

Załącznik nr 2

## **Autoreferat**

Dr inż. Hubert Gojzewski

Poznań 2020

## Spis treści

<b>1. DANE OSOBOWE</b> .....	3
<b>2. DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE</b> .....	3
<b>3. ZATRUDNIENIE W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH</b> .....	3
<b>4. PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO</b> .....	4
<b>5. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY PSWN</b> .....	4
5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	4
5.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (H1-H13).....	4
5.3. Wprowadzenie .....	6
5.4. Motywacja i cele naukowe .....	7
5.5. Opis osiągnięć naukowych .....	9
5.5.1. <i>Nowa lub ulepszona metodologia w AFM</i> .....	9
5.5.2. <i>Wytworzenie nowych materiałów</i> .....	14
5.5.3. <i>Uzyskanie materiałów z kontrolowanymi właściwościami</i> .....	19
5.5.4. <i>Zaproponowanie modeli strukturalnych</i> .....	23
5.5.5. <i>Uzyskanie kluczowych wyników. Wartość aplikacyjna</i> .....	28
5.6. Podsumowanie .....	35
5.7. Plany badawcze .....	37
<b>6. WYKAZ ISTOTNEJ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ REALIZOWANEJ W WIECEJ NIŻ JEDNEJ INSTYTUCJI NAUKOWEJ</b> .....	37
<b>7. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ</b> .....	39
7.1. Dydaktyka .....	39
7.2. Kierowanie laboratorium .....	41
7.3. Promotorstwo oraz opieka nad studentami i doktorantami.....	41
7.4. Praktyczny kurs mikroskopii polimerowej.....	42
7.5. Wydarzenia naukowe .....	42
7.6. Inne osiągnięcia dydaktyczno-organizacyjne .....	43
<b>8. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE</b> .....	43
<b>9. LITERATURA</b> .....	43

## 1. DANE OSOBOWE

Imię Hubert  
Nazwisko Gojzewski

## 2. DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

- 10/2006 – 02/2011 Politechnika Poznańska  
Wydział Fizyki Technicznej  
**doktor nauk fizycznych** w zakresie fizyki  
Tytuł rozprawy: *Adhezja monowarstw tioli badana metodą dynamicznej spektroskopii sił*  
Promotor: prof. dr hab. Ryszard Czajka  
**Praca doktorska nagrodzona wyróżnieniem**
- 10/2004 – 06/2007 Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Fizyki  
**licencjat** w zakresie protetyki słuchu i ochrony przed hałasem  
Tytuł pracy: *Protezowanie pacjenta z umiarkowanym ubytkiem słuchu*  
Promotor: dr Karina Mrugalska-Handke  
**Studia ukończone z wyróżnieniem** (średnia ocen 4,63)
- 10/2001 – 06/2006 Politechnika Poznańska  
Wydział Fizyki Technicznej  
**magister inżynier** w zakresie fizyki materiałów i nanotechnologii  
Tytuł pracy: *Charakteryzacja monowarstw supermolekularnych układów barwnik organiczny – polimer*  
Promotor: prof. dr hab. Danuta Wróbel  
**Studia ukończone z wyróżnieniem** (średnia ocen 4,64)

## 3. ZATRUDNIENIE W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

- 01/2020 – teraz Politechnika Poznańska  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej  
Poznań, Polska  
(adiunkt)
- 04/2019 – 12/2019 Politechnika Poznańska  
Wydział Fizyki Technicznej  
Poznań, Polska  
(adiunkt)
- 12/2009 – 03/2019 Politechnika Poznańska  
Wydział Fizyki Technicznej  
Poznań, Polska  
(asystent)

#### 4. PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO

Dane bibliometryczne z dnia 31 sierpnia 2020 r. zgodnie z bazami Web of Science, Scopus i Google Scholar.

	Web of Science	Scopus	Google Scholar
Publikacje	47	50	56
Liczba cytowań	355	378	465
<i>h</i> -index	12	12	13

Sumaryczny 5-letni Impact Factor wszystkich opublikowanych artykułów wynosi **132,4**. Szczegółowe dane bibliometryczne zostały przedstawione w załączniku nr 3 „Wykaz osiągnięć naukowych”.

#### 5. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY PSWN

##### 5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

##### ***OKREŚLENIE ZWIĄZKU POMIĘDZY STRUKTURĄ A WŁAŚCIWOŚCIAMI MATERIAŁÓW ORGANICZNYCH W NANOSKALI***

##### 5.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (H1-H13)

Niniejszym przedstawiam, do postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego, 13 publikacji stanowiących cykl prac powiązanych tematycznie. Wszystkie publikacje składające się na osiągnięcie naukowe w ww. postępowaniu (osiągnięcie habilitacyjne) zostały napisane i opublikowane po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora. Czasopisma, w których opublikowano prace znajdują się w wykazie czasopism naukowych Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW) opublikowanym 18 grudnia 2019 r. Poza artykułem **H9** prace zostały opublikowane w czasopismach z bazy Institute for Scientific Information (ISI) (tzw. listy filadelfijskiej). Artykuł **H9** został opublikowany w czasopiśmie Data in Brief, które jest nowym czasopismem wydawnictwa Elsevier, i które wkrótce winno uzyskać Impact Factor (IF). Wskazana na poniższej liście prac wartość IF przypada na rok publikacji artykułu.

<b>H1</b>	<b>Gojzewski, H.;</b> Kappl, M.; Butt, H.-J.; Ptak, A. <i>Influence of Temperature on the Nanoadhesion of a Methyl-Terminated Thiol Monolayer: A New Insight with High-Rate Dynamic Force Spectroscopy</i> <u>Langmuir</u> <b>2016</b> , 32, 4500–4508	IF2016: <b>3,833</b> MNiSW: <b>100</b>
-----------	--	---

- H2 **Gojzewski, H.**; Kappl, M.; Ptak, A. IF2017: **3,789**  
*Effect of the Chain Length and Temperature on the Adhesive Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers* MNiSW: **100**  
Langmuir **2017**, 33, 11862-11868
- H3 Grebikova, L.; **Gojzewski, H.**; Kieviet, B.D.; Klein Gunnewiek, Vancso, G.J. IF2017: **1,428**  
*Pulling angle-dependent force spectroscopy* MNiSW: **70**  
Rev. Sci. Instrum. **2017**, 88, 0033705
- H4 **Gojzewski, H.**; Imre, B.; Check, C.; Chartoff, R.; Vancso, G.J. IF2016: **2,838**  
*Mechanical mapping and morphology across the length scales unveil structure–property relationships in polycaprolactone based polyurethanes* MNiSW: **100**  
J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **2016**, 54, 2298-2310
- H5 Check, C.; Imre, B.; **Gojzewski, H.**; Chartoff, R.; Vancso, G.J. IF2018: **4,927**  
*Kinetic aspects of formation and processing of a polycaprolactone polyurethanes: In-situ from a blocked isocyanate* MNiSW: **140**  
Polym Chem. **2018**, 9, 1983-1995
- H6 Imre, B.; **Gojzewski, H.**; Check, C.; Chartoff, R.; Vancso, G.J. IF2018: **2,492**  
*Properties and phase structure of polycaprolactone-based segmented polyurethanes with varying hard and soft segments: effects of processing conditions* MNiSW: **70**  
Macromol. Chem. Phys. **2018**, 219, 1700214
- H7 **Gojzewski, H.**; Obszarska, J.; Harlay, A.; Hempenius, M.; Vancso, G.J. IF2018: **3,483**  
*Designer poly(urea-siloxane) microspheres with controlled modulus and size: Synthesis, morphology, and nanoscale stiffness by AFM* MNiSW: **100**  
Polymer **2018**, 150, 289-300
- H8 **Gojzewski, H.**; Sadej, M.; Andrzejewska, E.; Kokowska, M. IF2017: **3,741**  
*Nanoscale Young's modulus and surface morphology in photocurable polyacrylate/nanosilica composites* MNiSW: **100**  
Eur. Polym. J. **2017**, 88, 205-220
- H9 **Gojzewski, H.**; Sadej, M.; Andrzejewska, E.; Kokowska, M. IF2017: -  
*Dataset for acrylate/silica nanoparticles formulations and photocured composites: Viscosity, filler dispersion and bulk Poisson's ratio* MNiSW: **40**  
Data Brief **2017**, 12, 528-534
- H10 Sadej, M.; **Gojzewski, H.**; Gajewski, P.; Vancso, G.J.; Andrzejewska, E. IF2018: **3,064**  
*Photocurable acrylate-based composites with enhanced thermal conductivity containing boron and silicon nitrides* MNiSW: **100**  
Express Polym. Lett. **2018**, 12, 790-807

<b>H11</b>	Maaskant, E.; <b>Gojewski, H.</b> ; Hempenius, M.; Vancso, G.J.; Benes, N. <i>Thin cyclomatrix polyphosphazene films: Interfacial polymerization of hexachlorocyclophosphazenes with aromatic biphenols</i> <u>Polym. Chem.</u> <b>2018</b> , <i>9</i> , 3169-3180	IF2018: <b>4,927</b> MNIŠW: <b>140</b>
<b>H12</b>	Drebezghova, V.; <b>Gojewski, H.</b> ; Allal, A.; Hempenius, M.A.; Nardin, C.; Vancso, G.J. <i>Mesh nanostructures in cross-linked poly(dimethylsiloxane) visualized by AFM</i> <u>Macromol. Chem. Phys.</u> <b>2020</b> , 2000170	IF2020: <b>2,335</b> MNIŠW: <b>70</b>
<b>H13</b>	<b>Gojewski, H.</b> ; Guo, Z.; Grzelachowska, W.; Ridwan, M.G.; Hempenius, M.A.; Grijpma, D.W.; Vancso, G.J. <i>Layer-by-Layer Printing of Photopolymers in 3D: How Weak is the Interface?</i> <u>ACS Appl. Mater. &amp; Interfaces</u> <b>2020</b> , <i>12</i> , 8908-8914	IF2020: <b>8,758</b> MNIŠW: <b>200</b>

SUMA IF:	<b>45.615</b>
SUMA MNIŠW:	<b>1330</b>

**Ważne.** Kopie powyższych prac zostały przedstawione w załączniku nr 5 do Wniosku wraz z informacjami uzupełniającymi (*Supporting information*). Wkład poszczególnych współautorów w prace, składające się na osiągnięcie naukowe w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego, został przez nich opisany w oświadczeniach (załącznik nr 6). W „Wykazie osiągnięć naukowych” (załącznik nr 3) przedstawiłem mój udział w przedmiotowych publikacjach oraz informacje, czego on dotyczył. Natomiast w załączniku nr 7 przedstawiłem kopie dokumentów poświadczające wybrane osiągnięcia wskazane zarówno w niniejszym Autoreferacie (załącznik nr 2) oraz w „Wykazie osiągnięć naukowych” (załącznik nr 3).

### 5.3. Wprowadzenie

Prace **H1-H13** zostały opublikowane w latach 2016-2020 i są rezultatem przede wszystkim mojego pobytu na stażach naukowych na Uniwersytecie Twente w Holandii. Był to dla mnie czas wytężonej pracy naukowo-badawczej, który zaowocował podjęciem nowych kierunków badawczych zogniskowanych na poszukiwaniu związku pomiędzy strukturą a właściwościami materiałów organicznych w nanoskali.

Przedstawione w osiągnięciu habilitacyjnym prace dotyczą badań eksperymentalnych w nanoskali syntetycznych materiałów organicznych zbudowanych zarówno z krótkich molekuł (samoorganizujące się monowarstwy, SAM, prace **H1-H2**), jak i makromolekuł (polimery i ich układy, prace **H3-H13**). Cechą wspólną prac są badania w zakresie wpływu wybranego parametru strukturalnego, fizycznego czy

chemicznego, na właściwości tych materiałów. Kolejną cechą wspólną prac jest poszukiwanie nowych metod pomiarowych z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz nowego sposobu analizy otrzymanych danych eksperymentalnych.

Innowacyjny sposób charakteryzacji materiałów w nanoskali to nie jedyny cel badawczy, jaki sobie postawiłem. Prezentowane prace były również ściśle związane z syntezą czy wytworzeniem zupełnie nowych materiałów (**H4-H11**) lub celowo dotyczyły powszechnie znanych i używanych materiałów (**H1-H2, H11-H13**), aby uzyskać o nich nową wiedzę praktyczną, której definitywnie brakowało.

Komentarz autorski do publikacji wchodzących w skład cyklu prac naukowych **H1-H13** został napisany tak, aby, możliwie spójnie, przedstawić tematykę badawczą osiągnięcia habilitacyjnego. Komentarz nie odnosi się do wszystkich wątków badawczych poruszanych w publikacjach, a raczej koncentruje się na treściach istotnych z punktu widzenia mojego, autorskiego osiągnięcia badawczego. W komentarzu zrezygnowałem z ogólnego opisu każdej z prac po kolei, jak to zazwyczaj ma miejsce, na rzecz wskazania konkretnych osiągnięć naukowych. Chciałbym podkreślić, iż gdy piszę o danym osiągnięciu naukowym w pierwszej osobie liczby pojedynczej, oznacza to, że był on w przeważającej mierze moją zasługą. Gdy natomiast używam pierwszej osoby liczby mnogiej, oznacza to, że osiągnięcie naukowe było zasługą również innych współautorów. Tam, gdzie uznałem, że moje, lub wspólne z kolegami/koleżankami, działania badawcze nie mają dużego znaczenia dla przypisywania komukolwiek osiągnięć – występuje forma bezosobowa. Zaznaczam również, że w niektórych przypadkach, dotyczących wytworzenia nowego materiału, mój współdział w osiągnięciu był ograniczony (np. otrzymywanie nanokompozytów polimerowych wraz z koleżankami i kolegami z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej), zazwyczaj sprowadzający się do doboru materiałów czy dyskusji nad procesem otrzymywania materiału końcowego. Kończąc opis danego osiągnięcia naukowego starałem się wskazać czy zostało ono zauważone w literaturze i podać wybrany odnośnik.

#### 5.4. Motywacja i cele naukowe

Syntetyczne materiały organiczne są powszechne. Dzisiejszy świat nie może bez nich funkcjonować. W wielu przypadkach są one bezkonkurencyjne w porównaniu do materiałów metalowych czy ceramiki, a to za sprawą niskiej masy, niewielkich kosztów produkcji, a przede wszystkim właściwości fizykochemicznych, które nam oferują.

Zarówno SAM, jak i polimery, stanowią istotne klasy materiałów należące do tzw. materii miękkiej. Obie klasy materiałów rozwijały się przez ostatnie dziesięciolecia znacząco, ale brakowało techniki pomiarowej, która potrafiłaby równocześnie ocenić ich strukturę i właściwości w nanoskali, a tym

samym pozwoliłaby na uzyskanie nowej wiedzy. Dopiero wynalezienie mikroskopii sił atomowych (AFM), a w zasadzie jej dynamicznych trybów pracy bazujących na analizowaniu tzw. krzywych siły, ziściło marzenie o mikroskopie, który łączy funkcjonalność pozostałych mikroskopii, tj. umożliwia nie tylko morfologiczne obrazowanie powierzchni materiałów w dobrej rozdzielczości, ale również pozwala na uzyskiwanie informacji strukturalnych, chemicznych czy fizycznych, poprzez kontrolowany kontakt ostrza AFM z próbką. Ze względu na mały promień krzywizny ostrza AFM oraz niewielkie siły oddziaływań ostrze-próbka uzyskiwane informacje strukturalne zazwyczaj dotyczą nanoskali, rzadziej mikroskali. Jest to niezwykle ważne, gdyż ujawniane w nanoskali cechy strukturalne materii oraz jej właściwości istotnie wpływają na wypadkowe (makroskopowe) właściwości materiałów.

W ostatniej dekadzie badanie związku struktury z właściwościami syntetycznych materiałów organicznych za pomocą AFM stało się fascynującą możliwością odkrywania nieznanych cech materii miękkiej. To dzięki zdobytym w ten sposób informacjom naukowym projektowanie nowych materiałów stało się łatwiejsze, a uzyskane rezultaty ich wytwarzania lepsze. W przypadku heterogenicznych układów polimerowych (HPS), tj. materiałów, w których można wyróżnić dwie (lub więcej) różne fazy, z których przynajmniej jedna jest polimerem, badanie faz ma nie tylko ogromne znaczenie poznawcze, ale i aplikacyjne. Klasycznym przykładem może być nanokompozyt polimerowy, gdzie niezależnie od występowania macierzy polimerowej oraz napełniacza, występuje również trzecia, graniczna faza, znajdująca się pomiędzy nimi, a posiadająca odmienne niż one właściwości fizykochemiczne. To właśnie obszar międzyfazowy odpowiada za oddziaływania macierz-napełniacz i jest kluczowy dla wypadkowych właściwości nanokompozytu polimerowego. Ze względu na nanometryczną grubość obszaru międzyfazowego, AFM jest prawdopodobnie najlepszym narzędziem oceniającym właściwości tej fazy. Podobnie, jeśli chodzi o SAM, czyli warstwy molekularne spontanicznie zaadsorbowane na powierzchni podłoża – AFM jest techniką ułatwiającą ich lepsze poznanie, a tym samym ich bardziej przemyślaną aplikację w nowoczesnej nanotechnologii. Nie bez znaczenia dla rozwoju inżynierii materiałowej materii miękkiej pozostaje zatem określanie związku struktury z właściwościami materiałów w nanoskali.

Widząc i będąc świadomym rewolucji w rozwoju metod eksperymentalnych, głównie AFM, postanowiłem wykorzystać AFM w celu lepszego zrozumienia właściwości materiałów organicznych. Wyjaśnienie wpływu różnorodności strukturalnej na lokalne i wypadkowe właściwości materiałów organicznych jest w zasadzie jedyną drogą prowadzącą do projektowania coraz lepszych materiałów. Z wielu prac, których jestem współautorem, do opisanego mojego osiągnięcia habilitacyjnego wybrałem tylko te, w których AFM, oczywiście również poza innymi używanymi przeze mnie metodami i technikami, posłużył mi do jakościowego i ilościowego określania właściwości badanych próbek na podstawie analizy tzw. krzywych siły. Podkreślam jednak, że AFM jest jedynie metodologicznie



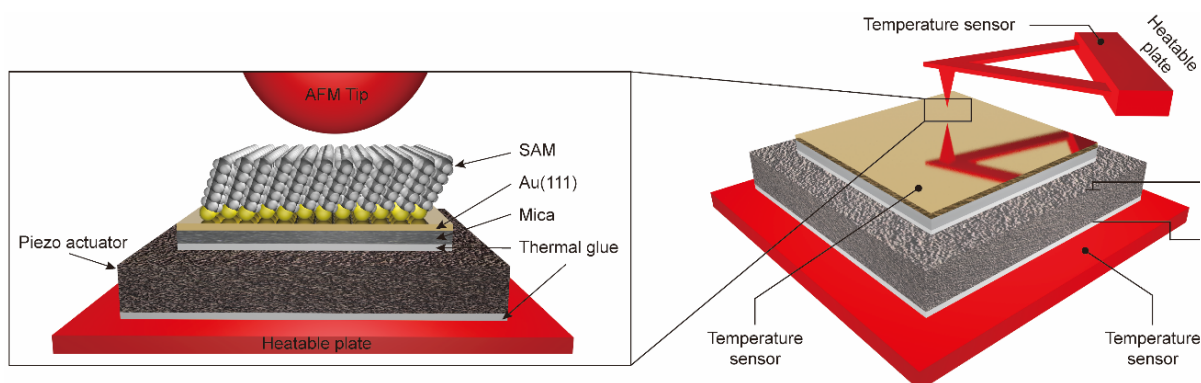
wspólnym mianownikiem rozprawy – w każdej z publikacji postawiony był indywidualny problem badawczy, a uzyskane wyniki i wnioski stanowiły zaproponowanie jego rozwiązania.

