

Prof. dr hab. Andrzej Budkowski
Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego
Uniwersytet Jagielloński
e-mail: andrzej.budkowski@uj.edu.pl

Kraków, 3 marca 2023

Opinia dotycząca rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Damiana MICKIEWICZA pod tytułem „Sferoidalne mikrocząstki o rdzeniu polistyrenowym i powłoce wzbogaconej w poliglicydol: otrzymywanie, funkcjonalizacja, właściwości, samoorganizacja”

Podstawą prawną tej recenzji jest pismo Pani dr inż. Barbary Jeżyńskiej, Kierownika Sekretariatu Naukowego Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, z dnia 26 stycznia 2023 roku.

1. Dane ogólne rozprawy. Przedstawiona do recenzji praca doktorska, przygotowana jako częściowe spełnienie wymogów uzyskania stopnia doktora określonych przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U. poz. 1789 z 2017 roku), została przygotowana pod opieką naukową Pani dr hab. Teresy Basińskiej, prof. CBMiM. Dysertacja została wykonana w Zespole Koloidów Działu Funkcjonalnych Polimerów i Materiałów Polimerowych w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Rozprawa zawiera informację (na str. 175), że badania w niej przedstawione były finansowane przez grant NCN OPUS (UMO-2018/29/B/ST8/01721), którym kierowała Pani Prof. Teresa Basińska.

Rozprawę doktorską ma postać pracy pisemnej (maszynopisu komputerowego) napisanej w języku polskim, licząca 189 stron tekstu głównego oraz 8 stron wprowadzających, zawierających podziękowania, dedykację i spis treści. Obligatoryjne streszczenie w języku angielskim zamieszczono na stronie internetowej CBMiM PAN. Tekst główny rozpoczyna się wykazem skrótów i oznaczeń oraz streszczeniem w języku polskim. Po nim mamy kolejno: I. wprowadzenie (złożone ze wstępu, omówienia stanu wiedzy związanych z tematyką rozprawy a także stosowanych technik analitycznych); II. opis pięciu celów pracy oddzielony stroną zatytułowaną „badania własne”; III. wyniki realizacji poszczególnych celów pracy w kolejnych rozdziałach (6-10), każdy zawierający część doświadczalną (opis materiałów i metod) oraz rezultaty i dyskusję; IV. zbiorcze podsumowanie 4 najważniejszych osiągnięć (odpowiadających realizacji 5 celów) pracy. Tekst główny zawiera też materiał uzupełniający w postaci spisu osiągnięć naukowych Autora i bibliografię obejmującą 132 pozycje.

2. Rozprawa doktorska wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata do stopnia doktora w zakresie dotyczącym jego badań w stopniu spełniającym wymogi art. 13. ust.1 Ustawy.

Uzasadnienie: O ile znaczenie słów kluczowych tytułu dysertacji Autor sygnalizuje bardzo krótko w zacytowanym ja streszczeniu, to we wprowadzeniu następującym po wstępie skupia się na rozwinięciu

tematu stwierdzenia kończącego wstęp - „moja praca doktorska dotyczy ... wytwarzania układów uporządkowanych z wydłużonych mikrocząstek sferoidalnych ...”. I tak, na 33 stronach Autor przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący metod otrzymywania cząstek sferoidalnych oraz ich porządkowania na granicach fazowych, a następnie na 14 stronach wprowadza stosowane techniki i metody analityczne. Ta pierwsza prezentacja zawiera informacje, które trudno uzyskać z podręczników. Omawia ona zagadnienia i wyniki przedstawione w ok. 60 publikacjach, z których co trzecia była opublikowana w ostatniej dekadzie a tylko co dziesiąta w ubiegłym wieku. Ta prezentacja może być podstawą pracy (mini)przeglądowej, podobnie jak dwie inne niedawne publikacje Autora. Autor stosuje tą wiedzę teoretyczną w badaniach własnych i dyskusji ich wyników.

3. Rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Kandydata do stopnia doktora spełniając wymogi art. 13. ust.1 Ustawy.

