



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni  
im. Jerzego Habera  
Polskiej Akademii Nauk



Kraków 08.09.2018

## **OCENA PRACY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. AGNIESZKI PUCIUL- MALINOWSKIEJ**

### **„Wielowarstwowe ultracienkie filmy polimerowe oparte na jonowych polisiloksanach”**

Technika tworzenia cienkich filmów polimerowych -„layer-by-layer” (LbL) czyli warstwa po warstwie – została wprowadzona do szerokiego obiegu naukowego przez Dechera w roku 1992. Polega na naprzemiennym nakładaniu kolejnych warstw polielektrolitów lub innych nano-objektów (np nanocząstek, białek, DNA) na powierzchni obdarzonej ładunkiem elektrycznym. Ze względu na szeroki wybór komponentów, a także swoją prostotę, technika LbL jest uważana za jedną z najbardziej uniwersalnych metod wytwarzania funkcjonalnych półprzepuszczalnych membran lub cienkich powłok o różnorodnych właściwościach. Dla zastosowań biomedycznych szczególnie istotna jest możliwość otrzymywania powłok zapewniających biogodność materiałów, powłok antybakteryjnych czy antyadhezyjnych, zapobiegających tworzeniu się biofilmu. Możliwe jest również otrzymywanie powłok modyfikujących hydrofilowość/hydrofobowość powierzchni, zapewniających aktywną ochronę przed korozją, przewodzących, poprawiających odporność na utlenianie, etc. Technika LbL pozwala również na tworzenie powłok na obiektach koloidalnych i otrzymywania nano- lub mikrokapsulek używanych jako nośniki leków lub innych substancji aktywnych. Pomimo szerokiego wachlarza nanomateriałów, które mogą stanowić elementy budulcowe w technice layer-by-layer wytwarzania funkcjonalnych cienkich filmów, nadal prowadzone są prace mające na celu otrzymanie nowych komponentów, z których można otrzymywać powłoki polielektrolitowe o interesujących właściwościach. Praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Puciul-Malinowskiej wykonana w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów, Zakładu Chemii Fizycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod opieką prof. dr hab. Szczepana Zapotoczego, stanowi podsumowanie badań prowadzonych w tym właśnie kierunku. Doktorantka postawiła sobie za cel pokazanie, że polielektrolity otrzymane na bazie polisiloksanów mogą być z powodzeniem użyte do

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska  
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23  
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank PEKAO S.A. Kraków  
PL 19 1240 4722 1111 0000 4851 4662  
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351

wytwarzania filmów metodą sekwencyjnej adsorpcji (LbL), zarówno na powierzchni modelowej – waflki krzemowych, na powierzchni PDMS modyfikowanej plazmą tlenową jak na nanocząstkach krzemionkowych. Taką koncepcję badań uważam za ciekawą i nowatorską ponieważ w literaturze nie ma prac dotyczących budowy multiwarstw polielektrolitów siloksanowych. Ze względu na biokompatybilność, a także temperaturę zeszklenia w zakresie 20 – 36 °C materiały te mogą stanowić ciekawą alternatywę dla polimerów węglowych używanych obecnie do enkapsulacji i kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych.

Praca mgr inż. Agnieszki Puciul-Malinowskiej ma układ zbliżony do klasycznego. Na wstępie znajdują się wymagane streszczenia w językach polskim i angielskim, wykaz oznaczeń i skrótów oraz przedstawienie założeń i celów prowadzonych w ramach dysertacji badań. W części literaturowej bardzo skrótowo omówione są właściwości i zastosowania polisiloksanów, polielektrolitów oraz metody tworzenia i aplikacji cienkich filmów polimerowych. Część literaturową uzupełnia przedstawienie metod charakterystyki cienkich filmów polimerowych, przy czym doktorantka ograniczyła się tylko do omówienia metod, których używała bezpośrednio w swojej pracy do analizy właściwości otrzymanych powłok, tj., mikroskopii AFM, spektroskopowej elipsometrii oraz pomiarowi kąta zwilżania. Natomiast zupełnie pominęła choć skrótowe przedstawienie metod fizykochemicznych używanych do oceny właściwości syntezowanych jonowych polisiloksanów. Zapewne zostało to spowodowane chęcią ograniczenia objętości rozprawy.