## 5.5. Opis osiągnięć naukowych

### 5.5.1. Nowa lub ulepszona metodologia w AFM

Nowe podejścia eksperymentalne stanowią w zasadzie sedno moich prac. Podejścia te dotyczą modyfikacji istniejących metod spektroskopii sił AFM, sposobu pomiaru próbek czy analizy danych. Poniżej przedstawiam – moim zdaniem – trzy najważniejsze z nich.

**Zastosowanie szeroko-zakresowej dynamicznej spektroskopii sił z kontrolą temperatury do pomiaru nanoadhezji SAM tioli.** Rozwinięciem spektroskopii sił AFM jest dynamiczna spektroskopia sił polegająca na rejestrowaniu tzw. krzywych siły (zależności siły mierzonej ugięciem mikrobilki od przemieszczenia piezoskanera), ale przy różnych szybkościach separacji ostrza AFM od próbki [1, 2]. Metoda ta zyskała sporą popularność, gdyż – użyta razem z modelem teoretycznym – lepiej odzwierciedla potencjał oddziaływań ostrze-próbka niż metoda statyczna (przy stałej szybkości separacji) [3]. Zazwyczaj główną wielkością fizyczną mierzoną przez naukowców jest siła zerwania wiązania specyficznego, np. białko-ligand, lub, po prostu, siła oderwania ostrza AFM od badanego podłoża (siła adhezji) [4, 5]. Siły te zależą w przybliżeniu logarytmicznie od szybkości separacji [2, 6], co sprawia, że uzyskana informacja o kinetyce wiązania jest uboga, jeśli zakres separacji jest wąski, a ma to miejsce w komercyjnych zestawach AFM. Rozwiązaniem tego problemu jest np. modyfikacja AFM polegająca na rozszerzeniu zakresu szybkości separacji ostrze-próbka poprzez zastosowanie dodatkowego piezoelementu [7]. Do tej pory jednak badania realizowane za pomocą AFM, które wykorzystywały tę modyfikację, były wykonywane jedynie w temperaturze pokojowej [8, 9].



**Rysunek 1.** Koncepcja układu eksperymentalnego AFM do pomiarów za pomocą szeroko-zakresowej dynamicznej spektroskopii sił z kontrolą temperatury [H1].

W pracach **H1** i **H2** zaproponowałem, jako novum, połączenie modyfikacji AFM polegającej na rozszerzeniu zakresu szybkości separacji ostrze-próbka z dokładną kontrolą temperatury badanych próbek i samego ostrza AFM. Możliwe zmiany temperatury obejmowały zakres od temperatury pokojowej do około 150 °C. Koncepcję tego układu przedstawiłem na rys. 1.

Temperatury próbek i ostrzy AFM mogły być regulowane niezależnie. Ze względu jednak na specyfikę eksperymentu pokazanego w pracach **H1** i **H2** utrzymywane wartości temperatury, dla próbek i ostrzy, były takie same (cel: uniknięcie przepływu ciepła przy kontakcie). Układ pomiarowy skalibrowałem, tj. uwzględniłem dysypację ciepła dla kleju termicznego czy piezoelementu. Uzyskałem dokładność pomiaru temperatury z odchyleniem standardowym nie większym niż 0,7 °C.

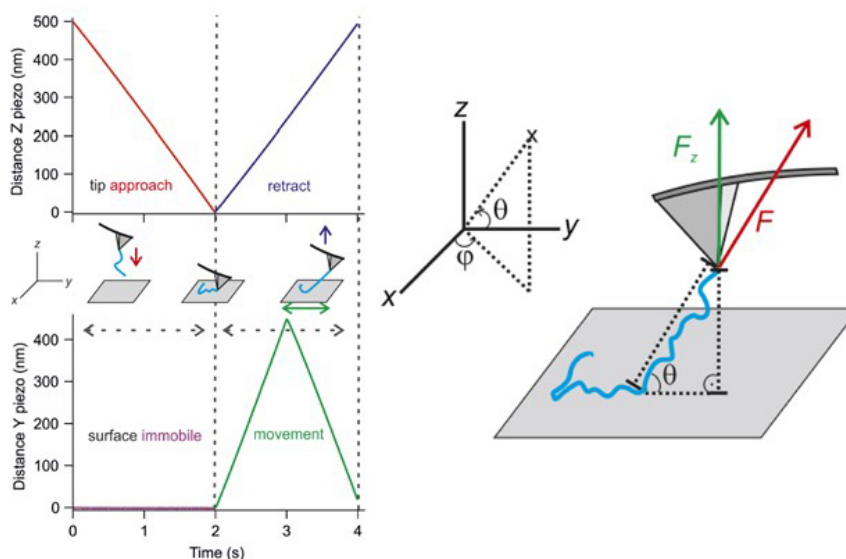
Badanymi próbkami były SAM tioli alkilowych z metylową grupą końcową. Poprzez zastosowanie hydrofobowej grupy końcowej oraz środowiska gazowego (azot), mogłem zbadać nanoadhezję z wyłączeniem sił kapilarnych i kondensacji kapilarnej na ostrzu AFM [10, 11]. Cele badawcze wymagały ode mnie utworzenia wręcz idealnych monowarstw, stąd analizowałem jakość ich powierzchni również za pomocą technik dodatkowych, np. skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) (zob. informacje uzupełniające w pracach **H1** i **H2**).

Wykonane przeze mnie badania nanoadhezji, za pomocą niniejszego układu (rys. 1), pozwoliły na szczegółową analizę potencjału oddziaływań, a przede wszystkim na uzyskanie ilościowych informacji o pojedynczych wiązaniach adhezyjnych SAM tioli w funkcji ich grubości (1,4 nm, 1,8 nm oraz 2,0 nm [12]) oraz temperatury w zakresie od 25 do 65 °C (SAM 1-tetradekanetriolu i 1-heksadekanetriolu) / 85 °C (SAM 1-dekanetriolu).

Wyniki badań zawarte w pracach **H1** i **H2** umożliwiły dalszy rozwój dynamicznej spektroskopii sił [13-15].

**Zastosowanie kierunkowej spektroskopii sił do pomiaru siły desorpcji pojedynczego łańcucha polimerowego.** W klasycznej spektroskopii sił z wykorzystaniem AFM piezoskaner przemieszcza się w kierunku Z, prostopadłym do płaszczyzny próbki [16]. W pewnym przybliżeniu można założyć, że kierunek oddziaływania ostrze-próbka pokrywa się z kierunkiem Z. Eksperymentalnie zauważono, iż zmiana kierunku oddziaływań w AFM może mieć istotne znaczenie dla rejestrowanych wielkości, szczególnie w przypadku rozciągania makromolekuł, takich jak np. DNA [17, 18]. Badania teoretyczne również sugerowały, że siła odrywania pojedynczych łańcuchów polimerowych może zależeć od kierunku działania siły [19, 20]. Pomimo szybkiego rozwoju spektroskopii sił brakowało jednak instrumentu oraz metody eksperymentalnej pomiaru wartości siły w funkcji kierunku jej działania, w sposób systematyczny [21].

W pracy **H3** zaproponowaliśmy, jako novum, modyfikację AFM polegającą na wprowadzeniu horyzontalnej kontroli położenia podłoża ( $Y$ ) względem ostrza, podczas ruchu piezoskanera w kierunku  $Z$ . Ideę tej modyfikacji przedstawiłem na rys. 2.



**Rysunek 2.** Idea modyfikacji AFM: kierunkowa spektroskopia sił [H3].

Materiałem badanym był pojedynczy łańcuch poly-2-hydroksyetylometakrylanu (polyHEMA), przyłączony kowalencyjnie do ostrza AFM za pomocą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu inicjowanej powierzchniowo (SI-ATRP) [22]. Łańcuch polyHEMA uprzednio zaadsorbowany na podłożu, był następnie odrywany. W trakcie odrywania prędkość ruchu podłoża ( $Y$ ) była tak sprzężona z prędkością ruchu piezoskanera ( $Z$ ), aby przemieszczanie podłoża względem ostrza AFM odbywało się pod zadaniem kątem biegunowym ( $\theta$ ). Technicznie kontrola  $\theta$  odbywała się za pomocą napisanego skryptu komputerowego. Wartość  $\theta$  mogła być zmieniana w zakresie od 0 to 90°, ale praktycznie, z uwagi na badaną makromolekułę, zmiana pokrywała zakres od 30 do 90°.

Wykonana modyfikacja AFM, przeprowadzone badania i analiza zebranych krzywych siły pozwoliły nam na potwierdzenie wyników badań teoretycznych wskazujących na silną zależność siły desorpcji pojedynczych makromolekuł od kierunku jej działania.

Wyniki badań zawarte w pracy **H3** umożliwiły dalszy rozwój naukowy w zakresie kierunkowej spektroskopii sił [23, 24].

**Zastosowanie metody porównawczej do pomiaru właściwości mechanicznych heterogenicznych układów polimerowych.** Metody obrazowania ilościowego w AFM wymagają stosowania modeli mechanicznych, np. w celu określenia wartości modułu Younga. Popularnym modelem mechanicznym w AFM, uwzględniającym siłę adhezji, jest teoria Derjaguina-Mullera-Toropova (DMT), gdyż

w przystępny sposób pozwala na dopasowanie funkcji do krzywych siły na podstawie poniższego równania (wzór dla sferycznego kształtu ostrza) [25, 26]:

$$E = (F_L - F_{adh}) \frac{3(1 - \nu^2)}{4} R^{-\frac{1}{2}} (z - d)^{-\frac{3}{2}} \quad (1)$$

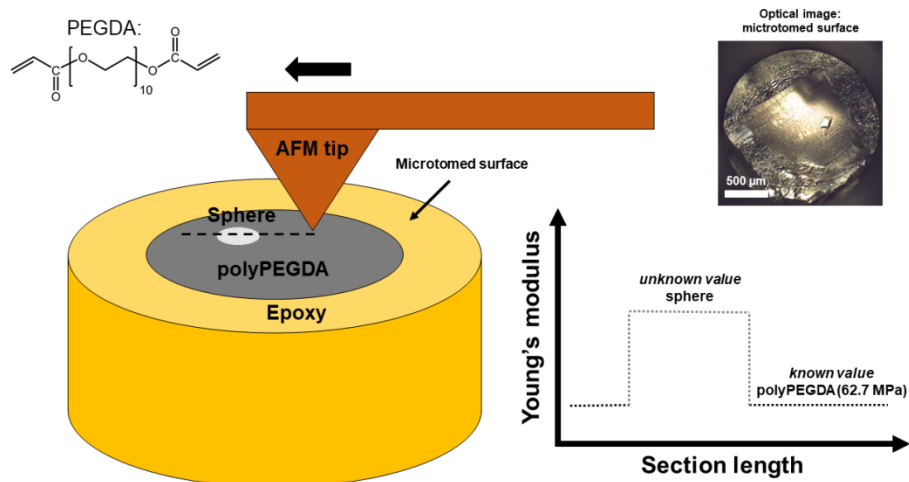
gdzie  $E$  – moduł Younga próbki,  $F_L$  – maksymalna siła nacisku,  $F_{adh}$  – siła adhezji,  $\nu$  – współczynnik Poissona,  $R$  – promień krzywizny ostrza AFM,  $z$  – położenie piezoskanera,  $d$  – ugięcie mikrobekki. W literaturze przyjęło się nazywać takie podejście (równanie (1)) metodą absolutną wyznaczania modułu Younga [H4][27]. Równanie (1), w realiach pracy eksperymentalnej, posiada przynajmniej dwie wady. Pierwszą jest konieczność pomiaru  $R$ , a drugą – wiedza o wartości  $\nu$ . O ile  $R$  można wyznaczyć np. używając skaningowej mikroskopii elektronowej, SEM, o tyle wartość  $\nu$ , w przypadku nowo wytworzonych materiałów, nie jest znana. Sprawa komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku układów wielofazowych, o trudnej do przewidzenia morfologii, jak np. poliuretany. Gdy współczynnik Poissona i udział objętościowy dla poszczególnych faz są znane, wtedy można poczynić próby oszacowania „średniego” współczynnika Poissona (taka próba została przeze mnie podjęta w pracy **H9**), ale nadal nie jest to rozwiązanie idealne. Nieco lepszym podejściem eksperymentalnym do wyznaczenia modułu Younga, a przynajmniej bardziej przyjaznym użytkownikowi AFM, jest zastosowanie metody porównawczej [H4][27]. W skrócie: w metodzie tej wyznaczenie modułu Younga sprowadza się do zastosowanie materiału referencyjnego, dla którego kalibruje się AFM, tj. dopasowuje się wartość  $F_L$ , głębokość indentacji,  $(z - d)$ , oraz  $R$  tak, aby otrzymać wartość modułu Younga próbki referencyjnej. Tak skalibrowany AFM może zostać użyty do pomiarów próbek o nieznannej sprężystości, ale przy zachowaniu tej samej głębokości indentacji. Wtedy wiedza o wartości promienia krzywizny ostrza oraz współczynnika Poissona, a nawet o stałej sprężystości mikrobekki, nie jest wymagana. Wady i zalety obu metod wyznaczania modułu Younga zostały przeze mnie opisane w informacji uzupełniającej do pracy **H4**.

Z metody absolutnej wyznaczania modułu Younga skorzystałem w pracy **H8**, natomiast z metody porównawczej w pracach **H4-H7** oraz **H10-H13**.

W pracach **H4** oraz **H7** pokazałem i udowodniłem możliwość zastosowania ulepszonej metody porównawczej do wyznaczania modułu Younga za pomocą AFM.

W pracy **H4** zaproponowałem, jako nowość, użycie dwóch polimerowych materiałów referencyjnych, z czego jeden – celowo – w postaci półkryształicznej. Dzięki temu wyznaczyłem szeroki, ale wiarygodny, zakres pomiarowy wartości modułu Younga dla jednego typu mikrobekki. Potrzeba posiadania szerokiego zakresu wynikała z faktu separacji faz miękkiej i twardej w badanych poliuretanowych [28].

W pracy H7 natomiast, jako novum, zaproponowałem użycie polimerowego materiału referencyjnego bezpośrednio przy próbce. Koncepcję tę prezentuje rys. 3.



**Rysunek 3.** Koncepcja bezpośredniej (ulepszonej) metody porównawczej wyznaczania modułu Younga za pomocą AFM [H7].

Zsyntezowany materiał badany, tj. usieciowane mikrocząstki poli(moczniko-siloksanu), PUS, zdyspergowałem w oligomerze diakrylanu poli(glikolu etylenowego) (PEGDA). PEGDA został następnie utwardzony światłem UV i otoczony, na potrzeby preparatyki, warstwą epoksydową, a następnie ścięty za pomocą mikrotomu w warunkach kriogenicznych. W ten sposób otrzymałem płaską powierzchnię, która składała się zarówno z materiału badanego, jak i materiału referencyjnego (polyPEGDA), którą można było skanować w obrębie jednego obrazu AFM (przykłady takich obrazów pokazałem na rys. S3 informacji uzupełniającej do pracy H7). Metoda ta stwarza niepowtarzalne możliwości szybkiego pomiaru właściwości mechanicznych oraz morfologii małych obiektów (cząstek, włókien, płytek, itd.), dodatkowo bez potrzeby stosowania fizycznie odrębnego materiału referencyjnego. Co więcej, zarówno badane, jak również inne, cząstki są wtedy stabilnie utwierdzone w matrycy, a pomiar ich właściwości mechanicznych odbywa się lokalnie na powierzchni przecięcia ich struktury wewnętrznej, a nie, jak to zazwyczaj ma miejsce, poprzez kompresję całej cząstki, której stabilność pomiaru na podłożu jest dyskusyjna [29]. Z uwagi również na to, że kalibracja i pomiar odbywają się podczas jednego skanowania, otrzymywane wyniki modułu Younga są w zasadzie „nieczułe” na ustawienia systemowe, takie jak wartość pętli sprzężenia zwrotnego, szybkości skanowania czy ustawienia filtra dolnoprzepustowego, oraz otoczenie próbki (temperatura, wilgotność).

Zastosowanie ulepszonej metody porównawczej do wyznaczania modułu Younga za pomocą AFM doprowadziło do zaproponowania przeze mnie modeli strukturalnych dla poliuretanów (H4) i mikrocząstek poli(moczniko-siloksanu) (H7).

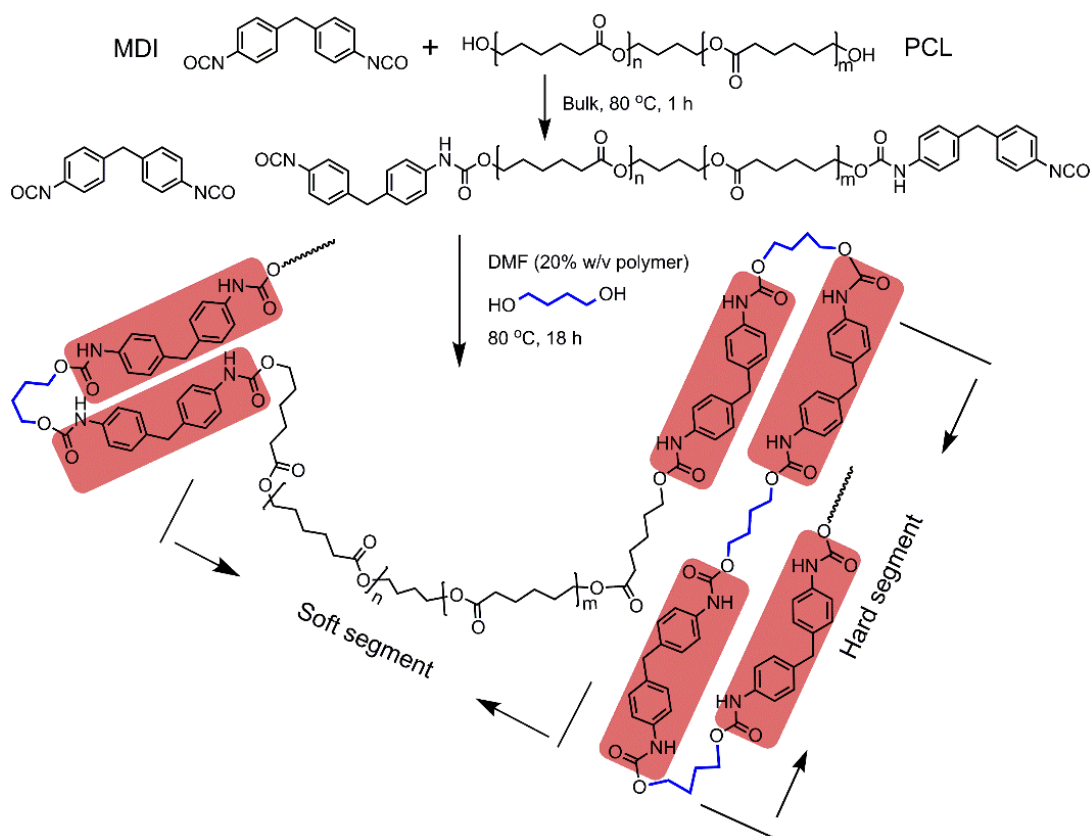
Wyniki badań zawarte w pracach **H4** i **H7** umożliwiły dalszy rozwój metody ilościowego obrazowania za pomocą AFM [27, 30, 31]. Na przykład w pracy [31] można przeczytać: „*In order to obtain reliable results of mechanical properties through AFM, the “relative calibration method” was adopted; details about the “relative method” can be found in the instrument manual provided by Gojzewski et al. [54]. In the “relative method,” each cantilever/tip combination needs to be calibrated to obtain (quantified) elastic modulus values of unknown samples. To take into account the expected elastic modulus range on the analyzed areas, two reference samples were selected for calibration: polystyrene and high density polyethylene with elastic modulus of 2.5 GPa and 0.5 GPa, respectively, as indicated by Gojzewski et al. The calibration was always carried out before any measurements of the samples characterized in this work. The relative method allowed reducing some important propagating errors, especially regarding the uncertainty of the cantilever spring constant and the tip radius measurements [54].*” Podobne odniesienia do moich badań można znaleźć również w pracy [27].