Uzasadnienie: Lektura pracy doktorskiej wskazuje na umiejętność *samodzielnego* prowadzenia przez Autora pracy naukowej, głównie w krokach takich jak synteza, charakterystyka własności, badania i analiza wyników, organizacja danych. To wrażenie jest potwierdzone przez wkłady autorskie podane w publikacjach naukowych Autora, które wskazują także na jego doskonalące się umiejętności przygotowania manuskryptów. Rzeczywiście, mimo że wyniki rozdziałów 8, 9 (jak i wyniki wspomniane w rozdziale 10) zostały już przedstawione w publikacjach, to rozdziały te są całkowicie różnią się od tych publikacji. Dodatkowo, Autor samodzielnie rozpowszechnia uzyskane wyniki naukowe, o czym świadczą jego liczne (8 x) wystąpienia konferencyjne.

4. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, spełniając wymogi art. 13. ust.1 Ustawy.

Uzasadnienie: Zrozumienie procesów osadzania cząstek koloidalnych na powierzchni ciała stałego ma kluczowe znaczenie dla wielu dziedzin nauki. Z punktu widzenia metod tworzenia jak i projektowania nowych materiałów intrygujące jest powstawanie kryształów koloidalnych w wyniku samo-organizacji, tj. spontanicznego organizowania się tworzących ją cząstek w uporządkowane struktury. Szczególnie dobrze nadają się do tej roli wprowadzone w 2001 roku przez Prof. Basińską i współpracowników (DOI: 10.1007/s003960100517) *mikrosfery* rdzeń-powłoka PS/PGL o twardym polistyrenowym rdzeniu, wzmacniającym stabilność krystaliczną, i powłoce z hydrofilowym poliglicydołem, wzmacniającej adhezję sąsiadujących cząstek (DOI: 10.1021/la100537v). Aby ukierunkować i wzmocnić samo-organizację cząstek, Eric M. Furst i inni zaproponowali w 2010 roku (DOI: 10.1021/nn100869j) użycie nie tylko pól zewnętrznych, takich jak siły kapilarne, ale także czynników wewnętrznych, takich jak *kształt cząstek*. Rok później Peter J. Yunker i inni pokazali (DOI: 10.1038/nature10344), że *kształt cząstek* ma znaczenie dla kapilarnych oddziaływań między cząstkami bo dla cząstek anizotropowych nie pojawia się pierścieniowaty osad wzdłuż obwodu rozlanej zawiesiny (dyspersji w wodzie). Koncepcja pracy doktorskiej powstała z dostrzeżenia tej rodzącej się, a więc mało poznanej, i interesującej tematyki

układów *organicznych cząstek anizotropowych*, w szczególności ich kryształów koloidalnych. Aby się nią zająć Autor dysertacji wykorzystał, wprowadzoną w 2018 roku przez Zespół Koloidów (DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.039), metodę termomechanicznego jednoosiowego rozciągania mikrosfer rdzeń-powłoka PS/PGL do produkcji serii **anizotropowych mikrosferoid** o stałej objętości i zmieniającym się współczynnikiem kształtu.

Problem naukowy, który postawił przed sobą Autor, oddaje sformułowany tytuł rozprawy: otrzymywanie i funkcjonalizacja sferoidalnych mikrocząstek PS/PGL, właściwości tych cząstek i ich układów powstających podczas samoorganizacji. Rozwiązaniu tego problemu jest poświęconych pięć zrealizowanych celów pracy (zdefiniowanych na str. 56).

Krytyczne dla do realizacji projektu badawczego całej rozprawy było osiągnięcie **pierwszych dwóch celów**, zdefiniowanych jako synteza mikrosfer rdzeń-powłoka PS/PGL oraz uzyskanie z nich mikrocząstek sferoidalnych o szerokim zakresie współczynnika kształtu, a także wszechstronna charakterystyka ich właściwości. W oparciu o wcześniej opracowane warunki i analizę mechanizmów syntezy uzyskano 3 serie mono-dyspersyjnych co do rozmiarów ($D_w/D_n < 1.045$) i submikronowych (od 0.3 do 0.4 μm) *mikrosfer rdzeń-powłoka* (PS/PGL_{3m, 1m, 2m}) o powierzchniowym atomowym udziale tlenu (od 5% do 8%) potwierdzającym wzbogacenie powłoki w poliglicydol. Następnie, metodą mechanicznego rozciągania powyżej temperatury zeszklenia foli poli(alkoholu winylowego) PVA z osadzonymi mikrosferami wyprodukowano 3 serie *sferoidalnych mikrocząstek* (PS/PGL_{3s, 1s, 2s}) o jednej lub kilku wartościach współczynnika kształtu (5.2, od 2.2 do 8.0, od 2.2 do 8.5). Uzyskane mikrosferoidy miały nieco większą średnicę hydrodynamiczną oraz zwiększony powierzchniowy udział tlenu, interpretowany jako pokrycie cząstek przez nanowarstwy PVA. Wyznaczone dla zawiesin w wodnych roztworach NaCl wartości potencjału elektrokinetycznego ζ wskazują na ujemny ładunek mikrosfer ($\zeta < -30$ mV), pochodzący od inicjatora polimeryzacji polistyrenu (perokso disiarczanu potasu), oraz na zaniedbywalny ładunek (ujemny) dla mikrosferoid pokrytych przez nanowarstwy PVA ($|\zeta| < 30$ mV).