Część doświadczalna rozprawy doktorskiej składa się z trzech odrębnych rozdziałów poświęconych kolejno syntezie jonowych polisiloksanów, tworzeniu cienkich filmów polimerowych i analizie ich właściwości na powierzchni waflki krzemowych i modyfikowanego PDMS oraz opłaszczaniu nanocząstek krzemionkowych polisiloksanami i badaniu kinetyki adsorpcji (i desorpcji) barwników fluorescencyjnych na modyfikowanych nanocząstkach. Na początku każdego z rozdziałów przedstawiane są używane odczynniki i materiały oraz metody pomiarowe po czym omówione są procedury badawcze, analizowane wyniki, a rozdział kończy podsumowanie. Ostatnie części rozprawy to podsumowanie całości pracy, spis rysunków, przedstawienie dorobku naukowego doktorantki, które pozwala na zapoznanie się z jej dotychczasową aktywnością naukową, a także bibliografia licząca 120 pozycji. Układ pracy zaproponowany przez doktorantkę uważam za klarowny, pozwalający na kolejne zapoznawanie się z poszczególnymi etapami jej realizacji.

Bardzo skrótowy charakter części literaturowej budzi moje największe zastrzeżenia. Zwłaszcza brakuje bardziej szczegółowego opisu mechanizmów tworzenia cienkich filmów

polielektrolitowych, roli oddziaływań elektrostatycznych, wzrostu entropii związanej z uwolnieniem skondensowanych jonów, efektu stężenia elektrolitu, wpływu stopnia naładowania łańcuchów polimerowych na reżim wzrostu grubości filmu, etc. Być może z tego braku wynika przekłamanie na stronie 32 pracy, gdzie autorka twierdzi, że filmy słabych polielektrolitów tworzone przy pH roztworu zapewniającym wysoki stopień jonizacji są grubsze w stosunku do otrzymywanych dla słabo naładowanych łańcuchów polimerowych i powołuje się na pracę – odnośnik 69-ty, w której pokazane jest coś dokładnie odwrotnego. Do innych istotniejszych uwag i zastrzeżeń zaliczyłbym:

- Autorka z uporem używa sformułowania „odkładanie filmów polimerowych” opisując proces ich tworzenia. Dlaczego nie nakładanie czy adsorpcja ? Odłożyć można spotkanie albo książkę na półkę.
- Wprawdzie znalazłem w internecie kilka przykładów użycia terminu wysokoelastyczne na opis właściwości lepkosprężystych polimerów w odpowiednim zakresie temperatur ale zapewne sformułowanie to powstało jako chochlik od słowa angielskiego „viscoelastic” lub też od jego spolszczenia „wiskoelastyczne”, dlatego też odradzałbym używanie tego terminu.
- Przy omawianiu zastosowań polielektrolitów autorka pisze, że są one używane w charakterze stabilizatorów suspensji koloidalnych, natomiast pomija istotne ze względów środowiskowych zastosowanie jako flokulantów.
- W tabeli 2 na stronie 35 parametry mikroskopów optycznych, STM i AFM cytowane są z nie najlepszego źródła. Współczesne mikroskopy optyczne mają rozdzielczość lepsza od 1000 nm, natomiast AFM na pewno nie daje rozdzielczości 0.1 nm. Zależy ona od rozmiaru ostrza, techniki pomiarowej rodzaju próbki, etc.
- str. 36 – Postawą zasadą działania AFM nie „(są) oddziaływania bliskiego i dalekiego zasięgu .....” ale pomiar ugięcia dźwigni AFM na skutek oddziaływań ostrza AFM z badaną powierzchnią na skutek między innymi oddziaływań elektrostatycznych i van der Waalsa (ale też sterycznych, entropowych, etc);
- str. 41 – współczynniki transmisji nie transmitancji; współczynnik odbicia nie odbiciowy;
- str. 43 – „Czasem uzyskanie dobrego modelu zajmuje kilka godzin”. Czy chodzi o próby dobrego doboru modelu do opisu danych doświadczalnych ?
- str. 44 – model Cauchy’ego jest jedną z możliwych do zastosowania relacji dyspersyjnych dla filmów polimerowych. Doktorantka pisze również, że używała