#### 5.5.2. Wytworzenie nowych materiałów

Celem moich badań naukowych było również otrzymywanie nowych materiałów, tj. nowych heterogenicznych układów polimerowych (**H4-H11**). Mogę tutaj wyróżnić dwie grupy: materiały organiczne (poliuretany, polimoczniki) oraz materiały organiczno-nieorganiczne (polifosfazeny, kompozyty polimerowe). Poniżej przedstawię w skrócie metody otrzymywania każdego z nich.

**Poliuretany na bazie polikaprolaktonu.** Biodegradowalność materiałów używanych do syntezy chemicznej jest kluczowa, zarówno w pracy eksperymentalnej, jak i w przemyśle. Polikaprolakton jest biodegradowalnym elastycznym poliestrem często używanym w aplikacjach medycznych oraz w syntezie poliuretanów [32]. Poliuretany, zsyntezowane na bazie polikaprolaktonu, mogą również być biodegradowalne [33, 34]. Cechą charakterystyczną w syntezie poliuretanów jest to, że nawet niewielka zmiana proporcji substratów czy ich mas molowych może prowadzić do znaczących różnic morfologicznych w materiale końcowym, przede wszystkim z uwagi na możliwość separacji fazy miękkiej (polioli) i sztywnej (izocyjanianów). Pozornie można uznać to za wadę, jednakże ta cecha daje szansę otrzymywania nowych poliuretanów o interesujących właściwościach [35].

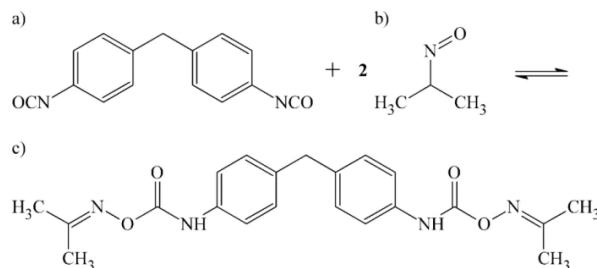
W pracy **H4** pokazaliśmy metodę otrzymywania nowych poliuretanów z diizocyjanianu metylenodifenylu (MDI), 1,4-butanodiolu (BD) oraz  $\epsilon$ -polikaprolaktonodiolu (PCL) w syntezie dwuetapowej, przy zachowaniu stałego stosunku stechiometrycznego grup izocyjaninowych do grup hydroksylowych ( $\text{NCO/OH} = 1,01$ ). Zmienną w syntezie był stosunek stechiometryczny polioliu do diolu w zakresie od 0 do 1,0, z krokiem 0,1. Schemat syntezy przedstawiłem na rys. 4.



**Rysunek 4.** Schemat syntezy poliuretanów na bazie polikaprolaktonu [H4].

Syntezę przeprowadzono w roztworze, a uzyskane próbki zostały uformowane tłocznie w temperaturze 215 °C.

W pracach H5 i H6 natomiast zaproponowaliśmy modyfikację syntezy poliuretanów otrzymanych w pracy H4. Modyfikacja polegała na blokowaniu udziału MDI w reakcji za pomocą acetoksymu w celu uzyskania termoplastycznych poliuretanów o wysokiej masie molowej [36]. Schemat reakcji blokowania MDI został przedstawiony na rys. 5.



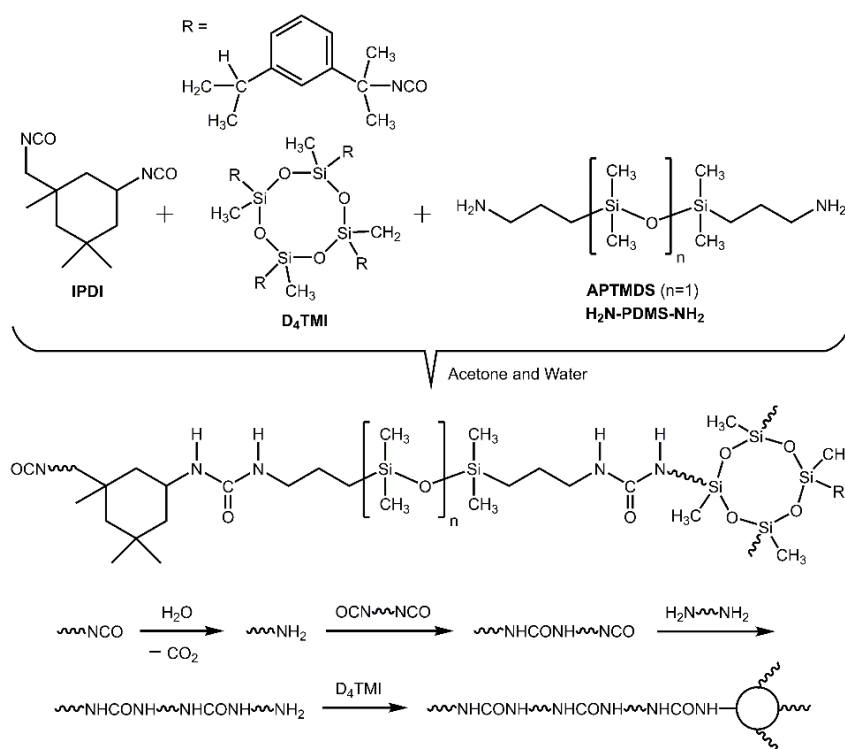
**Rysunek 5.** Schemat blokowania (a) MDI za pomocą (b) acetoksymu w celu otrzymania (c) niereaktywnego izocyjanianu [H6].

„Odblokowanie” MDI nastąpiło po dodaniu do roztworu 2-etyloheksanianu cyny(II) (katalizator) i wygrzaniu.

W pracach **H5** i **H6** zaprezentowaliśmy sposób otrzymywania próbek różniących się nie tylko stosunkiem stechiometrycznym polioliu do diolu, jak to pokazano w pracy **H4**, ale również uzyskiwania ich w zmiennych warunkach (różna temperatura i czas wygrzewania), które miały bezpośredni wpływ na efektywność „odblokowania” MDI i otrzymania materiałów o odmiennych właściwościach.

Badania i wyniki opisane w pracach **H4**, **H5** i **H6** miały wpływ na dalszy rozwój metod syntezy poliuretanów i materiałów pokrewnych, o czym świadczą prace [37-40].

**Mikrocząstki poli(moczniko-siloksanu).** Funkcjonalne nano- i mikrometryczne cząstki organiczne są kluczowymi składnikami wykorzystywanymi w nowoczesnych aplikacjach. Na szczególną uwagę zasługują cząstki polimerowe o ciekawej architekturze wewnętrznej, np. porowate, i te o użytecznych fizykochemicznych właściwościach powierzchni. Znajdują one zazwyczaj zastosowanie w biotechnologii (detekcja, filtracja, etc.) [41-43]. Niestety właściwości mechaniczne takich, i innych cząstek, są słabo poznane z uwagi na brak metod eksperymentalnych, a zatem i możliwość wytworzenia cząstek o kontrolowanych czy dedykowanych właściwościach mechanicznych była do tej pory niewielka [44].



**Rysunek 6.** Schemat otrzymywania mikrocząstek poli(moczniko-siloksanu) z roztworu [H7].

W pracy **H7** zostały opisane wyniki, które uzyskałem razem z moją studentką, Jagodą Obszarską, dotyczące otrzymywania, za pomocą jednoetapowej polimeryzacji strąceniowej, nowego typu silnie usieciowanych mikrocząstek poli(moczniko-siloksanu) o średnicy (zaledwie) od 0,8 do 1,8  $\mu\text{m}$  i właściwościach hydrofobowych. Celem pracy było, między innymi, otrzymanie cząstek



o kontrolowanych właściwościach mechanicznych, głównie poprzez dobór stosunków molowych disiloksanu z aminową grupą końcową (APTMS) i poli(dimetylosiloksanu) z aminową grupą końcową ( $\text{NH}_2\text{-PDMS-NH}_2$ ), oraz mas molowych  $\text{NH}_2\text{-PDMS-NH}_2$ . Schemat syntezy pokazałem na rys 6.

W syntezie, poza diizocyjanianem izoformonu (IPDI), brał również udział tetrafunkcyjny środek sieciujący ( $\text{D}_4\text{TMI}$ ) (wszystkie substraty zostały rozpuszczone w acetonie). Po dodaniu wody grupy aminowe APTMS/ $\text{NH}_2\text{-PDMS-NH}_2$  reagują z grupami izocyjanianowymi IPDI, a długość łańcucha polimerowego wzrasta, powodując również wzrost mikrocząstki PUS, od zaczątku (*nuclei*) do sferycznej postaci końcowej (przereagowanie substratów).

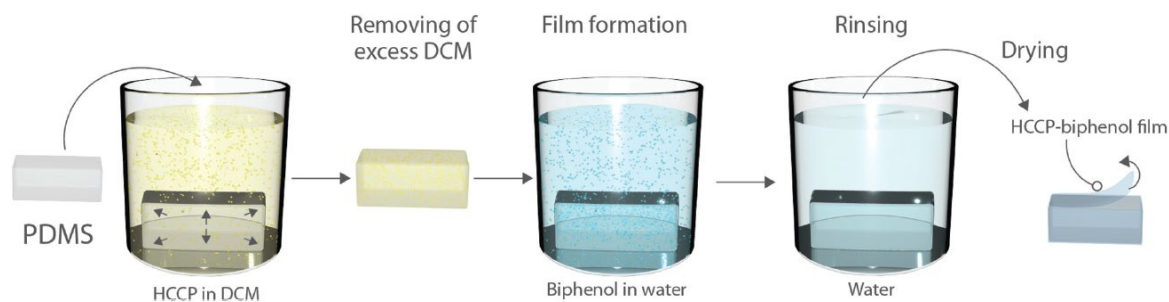
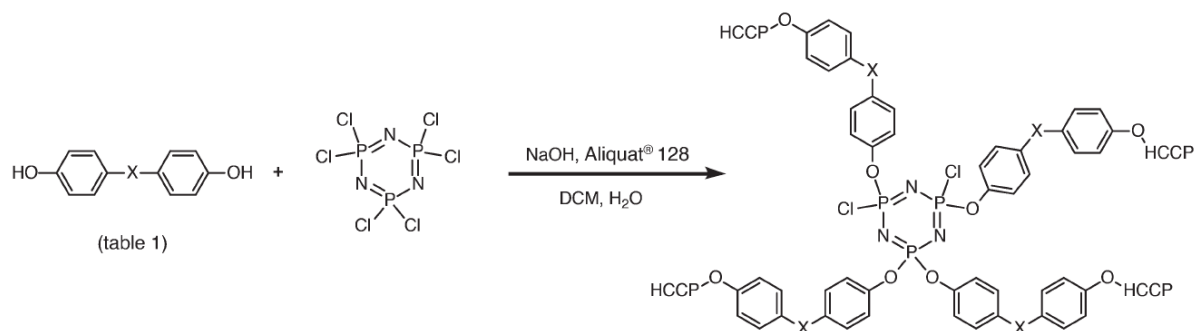
W pracy **H7** opisaliśmy procedurę uzyskiwania usieciowanych mikrocząstek PUS z kopolimeru, które łączą zalety polimoczników (np. zabezpieczenie przeciwkorozyjne) oraz polisiloksanów (np. niska reaktywność chemiczna).

Wyniki badań otrzymane w pracy **H7** wpłynęły na dalszy rozwój otrzymywania materiałów polisiloksanowych i polimocznikowych [45, 46].

**Filmy polifosfazenowe.** Polifosfazeny są fascynującą klasą organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych o bardzo zróżnicowanych właściwościach, które otrzymuje się dzięki możliwości łączenia zalet części organicznej z nieorganiczną [47, 48]. Polifosfazeny mogą posiadać zarówno prostą, jak i skomplikowaną architekturę molekularną, od liniowej do dendrymerowej czy cyklomacierzowej [49]. Polifosfazeny cyklomacierzowe znajdują doskonałe zastosowanie jako środki opóźniające palność czy biokompatybilne powłoki [50, 51]. W zależności od potrzeb materiały te mogą zostać otrzymane w reakcji syntezy w różnej postaci, np. cząstek czy warstw, a kluczem do aplikacji są ich właściwości mechaniczne oraz wymiary, np. grubość warstwy [52-54].

W pracy **H11** pokazano otrzymywanie cienkich cyklomacierzowych filmów polifosfazenowych o grubości (zaledwie) 2-5  $\mu\text{m}$  za pomocą polikondensacji międzyfazowej heksachlorofosfazenu (HCCP), wykorzystując cztery różne bifenole aromatyczne: 4,4'-dihydroksybifenol (BPH), eter 4,4'-dihydroksydifenolu (DHPE), 4,4'-dihydroksybenzofenon (DHBP), 4,4'-sulfonyldifenol (BPS). Schemat otrzymywania cienkich filmów polifosfazenowych pokazałem na rys. 7.

Blok poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) zastał zanurzony w roztworze HCCP w dichlorometanie (DCM), aby umożliwić penetrację molekuł HCCP w strukturę PDMS. Następnie blok został umieszczony w roztworze wodnym bifenolu na 5 min. Polimeryzacja międzyfazowa zaszła na powierzchni bloku PDMS z uwagi na brak mieszalności DCM i wody. Z osuszanego bloku PDMS oderwano cienki film polifosfazenowy.



**Rysunek 7.** Schemat otrzymywania cienkich cyklomacierzowych filmów polifosfazenowych na bloku poli(dimetylosiloksanowym) [H11].

W pracy **H11** dzięki użyciu do polimeryzacji różnych bifenoli aromatycznych otrzymano filmy o interesujących właściwościach mechanicznych (moduł Younga od 44 do 255 MPa) i termicznych (niewielka utrata masy do 600°C).

Wyniki badań pokazane w pracy **H11** wpłynęły na dalszy rozwój otrzymywania cyklomacierzowych materiałów polifosfazenowych [55, 56].

**Kompozyty polimerowe.** Kompozyty polimerowe, zwłaszcza nanokompozyty, stanowią szczególną gałąź heterogenicznych układów polimerowych. Ich technologia rozwija się w szybkim tempie, ponieważ ich istotną cechą jest wydajne łączenie zalet nieorganicznego napełniacza (np. sztywności czy stabilności termicznej) i matrycy polimerowej (np. sprężystości czy ciągliwości) [57]. Pośród różnego typu napełniaczy nanocząstki krzemionki są często używane do wytwarzania nanokompozytów polimerowych, również na skalę przemysłową, z uwagi na szeroki zakres możliwości modyfikacji chemicznej i fizycznej ich powierzchni, a zatem dużą zdolność do usztywniania materiału końcowego [58]. W przypadku potrzeby polepszenia właściwości przewodzenia ciepła w polimerach stosuje się napełniacze z wysoką przewodnością cieplną, np. napełniacze azowe [59].

W pracy **H8** i **H9** przedstawiliśmy sposób wytworzenia nowych światłoutwardzalnych nanokompozytów polimerowych na bazie wybranego typu komercyjnej nanokrzemionki (Aerosil R7200),

z kopolimeryzującą otoczką silanową, i dwóch matryc polimerowych: akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA) i diakrylanu poli(glikolu etylenowego) (PEGDA). Stosunek wagowy krzemionki do monomeru/oligomeru zmieniano od 0 do 20%, z krokiem co 5%. Otrzymaliśmy modelowe materiały o różnym charakterze dyspersji napełniacza w matrycy oraz właściwościach obszaru międzyfazowego, które posłużyły mi do realizacji celu badawczego (praca **H8**).

W pracy **H10** natomiast opisaliśmy wytworzenie nowych światłoutwardzalnych (nano)kompozytów na bazie statystycznego kopolimeru dimetakrylanu poli(glikolu etylenowego) (PEGDM) i monometakrylanu poli(glikolu etylenowego) (PEGMM) (mieszanka wagowa 50/50) z dwoma wybranymi napełniaczami azotkowymi: azotkiem krzemu (nanosfery) i azotkiem boru (nanopłytki) (stosunek wagowy do monomerów: 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 5%). Otrzymaliśmy materiały o interesujących właściwościach przewodzenia ciepła.

Wyniki badań pokazane w pracach **H8-H10** wpłynęły na dalszy rozwój otrzymywania materiałów o heterogenicznej strukturze [60-63].

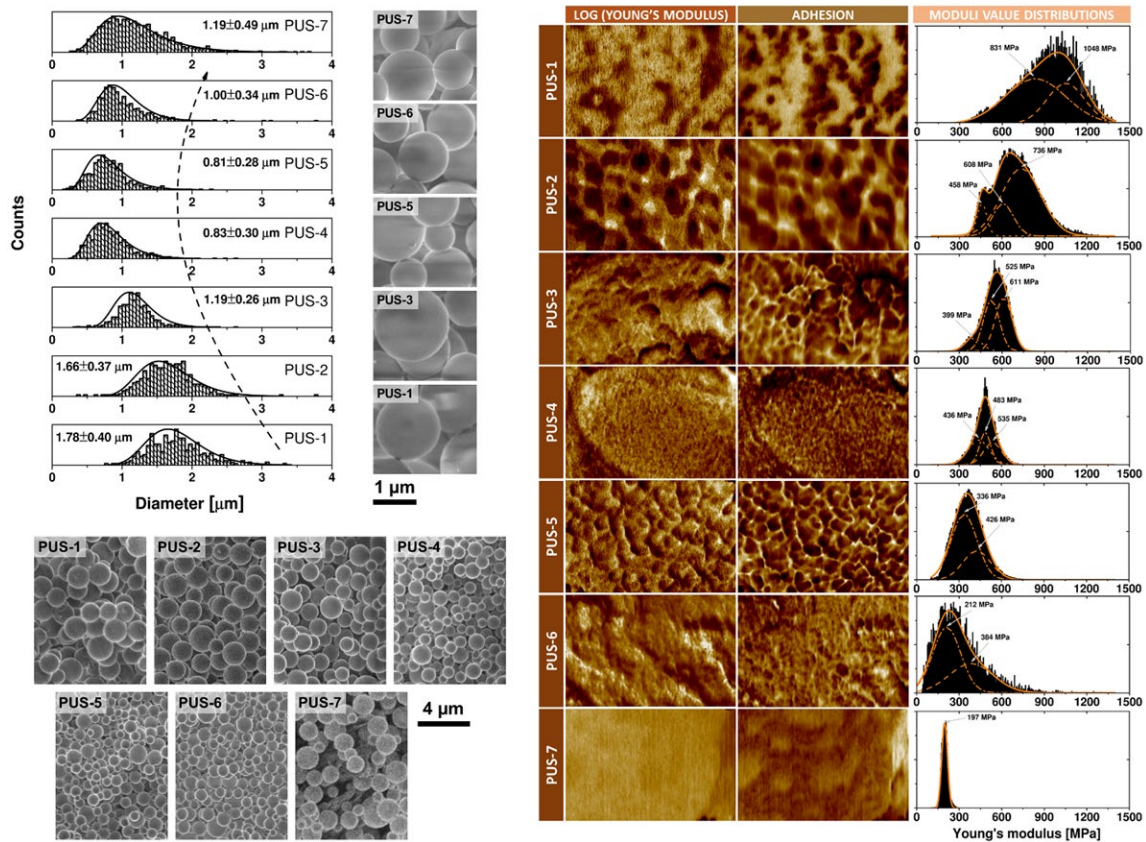
### *5.5.3. Uzyskanie materiałów z kontrolowanymi właściwościami*

W kilku moich pracach można wskazać nowo otrzymane materiały, dla których udało się, w momencie projektowania, przewidzieć ich końcowe właściwości. Są to przede wszystkim heterogeniczne układy polimerowe bez lub z niewielkim udziałem separacji faz (**H7-H10**). Dla materiałów, dla których może wystąpić separacja fazy i jednocześnie krystalizacja, np. liniowe, nieusieciowane poliuretany (**H4-H6**), przewidywanie ich właściwości końcowych, poprzez dobór parametrów wejściowych w syntezie, jest trudne, dlatego w tej sekcji je pominię.