Serię sferoidalnych cząstek PS/PGL_{1s}, osadzających się na ukośnie ułożonym krzemie z zawiesin w etanolu (0.1 mg/mL), wykorzystano do zbadania samo-organizacji ukierunkowanej (nie tylko kształtem cząstek) przez cofającą się wskutek wysychania linię kontaktu ciecz-krzem-powietrze. Opublikowanym (DOI: 10.1002/pat.4604) wynikiem tego **trzeciego celu rozprawy** były struktury hierarchiczne zależne od współczynnika kształtu cząstek, złożone z powtarzających się co 50-100 mikronów pasów o szerokości 5-25 mikronów, zbudowanych z jednowarstwowych zespołów unieruchomionych cząstek wykazujących porządek orientacyjny fazy nematycznej. Struktury te przypominają periodyczne osady związane z naprzemiennym kotwiczeniem (i osadzaniem) oraz uwalnianiem linii kontaktu wysychającej kropli (DOI: 10.1103/PhysRevE.61.475).

Czwarty cel dysertacji polegał na wykorzystaniu serii sferoidalnych cząstek PS/PGI_{2s} oraz referencyjnych sfer PS/PGI_{2m}, osadzających się na krzemie z wody i wodnych roztworów etanolu (0-30 %, koncentracja cząstek 0.1 g/mL), do zbadania wpływu współczynnika kształtu cząstek na powstające w wyniku samo-organizacji układy wielowarstwowe, opisanego oprócz dysertacji w publikacji Autora (DOI: 10.3390/polym14224859). W skali centymetrowej powtórzono obserwację Yunkera i innych (DOI: 10.1038/nature10344) o zablokowaniu w przypadku **sferoid** pierścieniowatego osadu pojawiającego się dla **sfer** na zakotwiczonym obwodzie rozlanej zawiesiny. Natomiast w skali submikronowej ograniczenia geometryczne narzuciły gęste upakowanie: **sfer** w kryształach koloidalne o strukturze najgęstszej ułożenia heksagonalnych warstw, oraz **sferoid** w ciała stałe o daleko-zasięgowym orientacyjnym uporządkowaniu cząstek przypominającym fazę nematyczną. Periodyczne uporządkowanie translacyjne było daleko-zasięgowe dla sfer i blisko-zasięgowe dla sferoid. Ponadto przeprowadzono badania mechaniczne uzyskanych układów wielowarstwowych.