modelu B-spline, podczas gdy w części doświadczalnej nie zauważyłem żadnych wyników uzyskanych przy pomocy tego modelu. Użycie modelu Cauchy'ego jest zupełnie wystarczające.

- str. 47 – określenie, że cienkie filmy mogą być wykorzystane jako „swoiste zawory” jest bardzo nieszczęśliwe - lepiej membrany.

W pierwszym rozdziale części doświadczalnej doktorantka przedstawiła metodykę syntezy polielektrolitów siloksanowych, kationowego - poli(chlorku hydroksy-N,N,N-trimetyloaminopropylosiloksanu) (PQS) oraz anionowego - poli(kwasu hydroksysulfonopropylosiloksanu) (SPOS). Otrzymane produkty charakteryzowała metodami  $^1\text{H}$  NMR, analizy elementarnej, spektroskopii masowej MALDI-TOF, spektroskopii w podczerwieni. Dla określenia temperatur zeszklenia polimerów i polipeksów użyła techniki skaningowej kalorymetrii różnicowej natomiast przebieg tworzenia polipeksów PQS/SPOS analizowała metodą turbimetryczną. Czy możliwe było zastosowanie metody DLS celem pomiaru rozmiarów polipeksów i ich zeta potencjału? Uważam, że pomiary te dostarczyłyby dodatkowej informacji na temat stechiometrii polipeksów. Uzyskane wyniki  $^1\text{H}$  NMR wskazały na wysoki stopień podstawienia grupami jonowymi (dla PQS). Na podstawie rezultatów MALDI-TOF doktorantka wyciągnęła wniosek, że rezultatem syntezy są raczej krótkołańcuchowe oligomery o długości od 4 do 10 merów. Do dyskusji w trakcie obrony zostawiam ewentualną możliwość uzyskania związków o wyższym stopniu polimeryzacji, nie mniej uważam, że otrzymanie oligomerów siloksanowych o wysokim stopniu podstawienia grupami jonowymi za niewątpliwie nowatorskie osiągnięcie.

Drugi rozdział części doświadczalnej poświęcony jest tworzeniu filmów wielowarstwowych metodą LbL z jonowych oligomerów siloksanowych oraz ich charakteryzacji. Za pomocą elipsometrii spektroskopowej autorka stwierdziła, że ich grubość rośnie liniowo wraz z liczbą biwarstw PQS/SPOS, aczkolwiek dla poszczególnych warstw obserwuje się nieregularny schodkowy wzrost grubości. Doktorantka przypisuje to „efektowi podkładki”, aczkolwiek sugerowałbym że wzrost ten jest raczej na skutek tworzenia się polipeksów na powierzchni, czemu nie zaprzeczają obrazy AFM. Analiza zależności elipsometrycznej grubości filmów i współczynnika załamania od temperatury jednoznacznie wskazuje na około  $28\text{ }^\circ\text{C}$  jako temperaturę zeszklenia filmu wielowarstwowego. Natomiast nie mogę się zgodzić z podaną przyczyną spadku współczynnika załamania jako jedynie penetracją wody w strukturę filmu. Niewątpliwie w środowisku wodnym powyżej temperatury zeszklenia