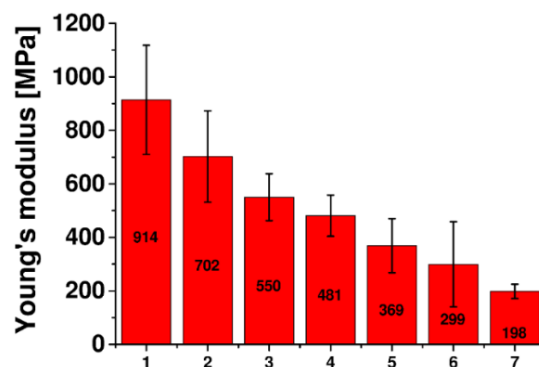
**Kontrola właściwości mikrocząstek poli(moczniko-siloksanu).** Najistotniejszą kontrolę właściwości heterogenicznego układu polimerowego uzyskałem, moim zdaniem, w pracy **H7**, gdzie otrzymałem małe mikrocząstki PUS, o promieniu poniżej 900 nm, doskonałych właściwościach hydrofobowych (kąt zwilżania  $\sim 130^\circ$ ), i o sekwencyjnej zmianie ich właściwości mechanicznych. Projektowane właściwości uzyskałem poprzez dobór substratów w trakcie syntezy. Na rysunku 8 przedstawiłem analizę wielkości mikrocząstek PUS, od PUS-1 do PUS-7 (zob. tabela 1 w pracy **H7**), na podstawie obrazowania SEM, oraz porównanie ilościowe ich właściwości mechanicznych (moduł Younga, siła adhezji) na podstawie obrazowania AFM.

Na rysunku 9 przedstawiłem graficznie uśrednione wartości modułu Younga dla mikrocząstek PUS-1 – PUS-7, o wybranych kompozycjach chemicznych (zob. tabela 4 w pracy **H7**). Uzyskałem kontrolowane

właściwości sprężyste mikrocząstek, tj. moduł Younga od około 200 do 900 MPa, w odstępach co 100-200 MPa.



**Rysunek 8.** Obrazowanie SEM oraz AFM mikrocząstek PUS, od PUS-1 do PUS-7, oraz analiza statystyczna ich wielkości i rozkładu wartości modułu Younga wraz z charakterystyką poszczególnych faz składowych. Obrazowanie AFM zostało wykonane na powierzchni przeciętej mikrocząstki. Wielkość obrazów AFM to 320 x 500 nm<sup>2</sup> [H7].



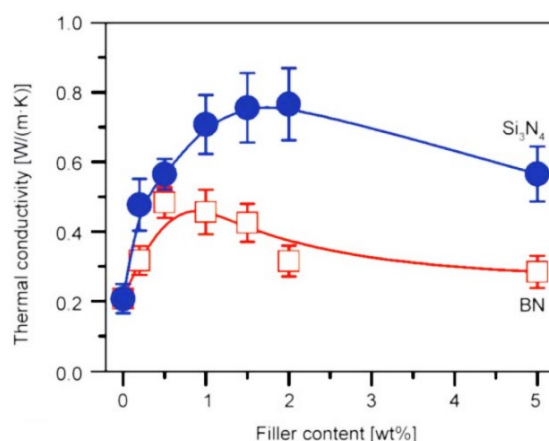
**Rysunek 9.** Średnie wartości modułu Younga mikrocząstek PUS-X (1-7) uzyskane na podstawie badań techniką AFM.

W pracy H7 pokazałem, że dla badanego układu można uzyskać w zasadzie dowolne wartości elastyczności mikrocząstek, odpowiednio dobierając parametry syntezy. Badania te mogą mieć duże

znaczenie aplikacyjne, np. w projektowaniu powłok kompozytowych zawierających te cząstki (dobra dyspersja + „regulacja” sztywności + ochrona przed wpływem środowiska wodnego).

Wyniki badań pokazane w pracy H7 wpłynęły na realizację dalszych prac badawczych dotyczących kompozytów polimerowych [45].

**Kontrola właściwości (nano)kompozytów przewodzących ciepło.** Dobrym przykładem heterogenicznego układu polimerowego z kontrolowanymi właściwościami są również (nano)kompozyty pokazane w pracy H10, zawierające azotek krzemu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) i azotek boru (o strukturze heksagonalnej) (BN). Wcześniejsze badania pokazały znakomite właściwości przewodnictwa cieplnego tych napełniaczy, nawet do wartości  $400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , w zależności od kierunku przepływu ciepła przez ich sieć krystaliczną [64, 65]. W pracy H10 uzyskaliśmy kontrolowaną poprawę przewodnictwa cieplnego badanego kopolimeru PEGDM/PEGMM dla zawartości wagowej do 0,5% i 2,0% wag., odpowiednio, azotku boru i azotku krzemu. Powyżej tej wartości (5% wag.) przewodność cieplna ulega pogorszeniu z uwagi na agregację napełniacza i zwiększenie odległości już w częściowo utworzonych „ścieżkach cieplnych”. Zależność przewodności cieplnej od zawartości wagowej napełniacza pokazałem na rys. 10.



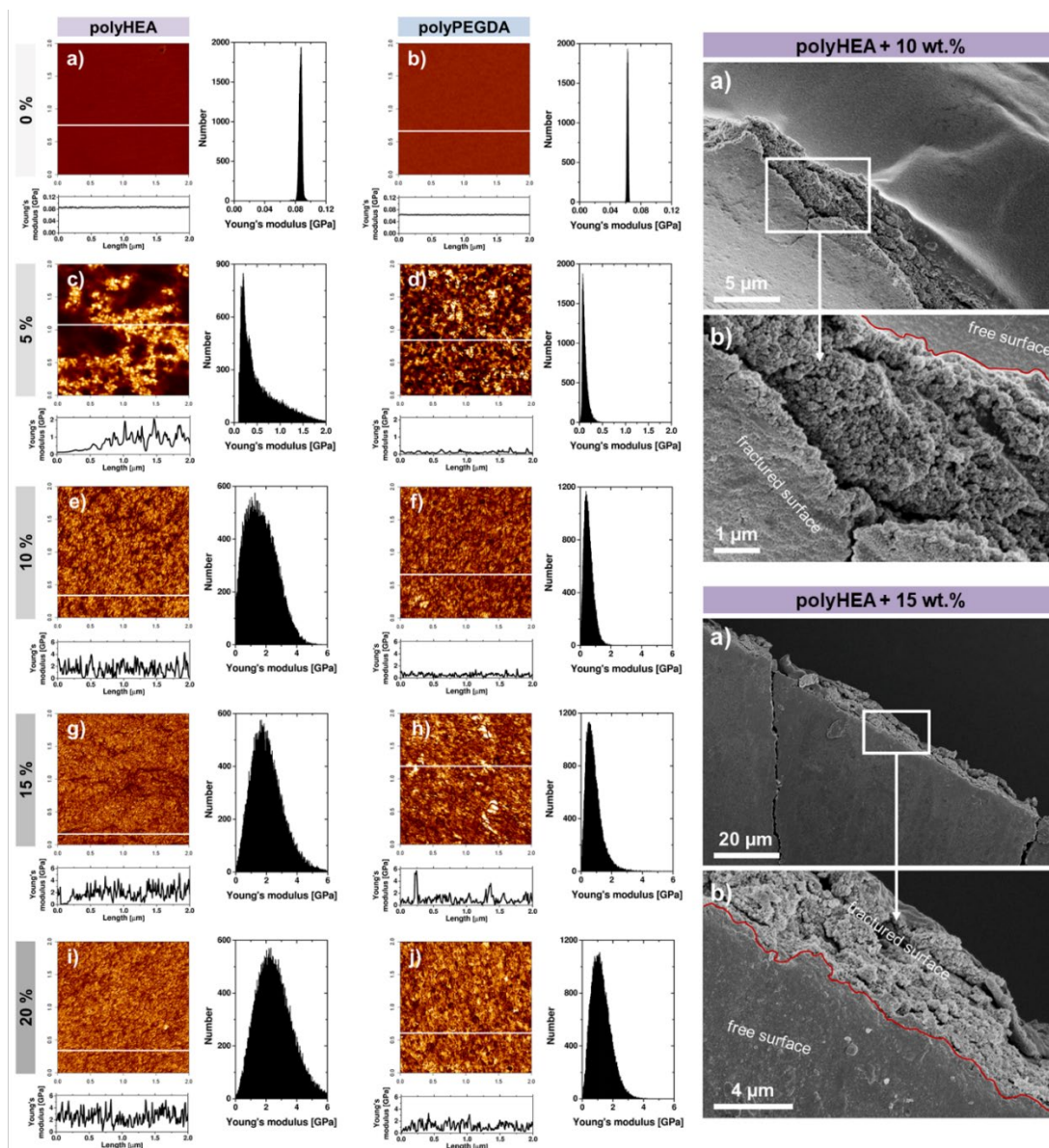
**Rysunek 10.** Przewodność cieplna dla kopolimeru metakrylanu poli(glikolu etylenowego) i monometakrylanu poli(glikolu etylenowego) w funkcji zawartości wagowej  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i BN [H10].

Wyniki pokazały, że już przy niewielkim napełnieniu kopolimeru można uzyskać znaczną poprawę przewodności cieplnej; BN, 0,5% wag.: 2,5-krotna poprawa;  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2,0% wag.: 4-krotna poprawa. Wynika to nie tylko z samych własności napełniacza, ale również z właściwego doboru materiałów wejściowych, tj. matrycy i napełniacza, tak, aby oddziaływania między nimi były kompatybilne (silne; dobra dyspersja). Kompatybilność została przeze mnie potwierdzona ilościowym obrazowaniem AFM ze wsparciem obrazowania SEM.

Wyniki badań pokazane w pracy **H10** wpłynęły na dalszy rozwój materiałów polimerowych przewodzących ciepło [63, 66].

**Kontrola właściwości nanokompozytów na bazie krzemionki.** Ostatnim przykładem heterogenicznego układu polimerowego o kontrolowanych właściwościach, który chciałbym pokazać, są nanokompozyty z nanokrzemionką (prace **H8** i **H9**). Początkowo moduł Younga (AFM) obu matryc jest zbliżony; dla polyHEA wynosi  $87 \pm 2$  MPa, a dla polyPEGDA  $63 \pm 1$  MPa. Kontrola właściwości mechanicznych odbywa się odpowiednio w obecności (dla polyHEA) / nieobecności (dla polyPEGDA) grup hydroksylowych w łańcuchu polimerowym oraz przez napełnienie matrycy cząstkami w danym stosunku wagowym. W obu matrycach dyspersja napełniacza przebiega inaczej; polyHEA ułatwia agregację cząstek z uwagi na oddziaływanie grup hydroksylowanych w łańcuchu polimerowym. Ma to również wpływ na grubość warstwy międzyfazowej matryca-napełniacz. Mapy modułu Younga otrzymane za pomocą AFM wraz z analizą rozkładu jego wartości pokazałem na rys. 11. Ze wzrostem napełnienia zwiększa się udział obszaru międzyfazowego (rośnie szerokość rozkładu), a sam uśredniony moduł Younga osiąga dla obu matryc wartości powyżej 1 GPa dla maksymalnego ich napełnienia (20% wag.). W celu porównania dyspersji napełniacza na granicy powierzchni łamanej i swobodnej nanokompozytów została wykonana analiza SEM (rys. 11).

W pracy **H8** i **H9** pokazałem, że rozkład wartości modułu Younga dla powierzchni elastomerów zawierających napełniacz o wielkościach nanometrycznych może być szeroki, również po osiągnięciu progu perkolacji (15% wag.), zarówno przy ograniczonej oraz dobrej dyspersji napełniacza w matrycy polimerowej. Uwzględniając nawet ewentualne błędy pomiarowe (opisane przeze mnie szczegółowo w pracy **H8**) oraz niekorzystny rozkład naprężeń podczas indentacji ostrza AFM-próbka (wielkość cząstek jest podobna do wielkości ostrza AFM) praca **H8** pokazuje jak skomplikowany musi być proces „uśredniania” w ciele makroskopowym sprężystości mającej swoje źródło w różnych fazach materiału na poziomie nanometrycznym [67, 68].



**Rysunek 11.** Ilościowe obrazowanie AFM z rozkładem wartości modułu Younga oraz przykład analizy SEM dyspersji napełniacza na granicy powierzchni łamanej i swobodnej dla nanokompozytów polyHEA i polyPEGDA z krzemionką Aerosil R7200 [H8, H9]. (symbole a) do j) pochodzą oryginalnie z prac H8 oraz H9 i nie mają tutaj zastosowania)

Wyniki badań pokazane w pracach H8 i H9 wpłynęły na dalszy rozwój heterogenicznych układów polimerowych [60, 62, 69].

#### 5.5.4. Zaproponowanie modeli strukturalnych

Wszeczhronność nowych technik obrazowania AFM, czasem w połączeniu z innymi makroskopowymi technikami, np. skaningową kalorymetrią różnicową (DSC), daje porównywalne możliwości oceny uporządkowanej struktury polimerowej, podobnie jak metody bazujące na rozpraszaniu promieni

rentgenowskich (XRD, np. SAXS czy WAXS). Niewątpliwie jednak AFM ma tutaj pewną przewagę nad technikami XRD, gdyż badaniu może podlegać również faza amorficzna, a obrazowanie jest wykonywane lokalnie w zakresie od mikro- do nanometrycznego. Można zatem uzyskać informacje o strukturach, które czasem w widmie rentgenowskim nie są widoczne, gdyż zostały „uśrednione”. W mojej pracy eksperymentalnej z AFM skorzystałem właśnie z tej możliwości. Poniżej przedstawiam trzy wybrane heterogeniczne układy polimerowe, dla których ocena obrazów AFM pozwoliła mi zaproponować ich model struktury makromolekularnej.

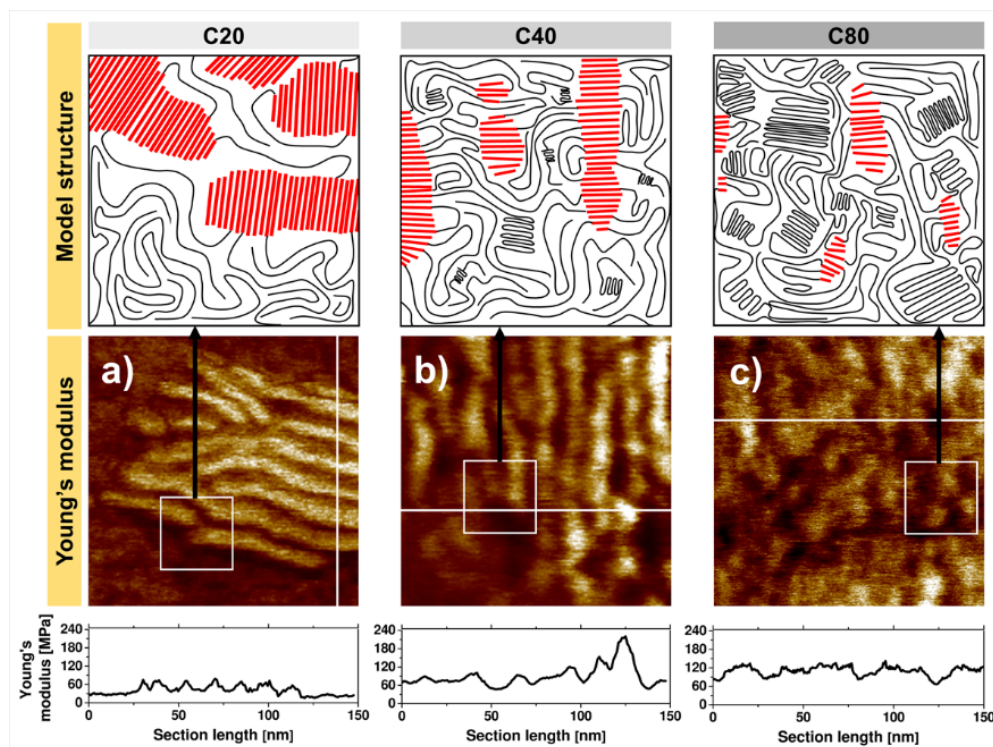
**Struktura poliuretanów na bazie polikaprolaktanu.** W pracy **H4** zaproponowałem model struktury poliuretanów na bazie polikaprolaktanu wykorzystując ilościowe i jakościowe obrazowanie AFM w wysokiej rozdzielczości - 65536 indentacji na obszarze 150 x 150 nm<sup>2</sup>. Przykładowe obrazy wraz z modelem struktury (obszar 40 x 40 nm<sup>2</sup>) pokazałem na rys. 12 dla próbek C20, C40 i C80 (stosunek molowy polioli do dioli wynosił, odpowiednio, 20, 40 i 80%). Przed obrazowaniem AFM próbki zostały pocięte mikrotomem w warunkach kriogenicznych tak, aby wyeksponować ich strukturę wewnętrzną.

Identyfikacji segmentów w łańcuchu poliuretanowym dokonałem poprzez analizę ich sztywności i morfologii w połączeniu z analizą DSC. W próbce C20 segmenty sztywne MDI-BD są uporządkowane, uformowane w stos (dominują wiązania wodorowe), tworząc pręciki (kolor czerwony w modelu na rys. 12). Pręciki, ułożone w większości równoległe do siebie, tworzą dalej „wibrysy” o szerokości 10-15 nm (jasny kolor na obrazach AFM), a one składają się na budowę jednej sztywnej domeny. Z uwagi na polidispersyjność makromolekuł długość pręcików i wibrysów jest zmienna. Domeny otoczone są fazą miękką (czarne krzywe w modelu na rys. 12) – segmentami PCL. Udział segmentów PCL w tworzeniu struktury występuje również pomiędzy wibrysami, ale charakteryzuje się inną podatnością mechaniczną (zob. informacje uzupełniające do pracy **H4**). Kiedy stosunek molowy polioli do dioli rośnie (C20 -> C40), wtedy wielkość i uporządkowanie pręcików maleje; wibrysy, a dalej sztywne domeny, ulegają częściowemu rozpuszczaniu w fazie miękkiej PCL. Jednocześnie faza miękka ulega niewielkiej krystalizacji (stopień krystalizacji – 10,8%), co potwierdza analiza przekrojowa na rys. 12 (wyższy moduł Younga). Separacja faz znacznie maleje przy dalszym zwiększaniu udziału fazy miękkiej i jej krystalizacji (C80, 40,6%), a wartość modułu Younga jeszcze bardziej rośnie.