Głównym bohaterem piątego celu dysertacji są sferoidalne cząstki PS/PGI_{3s}, które mają zaniedbywalny ładunek elektryczny ($|\zeta| < 30$ mV) w roztworach o różnej wartości pH. Autor opracował skuteczne metody uzyskania dla tych cząstek (a także dla mikrosfer odzyskanych z folii PVA): ładunku ujemnego przez funkcjonalizację „chemiczną” grupami karboksylowymi za pomocą utlenienia powierzchniowych grup hydroksylowych, oraz ładunku dodatniego przez funkcjonalizację „fizyczną” grupami aminowymi za pomocą adsorpcji poli(etyleñoiminy) PEI na powierzchni cząstek z wcześniej wprowadzonymi grupami karboksylowym. Zarówno grupy karboksylowe jak i aminowe są wrażliwe na zmianę wartości pH i dlatego są interesujące dla zastosowań biomedycznych. Wyznaczone przez Autora zależności od pH potencjału elektrokinetycznego ζ mikrosferoid pokazują małą zmianę ładunku ujemnego ($\zeta < -30$ mV) dla wprowadzonej funkcjonalizacji „chemicznej” oraz dużą zmianę z pH od ładunku dodatniego ($\zeta > 30$ mV) do zaniedbywalnego ($|\zeta| < 30$ mV) dla wprowadzonej funkcjonalizacji „fizycznej”. Uzyskane mikrosferoidy PS/PGI_{3s} z „fizycznie” wprowadzonym ładunkiem dodatnim zostały już wykorzystane przez grupę Prof. Zbigniewa Adamczyka (IKiFP PAN) do badań osadzania na ujemnie naładowanym podłożu miki, krzemu i złota, opisanych w 2 publikacjach (DOI: 10.1021/acs.analchem.2c01776, 10.1021/acs.jpcc.2c06028) torujących zastosowanie metod mikrowagi kwarcowej oraz potencjału strumieniowego.

Ponieważ rozprawa doktorska spełnia, jak uzasadniłem powyżej (zgodnie z zaleceniami Poradnika Rady Doskonałości Naukowej z 2022 roku), wymogi określone przez artykuł Ustawy (z dnia 14 marca 2003 roku, Dz.U. poz. 1789 z 2017 roku), stawiam wniosek o jej przyjęcie oraz dopuszczenie Pana mgr Damiana MICKIEWICZA do jej obrony.

5. Komentarze i pytania

Przedstawione poniżej komentarze nie mają wpływu na moją wysoką ocenę dysertacji.

K1. Spostrzeżone uchybienia redakcyjne: i) brak zdefiniowania kluczowego dla pracy pojęcia samoorganizacji; ii) niektóre referencje nie następują w tekście w rosnącą numeracją (np. 99 przed 28) i powtarzają się (np. 100 i 124); iii) niektóre rysunki i tabele są błędnie opisane (np. „PS/PGI3_m” na Rys.100; „PS/PGI3s6,41 ” w Tabeli 13, 14) lub nie opisują użytych oznaczeń czy elementów (np. „PdI” w Tabeli 10, obrazy dla współczynnika kształtu 1.0 na Rys. 58 – dla PS/PGI1_m uzyskanych z syntezy czy z foli PVA, obrazy FFT na Rys.66).

K2. Z obowiązku ale ze zrozumieniem wspomnę używanie terminów w sposób odmienny o tego stosowanego w badaniach fazy skondensowanej materii, jak np. fala dyfrakcji/ rozproszona, degeneracja sieci/ degeneracja stanów struktury pasmowej, płaszczyzna dyfrakcji/ sieciowa, klatka elementarna/ komórka elementarna, maksimum odbiciowości/ widm obicia. Ciekłokrystaliczne fazy smektyczne z Rys. 57 powinny mieć periodyczną niezmienniczość translacyjną (jak w kryształach) tylko w jednym kierunku a nematyczne nie powinny jej mieć w ogóle.

Przedstawione poniżej pytania mogą być użyte do ewentualnej dyskusji.

P1. Czy rozkład wielkości mikrosfer PS/PGI2_m (o współczynniku dyspersji 1.044) był monomodalny (dla wcześniej syntezowanych mikrosfer o współczynniku 1.05 obserwowano rozkład bimodalny; DOI: 10.1007/s003960100517)?

P2. Mimo deklarowanego (także w opisach rysunków) wyznaczenia wartości potencjału ζ mikrosfer i mikrosferoid w roztworach NaCl (o stężeniu w zakresie 0.001 – 0.01 M) a także w wodzie dejonizowanej, brak informacji o tych ostatnich na Rys. 35 i 44 czy w tekście. Czy cząstki w wodzie miały ładunek i jakie siły odpowiadały za ich stabilizowanie?

P3. Opis tabeli 13 mówi o porównaniu składu powierzchniowego 3 cząstek serii PS/PGI2_{m,s} podczas gdy w tej tabeli mamy tylko dane dotyczące 2 cząstek. Czy uzupełnienie danych (oraz porównanie dla cząstek innych serii, np. PS/PGI3_{m,s} - Tabele 6 i 23) umożliwi porównanie wpływu osadzania w matrycy PVA (niezbędnego dla rozciągania) oraz samego rozciągania na powierzchniowy atomowy udział tlenu (określany przez XPS)?

