, w pełni przekonany przedstawiam Wysokiej Radzie Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosek o dopuszczenie pana mgr. inż. Andrzeja Balisia do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uwzględniając bardzo wysoki poziom wszystkich elementów z jakich składa się rozprawa i wynikającą stąd jej bardzo wysoką ocenę uważam tę pracę za wyjątkową i wnioskuję o jej wyróżnienie.

Łódź, 15 grudnia 2019