Uzyskane przeze mnie wyniki pokazują silną korelację pomiędzy wielkością sztywnych domen, ich uporządkowaniem strukturalnym, separacją faz miękka-sztwna, a wartościami modułu Younga. Korelacja ta nie byłaby możliwa do oceny za pomocą żadnej innej pojedynczej metody badawczej. Z jednej strony analiza strukturalna, pokazana w pracy **H4**, ukazuje poliuretany na bazie polikaprolaktanu, jako materiały o raczej nieprzewidywalnych właściwościach mechanicznych odnośnie parametrów projektowych (podczas ich syntezy). Z drugiej jednak strony cecha ta daje możliwość uzyskania nowych materiałów o ciekawych (nieoczekiwanych) właściwościach. Przykładem mogą być



tutaj próbki C20 vs. C80, gdzie, odpowiednio, struktura poliuretanu zawiera 20% i 80% segmentów miękkich PCL (molowo). Próbka C80 jest jednak kilkukrotnie sztywniejsza, co również potwierdzają badania makroskopowe za pomocą zrywarki tensometrycznej i dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) pokazane w pracy H4.



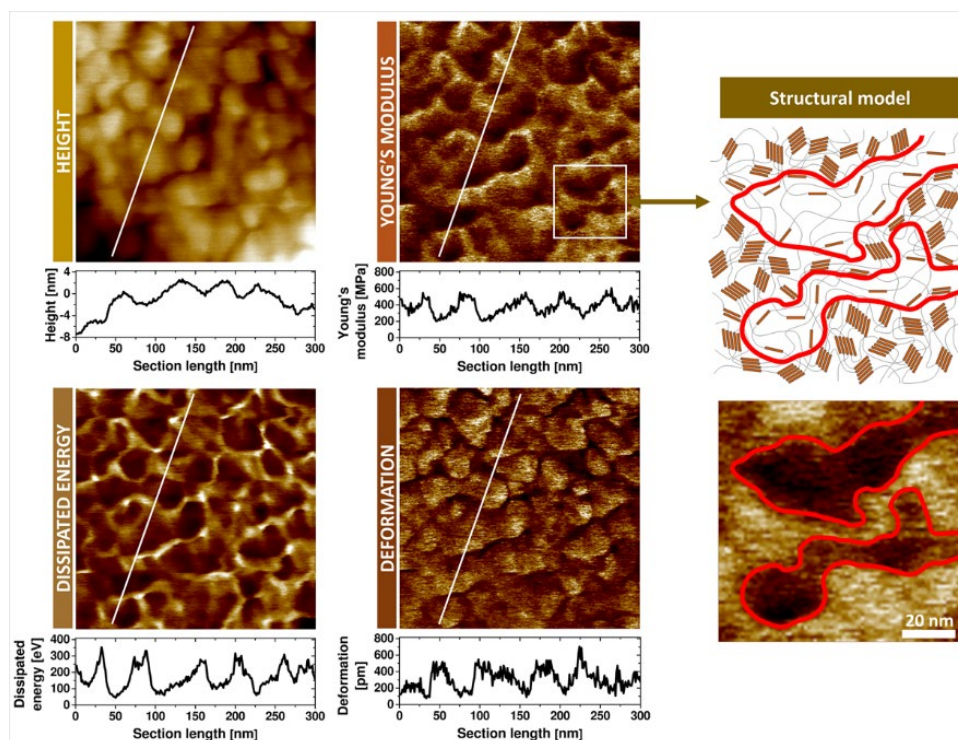
**Rysunek 12.** Mapy modułu Younga wraz z analizą przekrojową ( $150 \times 150 \text{ nm}^2$ ) dla próbek C20, C40 i C80. Na obrazkach z modelem struktury ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ) krzywe koloru czarnego oznaczają segmenty PCL, natomiast czerwone pręciki segmenty MDI-DB [H4]. (symbole a) do c) pochodzą oryginalnie z pracy H4 i nie mają tutaj zastosowania)

Morfologię poliuretanów uzyskanych w reakcji syntezy przy blokowaniu udziału MDI za pomocą acetoksyemu pokazałem także w pracach H5 i H6. Tutaj również obrazowanie AFM było kluczowe dla powiązania przeze mnie struktury z właściwościami tych termoplastycznych polimerów.

Wyniki badań pokazane w pracach H4-H6 wpłynęły na dalszy rozwój sposobu wiązania struktury i właściwości heterogenicznych układów polimerowych [30, 37, 39, 70-73].

**Struktura mikrocząstek poli(moczniko-siloksanu).** W pracy H7 zaproponowałem model struktury dla wybranego typu mikrocząstki PUS (PUS-5) o średniej wartości modułu Younga 369 MPa, średnicy 810 nm oraz statycznym kącie zwilżania dla wody  $125^\circ$ . Ilościowe i jakościowe obrazowanie AFM wykonałem w wysokiej rozdzielczości – 65536 indentacji na obszarze  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ , a model struktury zaproponowałem dla obszaru  $90 \times 90 \text{ nm}^2$  (rys. 13). Przed obrazowaniem AFM mikrocząstki zostały

zdyspergowane w macierzy polyPEGDA i pocięte mikrotomem w warunkach kriogenicznych tak, aby wyeksponować strukturę wewnętrzną cząstek.



**Rysunek 13.** Obrazy wysokości, modułu Younga, dyssypacji energii (sprężystości) oraz deformacji ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ) wraz z analizą przekrojową dla mikrocząstki PUS-5. Na obrazku z modelem struktury ( $90 \times 90 \text{ nm}^2$ ) czerwona krzywa oznacza granice faz pomiędzy fazą większościowo-miękką i -sztywną [H7].

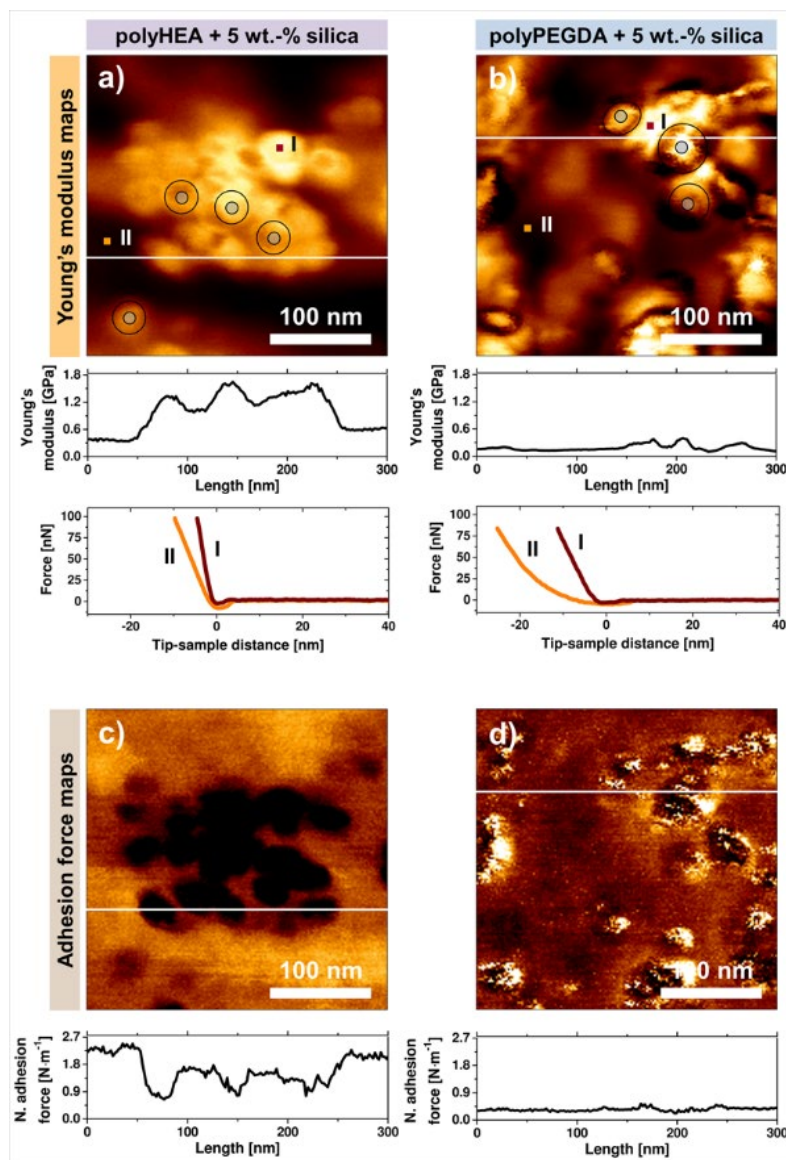
Identyfikację segmentów w usieciowanej strukturze mikrocząstek poli(moczniko-siloksanu) wykonałem za pomocą korelacji czterech obrazów AFM: wysokości, modułu Younga, dyssypacji energii sprężystości oraz deformacji. Badany materiał wykazuje kontrast właściwości sprężystych, tj. od około 240 MPa do 560 MPa (moduł Younga). Na obrazku z modelem struktury sztywne segmenty dikarbamidu izoforonu zostały pokazane za pomocą pręcików, a segmenty podatne – poli(dimetylosiloksanu) – za pomocą krzywych. Segmenty sztywne układają się w stosy dzięki wiązaniom wodorowym. W strukturze nie dochodzi jednak do pełnej separacji fazy miękkiej i sztywnej – każda z faz posiada frakcję fazy przeciwnej. Wniosek taki został sformułowany z uwagi na trzy przesłanki: moduł Younga „czystego” poli(dimetylosiloksanu) osiąga wartości o 2 rzędy wielkości mniejsze [74], rozkłady wartości modułu Younga dla fazy sztywnej i podatnej – zidentyfikowane po dekonwolucji rozkładu wartości modułu Younga (rys. 8) – nakładają się, oraz, pomimo stałego stosunku stechiometrycznego grup  $\text{NH}_2$  do IPDI dla innych próbek, podatność mechaniczna fazy sztywnej tych próbek znacznie się zmienia (budowa stosów segmentów sztywnych jest zakłócana obecnością siloksanów).

Uzyskane przeze mnie wyniki badań pokazują, w jaki sposób struktura „przenikania się” nawzajem fazy miękkiej i sztywnej (zob. również: rozkłady na rys. 8), uzyskana poprzez dobór składników do syntezy, ma wpływ na wypadkowe właściwości mechaniczne mikrocząstek PUS.

Powiązanie struktury z właściwościami próbek, pokazane w artykule **H7**, zostało zauważone w innych pracach [46, 75].

**Struktura obszaru międzyfazowego w nanokompozytach z krzemionką.** W pracy **H8** zaproponowałem ocenę właściwości obszaru międzyfazowego dla nanokompozytów polimerowych polyHEA i polyPEGDA z zawartością krzemionki o średnim rozmiarze 14 nm wykorzystując ilościowe i jakościowe obrazowanie AFM o wysokiej rozdzielczości – 65536 indentacji na obszarze 300 x 300 nm<sup>2</sup>. Fizykochemiczne właściwości powierzchni nanokrzemionek oraz natura chemiczna matrycy wpływają na sposób ich oddziaływania i utworzenia pomiędzy nimi obszaru międzyfazowego o innych właściwościach niż one same. To właśnie ten obszar jest kluczowy, jeśli chodzi o łączenie zalet części organicznej z nieorganiczną w przedmiotowych nanokompozytach. Moje badania pokazały, że korelując obrazy modułu Younga oraz siły adhezji można oszacować grubość obszaru międzyfazowego. Na rys. 14 obszar nanokrzemionki został zaznaczony za pomocą szarych kulek, a proponowana grubość obszaru międzyfazowego za pomocą czarnego koła. Zinterpretowałem obrazy w ten sposób, iż łańcuchy polyHEA zostały nie tylko unieruchomione na powierzchni krzemionki, ale również przeorganizowane (mniejsza gęstość), dlatego obserwujemy znaczący spadek rejestrowanej siły adhezji w stosunku do matrycy bez cząstek. Grubość obszaru międzyfazowego oszacowałem na 10-15 nm. W przypadku polyPEGDA matryca jest bardziej kompatybilna z napełniaczem (dobra dyspersja napełniacza), bez istotnego osłabienia oddziaływań krzemionka-matryca. Grubość obszaru międzyfazowego oszacowałem na około 40 nm, co może wskazywać na to, że we wcześniejszych pracach nie doszacowano typowego obszaru międzyfazowego, oceniając jego grubości na 1-5 nm [76, 77].

W pracy **H8** opisałem właściwości nanomechaniczne obszaru międzyfazowego z niepublikowanymi wcześniej w skali nanometrowej szczegółami oraz zasugerowałem, m.in., iż obszar międzyfazowy o większej grubości wpływa na lepszą kompatybilność matrycy i napełniacza.



**Rysunek 14.** Obrazy modułu Younga oraz normalizowanej promieniem ostrza AFM siły adhezji z analizą przekrojową dla nanokompozytów polyHEA i polyPEGDA z 5% wag. zawartością krzemionki Aerosil 7200. Punkty I oraz II oznaczają miejsca, dla których uzyskano krzywe siły pokazane na wykresie [H8]. (symbole a) do d) pochodzą oryginalnie z pracy H8 i nie mają tutaj zastosowania)

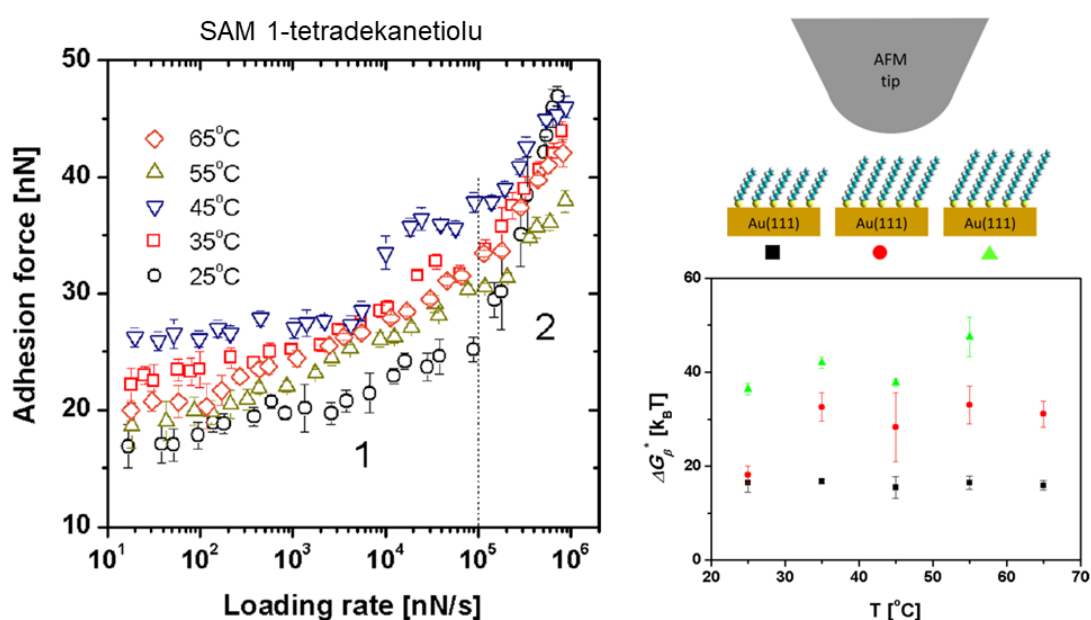
Wyniki badań obszaru międzyfazowego pokazane w pracy H8 wpłynęły na rozwój otrzymywania innych materiałów [60, 61, 69].

#### 5.5.5. Uzyskanie kluczowych wyników. Wartość aplikacyjna

W ostatniej sekcji dotyczącej moich osiągnięć naukowych chciałbym przedstawić cztery wybrane wyniki badań, które nie tylko mają znaczenie poznawcze, ale, w szczególności, przedstawiają wartość aplikacyjną.

**Monowarstwy tioli jako powłoki antyadhezyjne dla mikro- i nanourządzeń.** Samoorganizujące się monowarstwy tioli są istotnym elementem nowoczesnej nanotechnologii [78]. SAM tioli z metylową grupą końcową są powszechnie stosowane jako powłoki antyadhezyjne w mikro- i nanourządzeniach [79]. Trudniejsze warunki pracy takich urządzeń, np. szybkie obciążenia mechaniczne, temperatura czy wilgotność, mogą jednak prowadzić do ich uszkodzeń [80]. Dlatego ważna jest ocena właściwości powierzchniowych takich powłok w innych niż przyjazne warunkach pracy.

Na potrzeby prac H1 i H2 przygotowałem SAM tioli alkilowych z metylową grupą końcową o trzech długościach (1-dekanetiol, 1-tetradekanetiol oraz 1-heksadecanetiol), a co za tym idzie – o różnych grubościach warstwy. Nanoadhezję tych molekuł, chemisorbowanych na podłożu Au(111), badałem za pomocą AFM w szerokim zakresie szybkości obciążania, od około 1 do około  $10^7$  nN/s oraz w zakresie temperatur od 25 do 65°C (85°C). Przykładowe wyniki badań pokazałem na rys. 15.



**Rysunek 15.** Przykład zależności siły adhezji od szybkości obciążania dla SAM 1-tetradekanetiolu oraz energia swobodna aktywacji termicznej,  $\Delta G_{\beta}$ , obliczona dla pojedynczych molekuł tioli dla SAM o trzech różnych grubościach i dla wskazanych na wykresie temperatur [H2].

W pracach H1 i H2 pokazałem, że wartość bezwzględna siły adhezji dla badanych monowarstw jest funkcją temperatury. Widoczne dwa zakresy zależności siły adhezji od szybkości obciążania wskazują na istnienie przynajmniej dwóch barier aktywacji w potencjale oddziaływań (zakres 1 i 2 na rys. 15). Zakres 2 związany jest z barierą wewnętrzną, która ujawnia się dopiero przy znacznych szybkościach obciążania – ten zakres był przede wszystkim przedmiotem analizy w moich pracach. Badane wiązania adhezyjne w zakresie 2 (ostrze AFM – grypy metylowe) wykazywały właściwości niekooperatywne, tj. ulegając zerwaniu nie potrafiły się ponownie odtworzyć, co miaoby miejsce przy małej szybkości obciążania.

