



90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112
Centrala: (0-42) 680-32-00
Dyrektor: (0-42) 680-32-18
Z-ca Dyrektora ds. Naukowych: (0-42) 680-32-14
Sekretariat Naukowy: (0-42) 680-32-32
e-mail: sncbmm@cbmm.lodz.pl



Prof. dr hab. inż. Anna Kowalewska
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk
Sienkiewicza 112
90-363 Łódź
anna.kowalewska@cbmm.lodz.pl

Łódź, 04.02.2025

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Mgr inż. Marty Marii Kaczmarek
pt. *„Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych”*
wykonanej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego
w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Zwilżalność powierzchni jest determinowana przez jej skład chemiczny oraz cechy takie jak topografia w mikro- i nanoskali. Należy podkreślić znaczenie zjawiska zwilżalności dla takich właściwości fizykochemicznych materiałów jak superhydrofobowość, właściwości samoczyszczące czy redukcja oporu powietrza, które mogą odgrywać kluczową rolę w wielu dziedzinach. Zwilżalność jest szczególnie istotna w przypadku projektowania zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, na przykład przeznaczonych do kontroli mikroprzepływów czy zbierania wody, lub posiadających właściwości antykorozyjne, przeciwmgienne oraz przeciwoślodzeniowe i przeciwpoporostowe. Postępy poczynione w opracowaniu technik modyfikacji powierzchni pozwalają na lepsze zrozumienie zjawisk zwilżania i bardziej zaawansowane i efektywne projektowanie funkcjonalnych powłok i materiałów, w tym superhydrofilowych, superhydrofobowych czy oleofobowych. Szczególna uwaga skupiona jest na sposobach wytwarzania powierzchni biomimetycznych, które naśladując rozwiązania istniejące w świecie roślin i zwierząt, umożliwiają kontrolę zwilżalności powierzchni poprzez optymalizację jej składu chemicznego oraz/lub chropowatości, czy też wrażliwości na bodźce zewnętrzne. Superhydrofobowość jest zwykle osiągnięta przez połączenie hydrofobowości chemicznej i topografii powierzchni.

Jednak duża część metod i procesów chemicznych stosowanych obecnie w celu kontroli zwilżalności powierzchni jest zbyt mało efektywna energetycznie oraz trudna do skalowania i praktycznego zastosowania. Dlatego też potrzebne są nowe, wysoce efektywne, ekologiczne i tanie techniki wytwarzania strukturyzowanych powierzchni. Przykładem może być łatwy oraz przyjazny dla środowiska proces zol-żel z udziałem prekursorów krzemoorganicznych, który jest jednym z najbardziej wydajnych sposobów wytwarzania hybrydowych materiałów funkcjonalnych, w tym powłok. Za pomocą metody zol-żel można uzyskiwać zarówno powierzchnie o określonej specyfice chemicznej jak i struktury o dużej chropowatości. Połączenie tych cech umożliwia efektywną modyfikację podłoża i uzyskanie hydrofobowości strukturalnej i chemicznej. Podkreślić należy



osiągnięcia w tej dziedzinie Zespołu kierowanego przez pana Prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego. W ten obszar badawczy wpisują się również prace prowadzone przez panią mgr inż. Martę Kaczmarek. Celem naukowym przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej było opracowanie metody otrzymywania materiałów o zadanych właściwościach powierzchniowych (hydrofilowych lub hydrofobowych) z wykorzystaniem organofunkcyjnych związków krzemu. Zostały one zaprojektowane pod kątem zwiększenia hydrofobowości lub hydrofilowości powierzchni oraz uzyskania właściwości przeciwmgielnych. Aby tego dokonać Doktorantka podjęła się przeprowadzenia wszechstronnych badań optymalizacyjnych, w tym analizy wpływu struktury prekursora krzemooorganicznego użytego do modyfikacji powierzchni, przygotowania podłoża, sposobu nanoszenia powłok oraz ich morfologii. Uzyskane rezultaty badań są bardzo interesujące oraz posiadają potencjał aplikacyjny.

Ocena formalna

Powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska ma formę klasycznej dysertacji, napisanej w języku polskim. Zamieszczone w niej wyniki badań zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów (OPUS 19, 2020/37/B/ST5/03266 „*Pochodne krzemooorganiczne zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów*” oraz OPUS 15 2018/29/B/ST8/00913 „*Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych*”, kierowanych przez Prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego.

Rozprawa poprzedzona jest stroną tytułową, spisem treści oraz streszczeniem (w języku polskim i języku angielskim). Po nich następuje kolejno wprowadzenie literaturowe w tematykę rozprawy zawierające aktualny stan wiedzy, opis celu zaplanowanych i przeprowadzonych prac badawczych oraz część doświadczalna zakończona podsumowaniem i wnioskami płynącymi z rezultatów przeprowadzonych badań. W dysertacji Doktorantka opisała metodykę prowadzenia badań eksperymentalnych (przygotowanie prekursorów powłok, ich nanoszenie oraz analiza właściwości i stabilności uzyskanych materiałów) a także scharakteryzowała stosowane w ich trakcie techniki analityczne (spektroskopia FT-IR, spektroskopia UV-vis, pomiar kątów zwilżania, badanie chropowatości powierzchni, pomiar wielkości cząstek oraz charakterystyka porowatości funkcjonalizowanej krzemionki) i dokonała dyskusji wyników. Na końcu pracy zamieszczono wykaz stosowanych skrótów i akronimów, spisy tabel (29 pozycji) i rysunków (42 pozycje) oraz wykaz cytowanej literatury (130 pozycji). Przedstawiony został również dorobek naukowy Doktorantki.