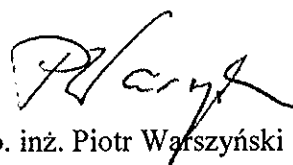
film pęcznieje (co zresztą zostało przez doktorantkę pokazane), ale zmianę współczynnika załamania powinniśmy obserwować również na sucho jako rezultat luźniejszej struktury filmu powyżej punktu przejścia fazowego. Otrzymane filmy PQS/SPOS wykazują odporność na zmiany temperatury a zachodzące zmiany są odwracalne. Sukcesem zakończyło się tworzenie filmów na powierzchni modyfikowanego plazmowo PDMS. Udało się podwyższyć hydrofilowość materiału, a osadzone filmy były odporne na rozciąganie. Natomiast wniosek, że nałożenie filmu polisiloksanowego powstrzymuje rekonstrukcję PDMS uważam za zbyt daleko idący. Nie mogę się również zgodzić ze stwierdzeniem, że brak zależności  $T_g$  od dodatku soli jest spowodowany giętkością łańcucha siloksanowego. Przeciwnie, w przypadku giętkich łańcuchów usztywniające oddziaływania elektrostatyczne (zwiększające „persistence length”) będą istotne, a ich ekranowanie na skutek zwiększenia stężenia soli powinno wpływać na wzrost giętkości. Brak tego efektu może świadczyć, że oligomery są za krótkie aby zaobserwować znaczące zmiany elastyczności na skutek dodatku soli.

Trzeci rozdział części doświadczalnej poświęcony jest opłaszczaniu nanocząstek krzemionkowych (brak informacji o ich rozmiarze) za pomocą filmu wielowarstwowego PQS/SPOS i wpływowi opłaszczenia na kinetykę adsorpcji i desorpcji barwników, rodaminy 6G i fluoresceiny. Za pomocą pomiarów DLS potencjału zeta doktorantka potwierdziła możliwość wytwarzania powłoki polisiloksanowej na nanocząstkach. Zaobserwowała wyraźną zależność kinetyk adsorpcji i desorpcji rodaminy do wnętrza filmu od temperatury, szybszą w przypadku pomiaru powyżej temperatury zeszklenia. Ponadto otrzymane wyniki wskazują, że rodamina adsorbuje się silnie w porach krzemionki niż w strukturze filmu. W odróżnieniu od kationowej rodaminy, anionowa fluoresceina nie adsorbowała się na opłaszczonych i nieopłaszczonych nanocząstkach na skutek elektrostatycznego odpychania od powierzchni krzemionki lub od powierzchni filmu zakończonego warstwą polianionową.

Poza powyższymi uwagami, z obowiązku recenzenta muszę stwierdzić, że w tekście znajdują się literówki (niektóre zabawne n.p. „widma w podczernieni”) oraz angielskie kalki językowe. Uwagi te nie wpływają na moją pozytywną ocenę pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Puciul-Malinowskiej, a część wątpliwości może zostać wyjaśniona w trakcie obrony. Uważam, że doktorantka osiągnęła założone cele badawcze, a uzyskane wyniki mają duże znaczenie poznawcze. Praca stanowi jedno z nielicznych doniesień odnośnie tworzenia filmów z krótkołańcuchowych oligomerów, a zastosowanie jonowych polisiloksanów stanowi niewątpliwie element nowości. Wyniki uzyskane przez doktorantkę zostały odpowiednio docenione, opracowana na ich podstawie publikacja została przyjęta do druku w wysoko

notowanym czasopiśmie *Nanoscale*. Przedstawione w dysertacji rezultaty mogą mieć również znaczenie praktyczne, jako że otrzymane materiały powinny charakteryzować się biokompatybilnością i mogą posłużyć do syntezy nośników leków o zależnym od temperatury profilu uwalniania.

Podsumowując stwierdzam, że praca mgr inż. Agnieszki Puciul-Malinowskiej spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuje o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Piotr Warszzyński