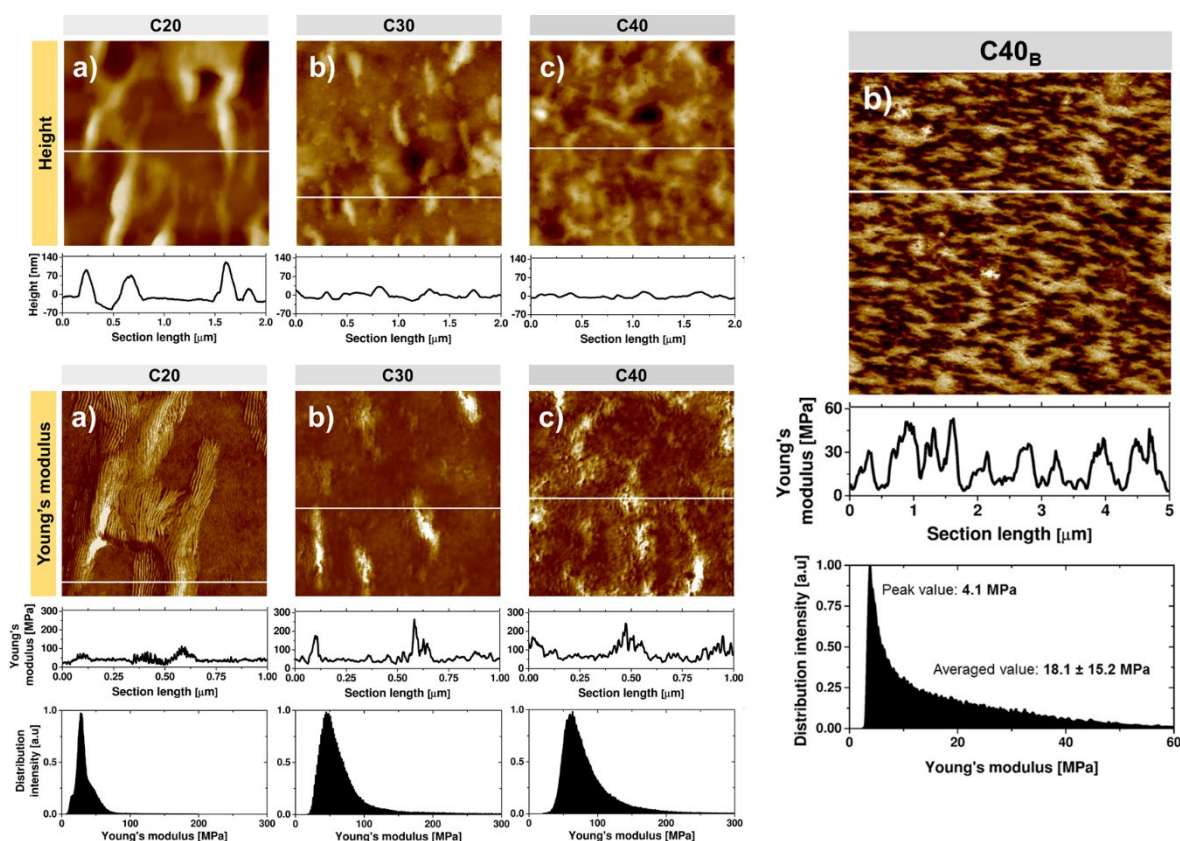
Zatem znając wartość wypadkową siły adhezji, zmierzoną za pomocą AFM, oraz wiedząc ile molekuł tioli bierze udział w oddziaływaniu, można było siłę adhezji przeliczyć na pojedyncze wiązania (molekuły). W pracach **H1** i **H2** powierzchnie kontaktu adhezyjnego zostały wyznaczone z modelu mechanicznego Johnsona-Kendalla-Robertsza (JKR), a ilość molekuł podlegających oddziaływaniom – z danych literaturowych i obrazowania STM [78, 81]. W celu obliczenia parametrów kinetycznych pojedynczych wiązań adhezyjnych, m.in. swobodnej energii aktywacji termicznej  $\Delta G_{\beta}$  (inaczej – wysokość bariery aktywacji w nieobecności siły zewnętrznej), dopasowano do danych eksperymentalnych model teoretyczny Dudko-Hummera-Szabo (DHS) [82]. Zależność  $\Delta G_{\beta}$  w funkcji temperatury dla SAM tioli o trzech grubościach pokazałem na rys. 15. Grubsze warstwy posiadają wyższą wartość  $\Delta G_{\beta}$  z uwagi na większą podatność mechaniczną (dłuższa droga, na której pojawia się zerwanie).

Uzyskane przeze mnie wyniki badań pokazują różnice własności adhezyjnych hydrofobowych SAM tioli alkilowych o trzech grubościach w trakcie kontaktów dynamicznych, w wybranym zakresie temperatur. Uzyskano dane eksperymentalne, które mają znaczenie dla stabilnej pracy mikro- i nanourządzeń. Po raz pierwszy zastosowano model DHS przy różnych temperaturach do obliczenia parametrów kinetycznych dla pojedynczych molekuł tioli tworzących z ostrzem AFM wiązanie wielokrotne (superwiązanie).

Wyniki badań i obliczenia, pokazane w pracach **H1** i **H2**, wpłynęły na dalsze prace naukowe nad właściwościami SAM tioli [83, 84].

**Poliuretany na bazie polikaprolaktonu jako materiały biomedyczne.** Poliuretany stanowią jedną z najistotniejszych grup materiałów wykorzystywanych w procedurach medycznych i działalności okołomedycznej [85]. Z ciekawszych projektów można wymienić te, które dotyczyły protez zastawek serca czy drukowania układów naczyniowych [86, 87]. Aby sprawdzić czy nowo-zsyntezowane poliuretany spełniają, przede wszystkim w zakresie podatności mechanicznej, wysokie wymagania aplikacyjne należy określić związek ich struktury z właściwościami w wielkoskali.

W pracach **H4-H6** pokazano otrzymywanie poliuretanów na bazie biodegradowalnego polikaprolaktonu. Aplikacyjnym celem realizowanego projektu było otrzymanie kompozycji nadającej się do biomedycznego zastosowania, przede wszystkim jako materiału do produkcji niealergicznym prezerwatyw. Dla czterech próbek (C30 i C40 w pracy **H4** oraz C40<sub>B</sub> i C50<sub>B</sub> w pracach **H5** i **H6**) uzyskano właściwości mechaniczne podobne do lateksu. Na rys. 16 przedstawiłem morfologię (obrazy AFM) oraz relację struktury z właściwościami m.in w postaci analizy przekrojowej próbek C20, C30, C40 oraz ich rozkładów modułu Younga. Dodatkowo na rys. 16 przedstawiłem, dla porównania, próbkę C40<sub>B</sub>.



**Rysunek 16.** Obrazy topografii i modułu Younga wraz z analizą przekrojową i rozkładem modułu Younga dla próbek C20, C30, C40 oraz C40<sub>B</sub> [H4, H6]. (symbole a) do c) pochodzą oryginalnie z prac H4 oraz H6 i nie mają tutaj zastosowania)

Pokazałem, wykorzystując w badaniach technikę AFM, że „rozdrobienie” sztywnych domen w fazie miękkiej, do wielkości mniejszych niż mikrometryczne (C30, C40), ale przy zachowywaniu struktury separacji faz, wpływa na uzyskanie przez poliuretany doskonałych właściwości mechanicznych, tj. niskiej wartości makroskopowego modułu Younga (C30 – 15 MPa, C40 – 22 MPa) oraz ponad 8-krotnej rozciągliwości (wydłużenie procentowe przy zerwaniu). Dodatkowo dla próbki C40<sub>B</sub>, która kompozycyjnie jest tożsama z próbką C40, dzięki blokowaniu udziału MDI w reakcji syntezy udało się uzyskać poliuretan o wyższym stopniu dyspersyjności makromolekularnej, 3,7:2,2, co, poza niskim stopniem krystalizacji PCL tej próbki, wpłynęło na bardzo niską wartość makroskopowego modułu Younga (6 MPa) oraz bardzo dobrą, prawie 7-krotną, rozciągliwość.

W pracach H4-H6 opisano uzyskiwanie nowych, ciekawych poliuretanów, które z powodzeniem mogą zostać zastosowane jako materiały medyczne, nie tylko do produkcji prezerwatyw. Kompleksowa i komplementarna analiza (AFM, zrywarka tensometryczna, DMA, DSC, NMR, FT-IR, GPC) pokazała, że określenie relacji pomiędzy strukturą a właściwościami materiałów w wieloskali (nano-, submikro-, mikro- oraz makroskali) jest kluczowa dla rozumienia funkcjonalności nowych heterogenicznych

układów polimerowych, a uzyskana wiedza może pomóc w projektowaniu materiałów, które cechuje brak równowagi termodynamicznej.

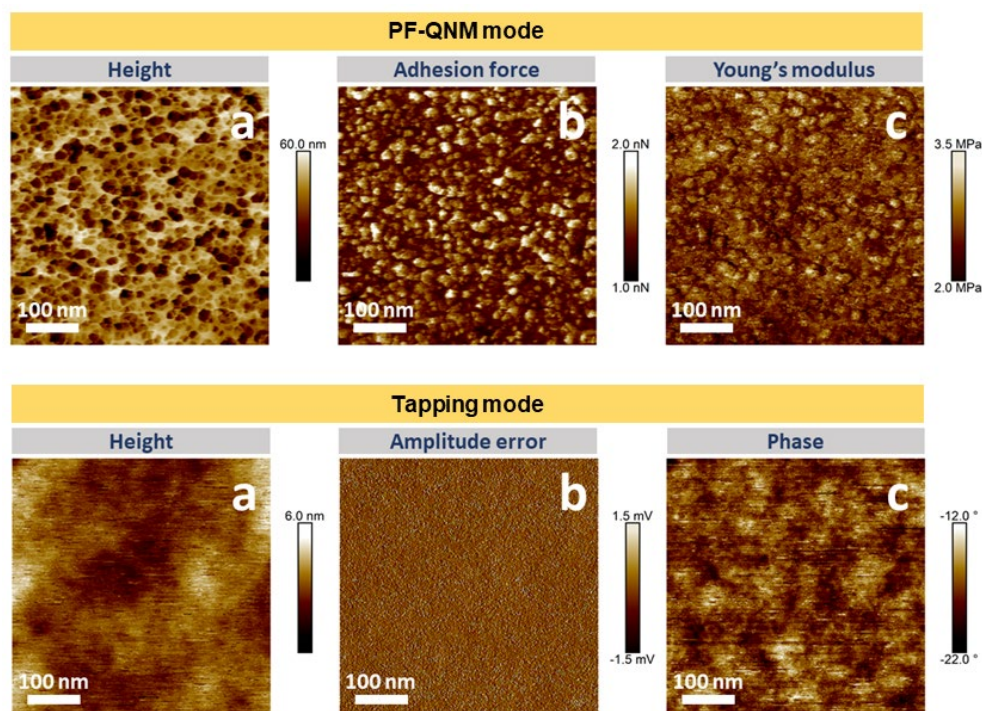
Aplikacyjność otrzymanych w pracach **H4-H6** materiałów została zauważona w środowisku naukowym [38, 40, 73, 88, 89].

**PDMS jako bio-podłoże.** Poli(dimetylosiloksan) jest prawdopodobnie najbardziej interesującym polimerem zawierającym atomy krzemu. Jego spektrum zastosowania technologicznego, a przede wszystkim biotechnologicznego (medycyna, farmacja, biologia, inżynieria środowiska, etc.) jest ogromne [90, 91]. Jeden z kierunków działalności naukowo-technologicznej związany jest z badaniami właściwości adhezyjnych bakterii; np. poprzez odpowiednie modelowanie mikroskopowej topografii PDMS można uzyskać kontrolowane przywieranie komórek bakteryjnych [92, 93]. Kontrolowanie tego procesu może mieć istotne znaczenie i szerokie zastosowanie – od powierzchni przeciwko-porostowych w pokryciach statków do antybakteryjnych w cewnikach. Okazuje się jednak, że nie tylko mikroskopowa topografia ma znaczenia dla przylegania bakterii do podłoża, ale również jego sprężystość oraz topografia w skali nanometrowej [94, 95]. Do tej pory jednak powierzchnia PDMS uznawana była za płaską w skali nanometrowej i o stałych właściwościach powierzchniowych (sprężystość, przyleganie), zatem homogeniczna, a nie heterogeniczna. Wskazywały na to wszystkie badania, w szczególności obrazowanie za pomocą AFM [96-105].

Dzięki mojemu odkryciu, w pracy **H12** pokazaliśmy, iż struktura PDMS nie jest płaska czy gładka w skali nanometrowej, lecz ujawnia strukturę sieciową (porowatą) o amplitudzie topologicznej sięgającej aż 50 nm i wielkości porów 15-16 nm. Nasze badania potwierdziły tę strukturę zarówno na powierzchni swobodnej oraz wewnątrz próbek (łamanie kriogeniczne). Wcześniejsze doniesienia, na podstawie badań AFM, o płaskim charakterze powierzchni PDMS wynikały najprawdopodobniej z faktu użycia trybów pracy AFM, w których siły nacisku ostrza na podatną mechanicznie powierzchnię PDMS były duże (tryb kontaktowy; *contact mode*) oraz w których pętla sprzężenia zwrotnego nie kontrolowała siły nacisku ostrza, lecz amplitudę drgań mikrobilki (tryb przerywanego kontaktu; *tapping mode*). W naszych badaniach zastosowaliśmy tryb pracy, w którym siła nacisku była mała i ściśle kontrolowana przez pętlę sprzężenia zwrotnego (*PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping*, PF-QNM). Typowa struktura powierzchni PDMS została pokazana na rys. 17 wraz z porównaniem danych otrzymanych za pomocą trybu PF-QNM i trybu przerywanego kontaktu. Istotnym jest fakt, że zarówno dane AFM pokazane w pierwszym wierszu na rys. 17 (PF-QNM), jak i w drugim (*tapping mode*) zostały otrzymane dla dokładnie tego samego miejsca skanowania na próbce (przełączenie trybów pracy nastąpiło w tym samym miejscu). Widać tutaj istotne różnice w obrazowaniu struktury PDMS, chociażby z porównania pasków skali obrazów wysokości dla obu trybów pracy (60 vs. 6 nm).



Badania w pracy **H12**, prowadzone przeze mnie razem z doktorantką, Viktorią Drebezhgową, nad którą sprawowałem opiekę, pokazały, że struktura sieciowa, m.in. ilość porów na jednostkę powierzchni, zależy od stężenia środka sieciującego. Zaobserwowana struktura jest powiązana z heterogeniczną gęstością sieci polimerowej, tj. lokalnym rozkładem skrzyżowań sieciujących. W świetle naszych badań PDMS należy uznać, strukturalnie, za heterogeniczny układ polimerowy.



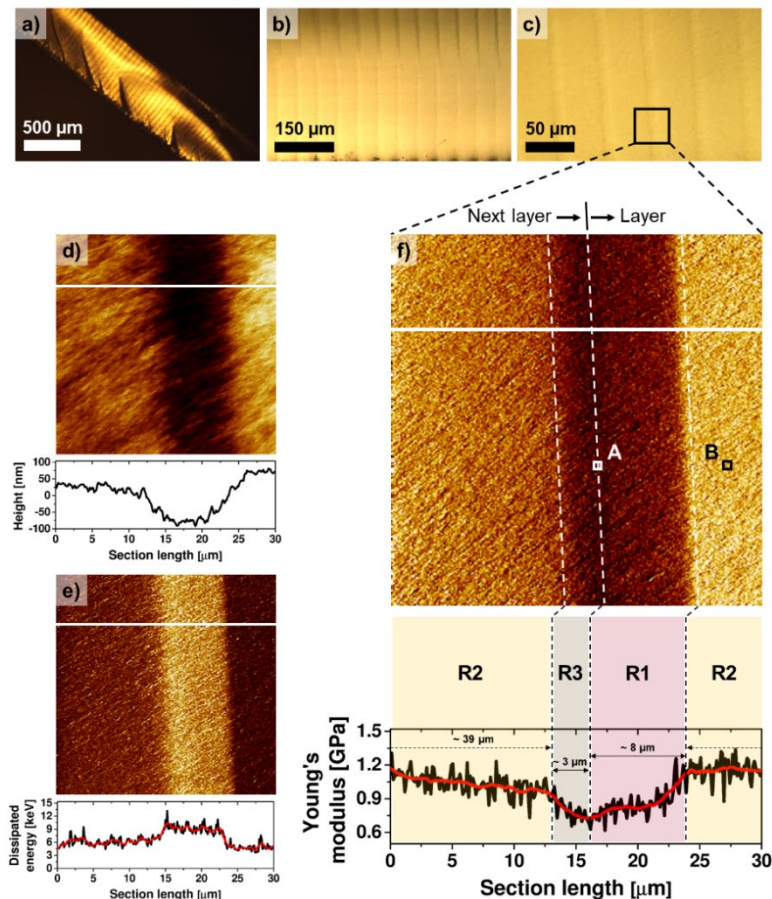
**Rysunek 17.** Różnice w obrazowaniu struktury powierzchni PDMS za pomocą trybów PF-QNM i *tapping mode* dla próbki zawierającej 20% wag. środka sieciującego [H12]. (symbole a) do c) pochodzą oryginalnie z pracy H12 i nie mają tutaj zastosowania)

Wyniki i wnioski zawarte w pracy **H12** będą miały ogromne znaczenie aplikacyjne. Niektóre wcześniejsze badania, szczególnie w zakresie badań nad adhezją bakterii, winny być ponownie rozpatrzone przez pryzmat ujawnionej w naszej pracy struktury sieciowej PDMS.

Praca **H12** została opublikowana online w dniu 7 sierpnia 2020 r. i nie została jeszcze zacytowana.

**Międzyfaza jako słaby punkt drukowania 3D.** Technologia drukowania 3D, zwana też drukowaniem przestrzennym czy wytwarzaniem przyrostowym, jest postrzegana jako rewolucyjna z uwagi na możliwości, które ze sobą niesie, np. w medycynie regeneracyjnej, prototypowaniu czy produkcji elementów o skomplikowanym kształcie [106]. Istnieje wiele technologii drukowania 3D opartych na różnych zjawiskach. Utwardzanie płynnych żywic światłem, warstwa po warstwie, jest jedną z nich i nazywana jest stereolitografią (SLA) [107]. Niestety otrzymywane z SLA materiały mają swoje wady związane z: (1) niejednorodnym utwardzaniem w warstwie, w kierunku przyrostu materiału, i (2)

sposobem przyrostu materiału warstwa po warstwie [108-110]. Te oraz inne procesy technologiczne i zjawiska powodują, że w przekroju poprzecznym wydrukowanych próbek może utworzyć się nawet kilka obszarów międzyfazowych o różnych właściwościach. Otrzymany materiał jest zatem heterogeniczny [111-113].



**Rysunek 18.** Ilościowe obrazowanie AFM przekroju próbki z fotopolimeru wydrukowanej przestrzennie za pomocą DLP-SLA. Pokazane wyniki otrzymano w obszarze granicy dwóch drukowanych warstw; każda o grubości 50  $\mu\text{m}$  [H13]. (symbole a) do f) pochodzą oryginalnie z pracy H13 i nie mają tutaj zastosowania)

W pracy **H13** podjąłem próbę oceny korelacji pomiędzy strukturą a właściwościami próbek materiału kopolimerowego otrzymanego z druku przestrzennego, nie tylko dla obszaru międzyfazowego, utworzonego pomiędzy dwiema drukowanymi po sobie warstwami, ale również w obszarze samej drukowanej warstwy. Aby wyniki badań mogły zainteresować szerszą grupę odbiorców, modelowych wydruków próbek dokonano używając komercyjnej żywicy oraz popularnej techniki SLA z układem luster do cyfrowego przetwarzania światła (*digital light processing, DLP*) w konfiguracji „dół-góra” (*bottom-up*). Przetłumane kriogenicznie próbki przebadane przede wszystkim za pomocą ilościowego obrazowania AFM. Przykładowe wyniki badań pokazałem na rys. 18.

W wyniku analizy AFM, ale również danych z DSC, NMR, FT-IR, wpływu pięciu rozpuszczalników na „puchnięcie” badanego kopolimeru oraz danych literaturowych przyjąłem następującą interpretację zmiany sztywności wzdłuż profilu próbki (analiza przekrojowa na rys. 18):

- w obszarze R1 jest ona związana z zahamowaniem fotopolimeryzacji w obecności tlenu dyfundującego z podłoża (PDMS), na którym spoczywa żywica w trakcie druku,
- w obszarze R2 jest ona związana z występowaniem przestrzennych zmian gęstości usieciowania kopolimeru wywołanych spadkiem intensywności światła utwardzającego,
- w obszarze R3 jest ona związana z granicą łączenia dwóch warstw, gdzie nieprzereagowane wiązania podwójne „pierwszej” warstwy („Layer” na rys. 18) oraz możliwość dyfundowania środka sieciującego (przede wszystkim z nowo nadpłyniętej pod wydrukowaną warstwę żywicy) powodują, że powstają wiązania sieciujące (mostki) z „drugą” warstwą („Next layer” na rys. 18).