P4. Czy eksperyment przedstawiony na Rys.55 i opisany jako wykonany dla zawiesin w wodzie można przeprowadzić dla warunków (ciecz, stężenie cząstek, nachylenie podłoża) stosowanych dla uzyskania jednowarstwowych układów cząstek uporządkowanych orientacyjnie (Rys.52, 58)?

P5. Rys. 71 przedstawia pewną miarę odchylenia kąta Θ orientacji poszczególnych cząstek do orientacji uśrednionej (direktora), która nie jest łatwa do interpretacji (odchylenie standardowe z próby zamiast błędu standardowego średniej, brak jednostek). Czy można ten wykres przedstawiać w postaci orientacyjnego parametru porządku $S = \langle 0.5(3\cos^2\Theta - 1) \rangle$ używanego dla opisu ciekłych kryształów, tak aby czytelnik mógłby łatwiej osądzić czy te odchylenia katowe są duże czy małe (np. mając na uwadze

wartość $S = 0.44$ przy której rodzi się ciekłokrystaliczna faza nematyczna z fazy izotropowej o $S = 0$; R.A.L. Jones, Soft condensed matter, Oxford Univ. Press 2002)?

P6. Dlaczego symbol „d” odległości między płaszczyznami na których zachodzi rozproszenie światła dla sfer i sferoid posiada dolny indeks „111” wskazujący na wskaźniki Millera płaszczyzn sieci fcc? Czy stwierdzono dla sfer czy obserwowane kryształy koloidalne odpowiadają regularnemu (fcc) czy heksagonalnemu ułożeniu gęsto upakowanych cząstek? Czy te struktury modelują obserwacje dla sferoid?

P7. Szerokość maksimów interferencyjnych w doświadczeniu Younga maleje przy wzroście ilości periodycznie rozłożonych szczelin. Czy wykreślenie miary szerokości maksimum widm odbicia od współczynnika kształtu mogłoby dać jakąś informację o tym jak z tym współczynnikiem zmienia się zasięg uporządkowania periodycznego? Skoro współczynnik kształtu określa oddziaływania kapilarne między cząstkami, określające regularność osadzania cząstek przy zakotwiczonej linii kontaktu wysychającej kropi (DOI: 10.1038/nature10344), to może wpływa także na zasięg periodyczności?

6. Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej

Rozprawa dotyczy wpływu kształtu organicznych cząstek koloidalnych na ich osadzanie się i samoorganizację w układy jedno- i wielo-warstwowe o uporządkowaniu zmieniającym się od pozycyjnego (krystalicznego) dla sfer do kierunkowego (nematycznego) dla sferoid. Badania te zrealizowano dla samodzielnie otrzymanych, sfunekjonalizowanych i scharakteryzowanych mikrosfer i mikrosferoid. Autor podjął tą aktualną tematykę zanim upłynęła dekada od pierwszych prac na nią wskazujących, był skuteczny zarówno w optymalizacji opracowanych wcześniej metod (np. jednoosiowego rozciągania cząstek sferycznych) jak i w pokonaniu problemów technicznych przy realizacji nowych wyzwań (np. przy ich funkcjonalizacji). Przedstawione obserwacje samo-organizacji zostały już opublikowane w 2 artykułach, w których Kandydat do stopnia doktora jest pierwszym autorem, a cząstki sfunekjonalizowane według opracowanych metod były podstawą 2 innych publikacji. Te 4 publikacje ukazały się w dobrych czasopismach (zarejestrowanych w bazie Journal Citation Reports) o łącznych sumach czynników wpływu IF równych 8.3 oraz 12.2. Sama rozprawa ma jeszcze publikowalny materiał a Kandydat do stopnia doktora może pochwalić się jeszcze 2 publikacjami (w czasopismach z bazy JCR) związanymi z tematyką rozprawy. Wyniki te uzyskano w czasie pandemii, trudnym dla prowadzenia badań i wydłużającym (w zgodzie z literą prawa) termin finalizacji projektu doktorskiego. Kierunki badań określone w rozprawie są nowe i warte kontynuacji. **Biorąc pod uwagę zakres i wagę badań wykonanych przez Kandydata wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.**



Andrzej Budkowski