Moje badania pokazały, po raz pierwszy, jakiej słabości mechanicznej w pojedynczym obszarze międzyfazowym można się spodziewać. Pomiar AFM wskazuje, że grubość obszaru międzyfazowego (R1+R3) może sięgać 22% całkowitej (programowanej) grubości warstwy, przy spadku wartości modułu Younga nawet o 30%. Są to wartości znaczne. Zatem uzyskana w pracy **H13** nowa wiedza powinna przysłużyć się dalszemu rozwojowi technologii drukowania 3D w kierunku poprawy właściwości mechanicznych otrzymywanych materiałów.

Praca **H13** została opublikowana online w dniu 21 stycznia 2020 r. i została zacytowana w pracy, w której badano niejednorodność usieciowania materiałów polimerowych otrzymywanych w drukowaniu 3D [114]. Na chwilę sporządzania niniejszej rozprawy (sierpień 2020 r.) praca **H13** posiadała ponad 1300 wyświetleń na stronie czasopisma, co w zasadzie gwarantuje jej dalsze cytowanie.

## 5.6. Podsumowanie

Określenie i zrozumienie związku pomiędzy strukturą a właściwościami materiałów organicznych, przede wszystkim w nanoskali, ma fundamentalne znaczenie dla ich zastosowań. Przedstawiony w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego cykl 13 prac, **H1-H13**, stanowi moje osiągnięcie naukowe obejmujące zagadnienia z zakresu dyscypliny inżynieria materiałowa. Wyniki mojej działalności naukowej ujęte w ww. pracach pokazują nie tylko, w jaki sposób można otrzymywać nowe materiały, również o kontrolowanych właściwościach, ale także jak je badać, aby uzyskać nową wiedzę praktyczną w obszarze nanoskali. W prezentowanych pracach moja rola była wiodąca bądź na tyle istotna, że bez mojego wkładu merytorycznego, doświadczenia eksperymentalnego i umiejętności, prace te mogłyby nie powstać.

Używane przeze mnie techniki AFM są kluczowe w przedstawionych pracach i dla samego osiągnięcia naukowego przedłożonego w postępowaniu habilitacyjnym. W pracach przedstawiłem związek struktury z właściwościami z doskonałą, w porównywaniu z innymi podobnymi pracami, rozdzielczością, co wymagało ode mnie dobrej znajomości preparatyki i metod pozyskiwania danych płynących z analizy krzywych siły. Badane były materiały organiczne: pojedyncze (makro)molekuły, warstwy oraz materiały lite. Wszystkie obrazy AFM uzyskane w ramach niniejszego osiągnięcia naukowego zostały uzyskane i przeanalizowane przeze mnie.

Następujące elementy przytoczonych badań mają charakter nowatorski i unikalny:

- rozwinięcie techniki AFM w zakresie szerokozakresowej dynamicznej spektroskopii sił (**H1, H2**), kierunkowej spektroskopii sił (**H3**), oraz określania właściwości mechanicznych skomplikowanych układów polimerowych (**H4, H7**),
- otrzymanie nowych heterogenicznych materiałów organicznych i organiczno-nieorganicznych o interesujących właściwościach i potencjalnych możliwościach ich zastosowania (**H4-H11**),
- otrzymanie materiałów o kontrolowanych, na poziomie syntezy lub formulacji, właściwościach mechanicznych i termicznych (**H7-H10**),
- zastosowanie metody porównawczej obrazowania ilościowego AFM, o wysokiej rozdzielczości, do tworzenia modeli strukturalnych powierzchni makromolekularnych w nanoskali (**H4-H8**),
- uzyskanie kluczowych wyników badań z punktu widzenia zastosowania powłok antyadhezyjnych w mikro- i nanourządzeniach (**H1, H2**), otrzymania, nieuczulającego (jak lateks) biomateriału, np. do produkcji prezerwatyw (**H4-H6**), prowadzenie badań podłoża PDMS w celu poszukiwania powierzchni umożliwiającej kontrolowanie przywierania bakterii (**H12**), oraz ulepszenie procesu otrzymywania materiałów w drukowaniu przestrzennym z wykorzystaniem fotopolimerów (**H13**).

Moja dotychczasowa działalność naukowa została doceniona przez polskie i zagraniczne instytucje naukowe w postaci nagród, stypendiów i grantów. Pełna ich lista znajduje się załączniku nr 3 „Wykaz osiągnięć naukowych”. Z ważniejszych polskich wyróżnień chciałbym wymienić tutaj program „Iuventus Plus” (MNiSW), program „Mobilność Plus” (MNiSW), „Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców” (MNiSW), grant „Miniatura” (NCN) oraz stypendium im. Bekkera (NAWA). Natomiast z zagranicznych – stypendium Marie Curie oraz grant DAAD.

Reasumując, przedmiotem mojego osiągnięcia habilitacyjnego jest przede wszystkim pokazanie nowego podejścia do wytwarzania i charakteryzowania materiałów organicznych w nanoskali w kierunku uzyskania nowej, praktycznej wiedzy. Opublikowane w latach 2016-2020 prace **H1-H13** mają swój wkład w rozwój inżynierii materiałowej i są również inspiracją dla innych badaczy, o czym świadczą cytowania.

## 5.7. Plany badawcze

Moje plany badawcze dotyczą kontynuacji i rozwinięcia badań nad heterogenicznymi układami polimerowymi. Aktualnie pracuję nad nowym projektem dotyczącym „odwracalnej” termicznie struktury fazowej w poliuretanach, gdzie po raz pierwszy połączę obrazowanie AFM PF-QNM z badaniami w bardzo szerokim zakresie temperatur (21 – 160 °C). Projekt jest kontynuacją badań prezentowanych w pracach **H4-H6** i ma duże znaczenie aplikacyjne w kierunku określenia funkcjonalności poliuretanów narażonych na działanie wysokich temperatur.

Aktualnie realizuję również roczny projekt badawczy na Uniwersytecie Twente pod tytułem „*Zjawiska na granicy warstw i faz w kompozytach polimerowych (wzmacnianych włóknami) otrzymanych za pomocą drukowania przestrzennego. Analiza ilościowa i jakościowa*” w ramach stypendium im. Bekkera (NAWA). W projekcie mam za zadanie m.in. zbadać, jaki jest wpływ wielkości, orientacji, dyspersji, właściwości powierzchniowych, itd., włókien, w drukowaniu przestrzennym z wykorzystaniem fotopolimerów, na właściwości międzyfazowe otrzymanego kompozytu (granice napętniacz-matryca, granice warstwa-warstwa) i możliwości jego wzrostu (drukowania). Projekt jest kontynuacją badań z pracy **H13** i ma znaczenie aplikacyjne dla drukowania nowych, stabilniejszych mechanicznie, kompozytów.

Planuję również aplikować o grant Sonata Bis (NCN) w celu utworzenia własnej grupy badawczej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej oraz zakupu nowej infrastruktury AFM. Projekt będzie poświęcony zjawiskom na granicy faz polimerów sztywnych i podatnych mechanicznie. Projekt będzie kontynuacją badań z prac **H7** i **H8** i ma potencjalne walory aplikacyjne, a wyniki badań pozwolą na pozyskanie nowej wiedzy umożliwiającej zrozumienie wpływu międzyfazy na wypadkowe właściwości materiałów heterogenicznych, nie tylko polimerowych.

## 6. WYKAZ ISTOTNEJ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ REALIZOWANEJ W WIECEJ NIŻ JEDNEJ INSTYTUCJI NAUKOWEJ

Poniższa lista pokazuje moją międzynarodową mobilność przed oraz po uzyskaniu stopnia doktora. Szczegółowy opis dotyczący aktywności naukowej przedstawiłem w oddzielnym dokumencie: załączniku nr 3 „Wykaz osiągnięć naukowych”.

### PO DOKTORACIE:

**03/2020 – teraz** **Uniwersytet Twente** (*University of Twente*)  
Wydział Inżynierii Technologicznej  
Grupa Inżynierii Projektowania  
Enschede, Holandia  
**Mentor:** Prof. Dr. G. Ian Gibson (*h-index = 96*)

(staż podoktorski III: Stypendium im. Bekkera z Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej)

**04/2015 – 03/2019** **Uniwersytet Twente** (*University of Twente*)  
Wydział Nauki i Technologii  
Grupa Nauk o Materiałach i Technologii Polimerów  
Enschede, Holandia  
**Mentor:** Prof. Dr. G. Julius Vancso (*h-index* = 63)  
(staż podoktorski II: adiunkt)

**02/2012 – 03/2015** **Instytut Maxa Plancka Badań Koloidów i Miedzyfazy**  
(*Max Planck Institute of Colloids and Interfaces*)  
Poczdam, Niemcy  
Grupa Granicy Fazy  
**Mentor:** Prof. Dr. h.c. Helmuth Möhwald (*h-index* = 124)  
(staż podoktorski I: grant Mobilność Plus z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego)

**PRZED**  
**DOKTORATEM:**

**09/2007 – 07/2009** **Instytut Maxa Plancka Badań Polimerów**  
(*Max Planck Institute for Polymer Research*)  
Mainz, Niemcy  
Grupa Fizyki Międzyfazy  
**Mentor:** Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt (*h-index* = 74)  
(doktorat: stypendysta Marie Curie i Towarzystwa Maxa Plancka)

**03/2006 – 04/2006** **Uniwersytet Dartmouth** (*Dartmouth College*)  
Hanover, NH, USA  
**Mentor:** Prof. Dr. Joseph BelBruno (*h-index* = 24)  
(naukowiec zaproszony: program mobilnościowy Niemieckiej Centrali Wymiany Akademickiej oraz Niemieckiej Narodowej Fundacji Naukowej)

**02/2005 – 08/2005** **Uniwersytet Techniczny Nauk Stosowanych**  
(*Technical University of Applied Sciences*)  
Wildau, Niemcy  
**Mentor:** Prof. Dr. Asta Richter (*h-index* = 21)  
(naukowiec zaproszony: grant z Niemieckiej Centrali Wymiany Akademickiej oraz Niemieckiego Ministerstwa Edukacji i Badań)

**RAZEM:** **Ponad 10 lat międzynarodowej mobilności naukowej**

## 7. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ

### 7.1. Dydaktyka

#### ZAJĘCIA LABORATORYJNE:

2016 – 2019 *Drukowanie mikro-kontaktowe za pomocą stempla hydrofilowego*  
Uniwersytet Twente w ramach kursu obieralnego „AMM – Projekt Organiczne Materiały”

Autorstwo: tak, w części.

Opis: intensywny, trwający 1 pełny dzień, eksperyment laboratoryjny dotyczący mikro- i nanofabrykacji z użyciem polimerów. W eksperymencie wykorzystywano bądź wykonano m.in. termiczne sieciowanie polimerów, czyszczenie za pomocą roztworu Piranii, chemiczną modyfikację grup funkcyjnych polimerów, nanoszenie wirowe, modyfikacje powierzchni za pomocą plazmy tlenowej, mikroskopię optyczną.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 400 h. Zajęcia były prowadzone w języku angielskim.

2016 – 2019 *Wykorzystywanie nanocząstek krzemionki w zaawansowanych materiałach polimerowych*  
Uniwersytet Twente w ramach kursu obieralnego „Nano-Lab Fabrykacja i Charakteryzacja”

Autorstwo: tak.

Opis: intensywny, trwający 4 pełne dni eksperyment laboratoryjny dotyczący wytwarzania i charakteryzowania nanokompozytów polimerowych utwardzanych światłem UV. W eksperymencie wykorzystywano bądź wykonano m.in. dyspersję nanocząstek w żywicy na mieszadle, utwardzanie UV, koloidalne mikrobilki AFM (wykonano je w trakcie tego ćwiczenia), zrywarkę tensometryczną, mikroskopię optyczną, AFM z uwzględnieniem spektroskopii sił.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 640 h. Zajęcia były prowadzone w języku angielskim.

2016 – 2019 *Interaktywny kurs obsługi AFM* dla studentów na wszystkich poziomach, którzy musieli go odbyć w celu zaliczenia pracowni lub/i uzyskania wyników do pracy dyplomowej lub naukowej. Standardowy czas kursu dla jednej osoby to 3 dni.

Autorstwo: tak.

Opis: podstawowe zajęcia laboratoryjne dotyczące użytkowania mikroskopu AFM i jego możliwości w obrazowaniu powierzchni i analizy danych.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 360 h. Zajęcia były prowadzone w języku angielskim.

**2011 – 2012** *Pracowania specjalistyczna SPM*

Politechnika  
Poznańska

Autorstwo: tak, w części.

Opis: zajęcia laboratoryjne poświęcone standardowemu obrazowaniu AFM oraz spektroskopii sił AFM.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 45 h. Zajęcia były prowadzone w języku polskim.

**2006 – 2007** *Pierwsza pracownia fizyczna*

**2009 – 2012**  
Politechnika  
Poznańska

Autorstwo: nie.

Opis: zajęcia laboratoryjne poświęcone podstawowym zagadnieniom fizyki eksperymentalnej dla studentów pierwszego roku studiów inżynierskich.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 600 h. Zajęcia były prowadzone w języku polskim.

**WYKŁADY:**

**2016 – 2017** *Materiały polimerowe*

Uniwersytet Twente

Autorstwo: tak.

Opis: seria wykładów obieralnych dotycząca struktury, morfologii i właściwości mechanicznych polimerów.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 40 h. Zajęcia były prowadzone w języku angielskim.

**2017 – 2019** *Nauki o materiałach polimerowych*

Uniwersytet Twente

Autorstwo: tak.

Opis: seria wykładów obieralnych dotycząca projektowania materiałów polimerowych.

Czas łączny, który został poświęcony przeze mnie na te zajęcia wynosi około 240 h. Zajęcia były prowadzone w języku angielskim.

**PODSUMOWANIE:** Udoskonalone zdolności nauczania poprzez prowadzenie dydaktyki za granicą



## 7.2. Kierowanie laboratorium

Podczas mojego pierwszego stażu podoktorskiego w Holandii zostałem wyznaczony przez prof. Juliusa Vancso na kierownika laboratorium AFM grupy Nauk o Materiałach i Technologii Polimerów na Uniwersytecie Twente. Laboratorium to było wyposażone w unikalną infrastrukturę składającą się z siedmiu mikroskopów AFM (5 x Multimode Bruker, 1 x Dimension 3100 Bruker, 1 x MFP-3D Asylum Research – Oxford Instruments) z towarzyszącą infrastrukturą dodatkową, np. mikroskopami optycznymi, aktywnymi stołami antywibracyjnymi, czy mikromanipulatorem. Całość infrastruktury zajmowała około 60 m<sup>2</sup>. Jako kierownik laboratorium byłem odpowiedzialny za udzielanie dostępu do laboratorium, szkolenie użytkowników mikroskopów AFM i opiekę nad nimi, kontrolę stanu technicznego mikroskopów i naprawy, kalibracje, i ich unowocześnianie. Ponadto wytwarzałem koloidalne mikrobilki AFM (ponad 50 razy zostały zacytowane prace, gdzie użyto do badań moje koloidalne mikrobilki: [115-117]) oraz wykonywałem ich obróbkę termiczną (spłaszczanie ostrza, spiekanie koloidu).

Chciałbym podkreślić, że moje obowiązki związane z kierowaniem laboratorium AFM pochłaniały około 25% całego mojego czasu pracy, zatem ilość studentów, którymi mógłbym się opiekować (prace dyplomowe) była ograniczona.

## 7.3. Promotorstwo oraz opieka nad studentami i doktorantami

### a) Magistranci (prace obronione):

- Roland Militz, 2018, "Quantitative modulus determination of heterogeneous polymers: From surface by AFM to the bulk by tensile experiments", ocena 8.0 (system holenderski), promotor i opiekun, praca napisana w języku angielskim
- Jagoda Obszarska, 2018, "Crosslinked poly(urea-siloxanes) spheres obtained through precipitation polymerization. Synthesis and characterization", ocena 5.0 z wyróżnieniem (system polski), opiekun, praca napisana w języku angielskim

### b) Studenci odbywający praktyki w ramach programu Erasmus (raporty obronione):

- Katarzyna Kurkowiak, 2019, cały semestr, 30 punktów ECTS
- Wiktoria Grzelachowska, 2018, cały semestr, 30 punktów ECTS
- Muhammad Ghifari Ridwan, 2018, 3,5 miesiąca, 18 punktów ECTS
- Jagoda Obszarska, 2017, cały semestr, 30 punktów ECTS
- Aleksandra Filipiak, 2017, 4 miesiące, 22 punktów ECTS

- Agnes Harlay, 2017, 3,5 miesiąca, 18 punktów ECTS

Chciałbym podkreślić, iż praktyki wyżej wskazanych studentów programu Erasmus były w całości poświęcone wykonaniu badań związanych z projektem naukowym pod moim codziennym nadzorem i opieką (4 studentów jest współautorami moich prac naukowych). Można przyjąć zatem, że czas spędzony na opiece nad studentem z programu Erasmus jest jakościowo i ilościowo porównywalny z czasem spędzonym na opiece nad magistrantem.

- c) Doktoranci odbywający pobyty badawcze

- Viktoriia Drebezghova, 2019, 4 miesiące

#### 7.4. Praktyczny kurs mikroskopii polimerowej

Razem z członkami grupy Nauk o Materiałach i Technologii Polimerów na Uniwersytecie Twente, członkami Instytutu MESA+ oraz zaproszonymi ekspertami zewnętrznymi zorganizowałem intensywny kurs mikroskopii polimerowej (AFM, SEM, TEM, FT-IR, mikroskopia optyczna) składający się z wykładów, a przede wszystkim z zajęć praktycznych. Kurs nosił tytuł „*Polymer Microscopy Hands-On*”, i odbył się pomiędzy 10 a 13 kwietnia 2018 r. Chciałbym podkreślić, że byłem liderem tego kursu. Dodatkowo byłem odpowiedzialny za przygotowania, tj. zarządzanie, wysyłanie zaproszeń i komunikacje z uczestnikami, przygotowanie materiałów na stronę www, zaproszenie i negocjacje z wystawcami, planowanie, edycję książki, przygotowanie materiałów do badań praktycznych, itd. W kursie uczestniczyli pracownicy akademicy oraz pracownicy z firm prywatnych, z Holandii, Belgii, Niemiec, Finlandii i Arabii Saudyjskiej. Satysfakcja uczestników po odbytym kursie została oceniona na 9.2/10 w anonimowej ankiecie.

#### 7.5. Wydarzenia naukowe

- a) Coroczne oprowadzenie kandydatów na studentów z holenderskich szkół średnich po laboratoriach wydziału Nauk i Technologii Uniwersytetu Twente, 2016 – 2019
- b) Wystąpienie na zaproszenie dotyczące moich doświadczeń ze stypendium Marii Curie podczas konferencji „Kariera naukowa w Europie. Możliwości finansowania stypendiów i dla doktorantów i młodych naukowców” organizowanej przez Regionalny Punkt Kontaktowy Programów Ramowych UE w Poznaniu, 2012
- c) Udział w panelu dyskusyjnym (na zaproszenie) „Doświadczenia w realizacji projektów stypendialnych” podczas konferencji organizowanej przez Regionalny Punkt Kontaktowy Programów Ramowych UE w Poznaniu, 2011

- d) Organizacja i przeprowadzenie zajęć pokazowych w laboratorium I Pracowni Fizycznej na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej dla Klasy Akademickiej III Liceum Ogólnokształcącego im. Św. Jana Kantego w Poznaniu, 2007
- e) Pomoc w organizacji Szkoły Letniej „Nanoscience” odbywającej się na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu, 2007
- f) Pomoc w organizacji festiwalu Nauki Przyrodnicze na Scenie 2006 („Science on Stage”) odbywającego się na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu, 2006

#### 7.6. Inne osiągnięcia dydaktyczno-organizacyjne

- a) Doprowadzenie do zawarcia umowy bilateralnej w ramach programu wymiany Erasmus pomiędzy Wydziałem Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej a Wydziałem Nauk i Technologii Uniwersytetu Twente, 2016
- b) Studentka, którą się opiekowałem i prowadziłem prace badawcze, Jagoda Obszarska, zdobyła nagrodę za najlepsze wystąpienie wśród młodych naukowców na konferencji NanoTech Poland International Conference and Exhibition, 2017

### 8. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE

Całość moich pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych ujęta została w odrębnym dokumencie: załącznik nr 3 „Wykaz osiągnięć naukowych”.

### 9. LITERATURA

- [1] E. Evans, et al., Dynamic strength of molecular adhesion bonds, *Biophys. J.* 72 (1997) 1541-1555.
- [2] E. Evans, et al., Dynamic Force Spectroscopy, in: F. Flyvbjerg, F. Jülicher, P. Ormos, F. David (Eds.), *Physics of bio-molecules and cells. Physique des biomolécules et des cellules*, Springer Berlin Heidelberg 2002, pp. 145-204.
- [3] M. Rief, et al., Force spectroscopy of single biomolecules, *ChemPhysChem* 3 (2002) 255-261.
- [4] R. Merkel, et al., Energy landscapes of receptor-ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy, *Nature* 397 (1999) 50-53.
- [5] Y.F. Dufrêne, et al., Recent progress in AFM molecular recognition studies, *Pflugers Archiv: Eur. J. Physiol.* 456 (2008) 237-245.
- [6] E. Evans, Probing the relation between force - Lifetime - and chemistry in single molecular bonds, *Annu. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.* 30 (2001) 105-128.
- [7] A. Ptak, et al., Modified atomic force microscope for high-rate dynamic force spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 263109.
- [8] H. Gojzewski, et al., Nanoadhesion on rigid methyl-terminated biphenyl thiol monolayers: A high-rate dynamic force spectroscopy study, *ChemPhysChem* 14 (2013) 543-549.

- [9] A. Ptak, et al., Quantitative Characterization of Nanoadhesion by Dynamic Force Spectroscopy, *Langmuir* 25 (2009) 256-261.
- [10] H.J. Butt, et al., Normal capillary forces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 146 (2009) 48-60.
- [11] A. Ptak, et al., Influence of humidity on the nanoadhesion between a hydrophobic and a hydrophilic surface, *Chem. Phys. Lett.* 503 (2011) 66-70.
- [12] C.D. Bain, et al., Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321-335.
- [13] K. Herman, et al., How Complex Is the Concanavalin A-Carboxypeptidase  $\gamma$  Interaction?, *ACS Chem. Biol.* 14 (2019) 1611-1618.
- [14] J. Dąbrowski, et al., How strong are hydrogen bonds in the peptide model?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 1392-1399.
- [15] B.C. Dallin, et al., Molecular Order Affects Interfacial Water Structure and Temperature-Dependent Hydrophobic Interactions between Nonpolar Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* (2019) 2078–2088.
- [16] G. Gillies, et al., Direct measurements of particle–bubble interactions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 114–115 (2005) 165–172.
- [17] F. Kühner, et al., Scaling exponent and Kuhn length of pinned polymers by single molecule force spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 218301.
- [18] C. Ke, et al., Pulling geometry-induced errors in single molecule force spectroscopy measurements, *Biophys. J.* 92 (2007) L76-L78.
- [19] E. Orlandini, et al., Adsorbing polymers subject to an elongational force: The effect of pulling direction, *J. Phys. A: Math. Theor.* 43 (2010) 485005.
- [20] J. Osborn, et al., Forcing adsorption of a tethered polymer by pulling, *J. Stat. Mech.: Theory Exp.* 2010 (2010) P09018.
- [21] S. Senapati, et al., Recent Progress in Molecular Recognition Imaging Using Atomic Force Microscopy, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 503-510.
- [22] K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules* 45 (2012) 4015-4039.
- [23] L. Grebíková, et al., Angle-Dependent Atomic Force Microscopy Single-Chain Pulling of Adsorbed Macromolecules from Planar Surfaces Unveils the Signature of an Adsorption-Desorption Transition, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 6408-6415.
- [24] A. Kolberg, et al., Covalent attachment of single molecules for afm-based force spectroscopy, *J. Vis. Exp.* 2020 (2020) e60934.
- [25] B.V. Derjaguin, et al., Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *J. Colloid Interface Sci.* 53 (1975) 314-326.
- [26] M.E. Dokukin, et al., Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes, *Langmuir* 28 (2012) 16060-16071.
- [27] Y. Martinez-Rubi, et al., Fabrication of High Content Carbon Nanotube-Polyurethane Sheets with Tailorable Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 30840-30849.
- [28] K. Sweers, et al., Nanomechanical properties of  $\alpha$ -synuclein amyloid fibrils: A comparative study by nanoindentation, harmonic force microscopy, and Peakforce QNM, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) X1-10.
- [29] S.S. Tan, et al., Nanoscale compression of polymer microspheres by atomic force microscopy, *Langmuir* 20 (2004) 7015-7020.
- [30] P. Enrique-Jimenez, et al., Control of the structure and properties of SEBS nanocomposites via chemical modification of graphene with polymer brushes, *Eur. Polym. J.* 97 (2017) 1-13.
- [31] S. Liparoti, et al., Micromechanical characterization of complex polypropylene morphologies by HarmoniX AFM, *Int. J. Polym. Sci.* 2017 (2017) 9037127.
- [32] M. Martina, et al., Biodegradable polymers applied in tissue engineering research: A review, *Polym. Int.* 56 (2007) 145-157.
- [33] J. Guan, et al., Preparation and characterization of highly porous, biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications, *Biomaterials* 26 (2005) 3961-3971.

- [34] L.H. Chan-Chan, et al., Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders, *Acta Biomater.* 6 (2010) 2035-2044.
- [35] P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 915-1015.
- [36] E. Delebecq, et al., On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane, *Chem. Rev.* 113 (2013) 80-118.
- [37] S. Arévalo-Alquichire, et al., Influence of polyol/crosslinker blend composition on phase separation and thermo-mechanical properties of polyurethane thin films, *Polymers* 12 (2020) 666.
- [38] P. Zhang, et al., Study on the effect of tailoring the segmented PU molecules on electrically conductive properties and percolation threshold of PU/MWCNTs nanocomposites, *Synth. Met.* 261 (2020) 116300.
- [39] B. He, et al., Preparation and characterization of lignosulfonate grafted layered double hydroxides and their applications as anti-ultraviolet additives for bitumen, *Constr. Build. Mater.* 195 (2019) 432-440.
- [40] L. Feng, et al., Effect of Heat-Treatment on Self-healing and Processing Behavior of Thermally Reversible Polyurethanes, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 647-656.
- [41] M.T. Gokmen, et al., Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 365-405.
- [42] C. Boyer, et al., An overview of protein-polymer particles, *Soft Matter* 7 (2011) 1599-1614.
- [43] J. Yoon, et al., Multifunctional polymer particles with distinct compartments, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8502-8510.
- [44] D. Guo, et al., Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 013001.
- [45] A.S. Kalmagambetova, et al., Effect of the Modification of Polyurea by Glass-Microspheres on its Performance, *Glass Ceram.* 77 (2020) 19-21.
- [46] I.K. Goncharova, et al., Aerobic Co-/ N-Hydroxysuccinimide-Catalyzed Oxidation of p-Tolylsiloxanes to p-Carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of Functionalized Siloxanes as Promising Building Blocks for Siloxane-Based Materials, *J. Am. Chem. Sci.* 141 (2019) 2143-2151.
- [47] M. Deng, et al., Polyphosphazene polymers for tissue engineering: An analysis of material synthesis, characterization and applications, *Soft Matter* 6 (2010) 3119-3132.
- [48] H.R. Allcock, *Inorganic—Organic Polymers*, *Adv. Mater.* 6 (1994) 106-115.
- [49] H.R. Allcock, Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials, *Soft Matter* 8 (2012) 7521-7532.
- [50] J. Zhou, et al., One-pot synthesis of highly magnetically sensitive nanochains coated with a highly cross-linked and biocompatible polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 8476-8479.
- [51] K. Tao, et al., A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1248-1254.
- [52] S. Hou, et al., Biodegradable Cyclomatrix Polyphosphazene Nanoparticles: A Novel pH-Responsive Drug Self-Framed Delivery System, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 25983-25993.
- [53] H. Xu, et al., Cyclomatrix-type polyphosphazene coating: Improving interfacial property of carbon fiber/epoxy composites and preserving fiber tensile strength, *Compos. Part B: Eng.* 93 (2016) 244-251.
- [54] S. Sethuraman, et al., Mechanical properties and osteocompatibility of novel biodegradable alanine based polyphosphazenes: Side group effects, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1931-1937.
- [55] W. Wei, et al., Thermal latent curing agent for epoxy resins from neutralization of 2-methylimidazole with a phosphazene-containing polyfunctional carboxylic acid, *Polym. Adv. Technol.* 31 (2020) 1553-1561.
- [56] J. Zhang, et al., Synthesis of Negative-Charged Metal-Containing Cyclomatrix Polyphosphazene Microspheres Based on Polyoxometalates and Application in Charge-Selective Dye Adsorption, *Macromol. Rapid Commun.* 40 (2019) 1800730.
- [57] D.R. Paul, et al., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer* 49 (2008) 3187-3204.

- [58] H. Zou, et al., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications, *Chemical Reviews* 108 (2008) 3893-3957.
- [59] X. Huang, et al., A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity, *IEEE Electr. Insul. M.* 27 (2011) 8-16.
- [60] D. Qadir, et al., Synthesis, characterization, and performance analysis of carbon molecular sieve-embedded polyethersulfone mixed-matrix membranes for the removal of dissolved ions, *Water Environ. Res.* (2020) in press (DOI: 10.1002/wer.1326).
- [61] Z. Yong-cun, Mechanical Properties of Modified Concrete Based on Nano-Silicon Dioxide, *Integr. Ferroelectr.* 207 (2020) 37-48.
- [62] A. Malas, et al., Fabrication of high permittivity resin composite for vat photopolymerization 3D printing: Morphology, thermal, dynamic mechanical and dielectric properties, *Materials* 12 (2019) 3818.
- [63] Y. Zhou, et al., High-performance thermal management nanocomposites: Silver functionalized graphene nanosheets and multiwalled carbon nanotube, *Crystals* 8 (2018) 398.
- [64] M. Tanimoto, et al., Anisotropic thermal diffusivity of hexagonal boron nitride-filled polyimide films: Effects of filler particle size, aggregation, orientation, and polymer chain rigidity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4374-4382.
- [65] N. Hirosaki, et al., Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1341101-13411011.
- [66] M. Sadej, et al., Polyurethane composites with enhanced thermal conductivity containing boron nitrides, *Polimery/Polymers* 64 (2019) 592-595.
- [67] W. Xia, et al., Understanding the Interfacial Mechanical Response of Nanoscale Polymer Thin Films via Nanoindentation, *Macromolecules* 49 (2016) 3810-3817.
- [68] X. Cheng, et al., Characterization of local elastic modulus in confined polymer films via AFM indentation, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 391-397.
- [69] J. Xiao, et al., Organosilicone modification of allyl methacrylate with speier's catalyst for waterborne self-matting styrene-acrylic emulsion, *Progr. Organ. Coat.* 116 (2018) 1-6.
- [70] S. Liparoti, et al., Mechanical characterization of iPP injection molded samples on multiple length scale, *AIP Conf. Proc.*, 2019, p. 070006.
- [71] T.S. Sazanova, et al., The contributions of supramolecular organization to mechanical properties of chitosan and chitosan copolymers with synthetic polymers according to atomic force microscopy, *Polym. Test.* 68 (2018) 350-358.
- [72] S. Liparoti, et al., Multiscale mechanical characterization of iPP injection molded samples, *Eur. Polym. J.* 90 (2017) 79-91.
- [73] M.B. Karimi, et al., Unsaturated canola oil-based polyol as effective nucleating agent for polyurethane hard segments, *J. Polym. Res.* 26 (2019) 253.
- [74] Z. Wang, et al., Crosslinking effect on polydimethylsiloxane elastic modulus measured by custom-built compression instrument, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 41050.
- [75] A.A. Anisimov, et al., Synthesis of siloxane analogue of polyethylene terephthalate, *Mendeleev Commun.* 29 (2019) 461-462.
- [76] A. Camenzind, et al., Flame-made nanoparticles for nanocomposites, *Nano Today* 5 (2010) 48-65.
- [77] M.I. Aranguren, et al., Compounding fumed silicas into polydimethylsiloxane: Bound rubber and final aggregate size, *J. Colloid Interface Sci.* 195 (1997) 329-337.
- [78] J.C. Love, et al., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103-1169.
- [79] H.W. Liu, et al., Adhesion and friction studies of microelectromechanical systems/nanoelectromechanical systems materials using a novel microtriboapparatus, *J. Vac. Sci. Technol., A* 21 (2003) 1528-1538.
- [80] W.M. van Spengen, et al., Failure mechanisms in MEMS/NEMS devices, *Springer Handbooks*, 2017, pp. 1437-1457.
- [81] K.L. Johnson, et al., Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* 324 (1971) 301-313.

- [82] O.K. Dudko, et al., Intrinsic rates and activation free energies from single-molecule pulling experiments, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 108101.
- [83] Z. Zhang, et al., Thermal Healing of a Mixed-Thiol Monolayer at the Nanoscale, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 12545-12550.
- [84] V.Y. Kutsenko, et al., Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles, *Nanotechnology* 28 (2017) 235603.
- [85] R.J. Zdrachala, et al., Biomedical applications of polyurethanes: A review of past promises, present realities, and a vibrant future, *J. Biomater. Appl.* 14 (1999) 67-90.
- [86] D.J. Wheatley, et al., Polyurethane: Material for the next generation of heart valve prostheses?, *Eur. J. Cardiothorac. Surg.* 17 (2000) 440-448.
- [87] W. Xu, et al., Rapid prototyping of polyurethane for the creation of vascular systems, *J. Bioact. Compat. Polym.* 23 (2008) 103-114.
- [88] N.M. Zain, et al., Scratch hardness properties of waste palm cooking oil based polycaprolactone urethane coatings, *Mater. Sci. Forum*, 2019, pp. 178-182.
- [89] S. Oprea, et al., Synthesis and characterization of novel poly(urethane-urea) elastomers based on 1,3-propanediol bis(4-aminobenzoate) as chain extender, *Mater. Today Commun.* 22 (2020) 100860.
- [90] E. Yilgör, et al., Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1165-1195.
- [91] M.A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley 2000.
- [92] D. Perera-Costa, et al., Studying the influence of surface topography on bacterial adhesion using spatially organized microtopographic surface patterns, *Langmuir* 30 (2014) 4633-4641.
- [93] S. Hou, et al., Microtopographic patterns affect escherichia coli biofilm formation on poly(dimethylsiloxane) surfaces, *Langmuir* 27 (2011) 2686-2691.
- [94] L. Liu, et al., Understanding the Role of Polymer Surface Nanoscale Topography on Inhibiting Bacteria Adhesion and Growth, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2 (2016) 122-130.
- [95] F. Song, et al., Stiffness of cross-linked poly(dimethylsiloxane) affects bacterial adhesion and antibiotic susceptibility of attached cells, *Langmuir* 30 (2014) 10354-10362.
- [96] G.A. Diaz-Quijada, et al., A simple approach to micropatterning and surface modification of poly(dimethylsiloxane), *Langmuir* 20 (2004) 9607-9611.
- [97] A. Oláh, et al., Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): Adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 410-423.
- [98] D.J. Guo, et al., Surface-hydrophilic and protein-resistant silicone elastomers prepared by hydrosilylation of vinyl poly(ethylene glycol) on hydrosilanes-poly(dimethylsiloxane) surfaces, *Colloids Surf.: A* 308 (2007) 129-135.
- [99] C. De Menezes Atayde, et al., Highly stable hydrophilic surfaces of PDMS thin layer obtained by UV radiation and oxygen plasma treatments, *Phys. Status Solidi: C* 7 (2010) 189-192.
- [100] R. Jellali, et al., Analysis of the biocompatibility of perfluoropolyether dimethacrylate network using an organotypic method, *Mater. Sci. Engineer.: C* 65 (2016) 295-302.
- [101] Z. Qian, et al., Bioactive polydimethylsiloxane surface for optimal human mesenchymal stem cell sheet culture, *Bioactive Mater.* 3 (2018) 167-173.
- [102] S. Pinto, et al., Poly(dimethyl siloxane) surface modification by low pressure plasma to improve its characteristics towards biomedical applications, *Colloids Surf.: B* 81 (2010) 20-26.
- [103] M. Dirany, et al., Chemical modification of PDMS surface without impacting the viscoelasticity: Model systems for a better understanding of elastomer/elastomer adhesion and friction, *Colloids Surf.: A* 468 (2015) 174-183.
- [104] H. Huang, et al., Local surface mechanical properties of PDMS-silica nanocomposite probed with Intermodulation AFM, *Compos. Sci. Technol.* 150 (2017) 111-119.
- [105] T. Li, et al., Epidermal gland inspired self-repairing slippery lubricant-infused porous coatings with durable low ice adhesion, *Coatings* 9 (2019) 602.
- [106] T.D. Ngo, et al., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. B: Eng.* 143 (2018) 172-196.

- [107] J. Zhang, et al., 3D printing of photopolymers, *Polym. Chem.* 9 (2018) 1530-1540.
- [108] Z. Zhao, et al., Effects of oxygen on interfacial strength of incremental forming of materials by photopolymerization, *Extreme Mech. Lett.* 9 (2016) 108-118.
- [109] A.S. Jariwala, et al., Modeling effects of oxygen inhibition in mask-based stereolithography, *Rapid Prototyp. J.* 17 (2011) 168-175.
- [110] F.P.W. Melchels, et al., A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials* 31 (2010) 6121-6130.
- [111] J.W. Stansbury, et al., 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dent. Mater.* 32 (2016) 54-64.
- [112] S.C. Ligon-Auer, et al., Toughening of photo-curable polymer networks: A review, *Polym. Chem.* 7 (2016) 257-286.
- [113] R.J. Mondschein, et al., Polymer structure-property requirements for stereolithographic 3D printing of soft tissue engineering scaffolds, *Biomaterials* 140 (2017) 170-188.
- [114] Z. Zhao, et al., Indentation experiments and simulations of nonuniformly photocrosslinked polymers in 3D printed structures, *Addit. Manuf.* 35 (2020) 101420.
- [115] Y. Yu, et al., Pick up, move and release of nanoparticles utilizing co-non-solvency of PNIPAM brushes, *Nanoscale* 9 (2017) 1670-1675.
- [116] A.S. Schulz, et al., Controlled sub-10-nanometer poly(N-isopropyl-acrylamide) layers grafted from silicon by atom transfer radical polymerization, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2017) 806-813.
- [117] L. Oyarte Gálvez, et al., Dramatic effect of fluid chemistry on cornstarch suspensions: Linking particle interactions to macroscopic rheology, *Phys. Rev. E* 95 (2017) 030602(R).