Wprowadzenie literaturowe w tematykę dysertacji zbudowane jest wokół zagadnień wyjaśniających przyczyny zróżnicowania zwilżalności powierzchni ciał stałych. Pani mgr inż. Marta Kaczmarek w bardzo przejrzysty sposób wprowadza czytelnika w związaną z tym problematykę, przedstawiając zjawiska zachodzące na powierzchniach o różnej zwilżalności, w zależności od budowy chemicznej powłok pokrywających podłoże a także stopnia ich chropowatości. Autorka rozprawy opisała wnikliwie założenia różniące poszczególne teoretyczne modele zwilżania. Scharakteryzowane zostały różnice pomiędzy powierzchniami hydrofilowymi/superhydrofilowymi, hydrofobowymi/superhydrofobowymi, oleofobowymi/superoleofobowymi oraz superomnifobowymi. Doktorantka przedstawiła również metody modyfikacji właściwości powierzchniowych, uwzględniając wytwarzanie na niej struktur chropowatych oraz modyfikację chemiczną, co było głównym tematem dysertacji. Wskazała możliwe przyczyny różnic właściwości powierzchniowych, oraz przedstawiła na konkretnych przykładach z odniesieniami do literatury przedmiotu zakres zastosowań różnorodnych

powłok, z uwzględnieniem ich zalet i wad. W poszczególnych rozdziałach części literaturowej przedstawiła rodzaje materiałów krzemoorganicznych (w tym krzemionki), które mogą być stosowane do uzyskania zarówno hydrofilowości jak i hydrofobowości, oleofobowości a także superomnifobowości powierzchni. Autorka rozprawy opisała bardzo dokładnie różnorodne aspekty procesu zol-żel, w tym jego zastosowanie do otrzymywania hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych z użyciem organofunkcyjnych związków krzemu. Przedstawiła również metodykę otrzymywania powłok metodą zol-żel, z uwzględnieniem znaczących czynników mogących mieć wpływ na strukturę powierzchni, a w konsekwencji na jej zwilżalność. We wprowadzeniu w tematykę pracy Doktorantka przedstawiła także metody funkcjonalizacji nanocząstek krzemionki oraz zarys ich wykorzystania do modyfikacji powierzchni.

W odniesieniu do wprowadzenia literaturowego sformułowany został poprawnie szczegółowy cel pracy.

Ocena merytoryczna

Pani mgr inż. Marta Kaczmarek w swojej rozprawie doktorskiej przedstawiła tezy wynikające z przeprowadzonych przez nią badań modyfikacji powierzchni szkła oraz właściwości powierzchniowych naniesionych na nie cienkich filmów uzyskanych metodą zol-żel z użyciem odpowiednich prekursorów krzemoorganicznych. Autorka rozprawy przeprowadziła badania dotyczące wytwarzania powłok o właściwościach hydrofilowych i przeciwmgielnych poprzez dokonanie analizy możliwości kontroli uzyskanej zwilżalności w zależności od struktury związku krzemoorganicznego oraz metody powlekania podłoża. Doktorantka dokonała optymalizacji sposobów nakładania powłok, w tym oszacowała wpływ metody oczyszczania powierzchni, metody nanoszenia powłok hydrofilowych na szkło oraz warunków powlekania zanurzeniowego. Przeprowadzona została analiza spektroskopowa powłok (FT-IR oraz UV-vis) w korelacji do ich właściwości hydrofilowych i przeciwmgielnych oraz zachowania wobec gwałtownych zmian temperatury. Dokonano także oceny trwałości właściwości roztworów uzyskanych polimerów krzemoorganicznych w czasie i wpływu ich starzenia na charakterystyki fizykochemiczne uzyskiwanych powłok.

Pani mgr inż. Marta Kaczmarek zaobserwowała, że oczyszczanie powierzchni przed nałożeniem powłoki krzemoorganicznej jest niezwykle ważnym etapem procesu modyfikacji i może wpływać znacząco na uzyskane wyniki. Wykazała również, że podobnie istotną rolę odgrywa sposób nanoszenia powłoki na powierzchnię. Nie znaleziono uniwersalnej metody nakładania powłoki, która mogłaby prowadzić do uzyskania zakładanych właściwości. Jest to jednak zrozumiałe, wzięwszy pod uwagę zupełnie odmienny charakter prekursorów krzemoorganicznych. Najlepsze rezultaty uzyskiwano dobierając parametry procesu do planowanego charakteru otrzymywanej powłoki oraz optymalizując indywidualnie każdy przypadek i wszystkie etapy procedury nakładania powłoki na powierzchnię szkła. Dzięki zastosowaniu tego podejścia Autorka rozprawy mogła przedstawić najlepsze drogi prowadzące do uzyskania hybrydowych powłok o trwałych właściwościach superhydrofilowych i przeciwmgielnych. Doktorantka dokonała analizy właściwości powłok uzyskanych z zastosowaniem sześciu organofunkcyjnych związków krzemu różniących się długością łańcucha polieterowego oraz kończącym go podstawnikiem organicznym. Nie stwierdziła widocznych różnic w zwilżalności powłok uzyskanych na bazie silanów o różnej liczbie grup etoksylowych. W przypadku tej samej liczby grup etoksylowych powłoki uzyskane z silanów zakończonych grupą hydroksylową i metoksylową były podobne. Odmienne właściwości zaobserwowano w przypadku użycia związków o

długim łańcuchu alkilowym oraz grupę estrową. Oligomery powstałe z nich w procesie zol-żel zmieniały swą strukturę wraz z czasem przechowywania roztworów, co w konsekwencji powodowało różnice w zwilżalności uzyskiwanych powłok.

Pani mgr inż. Kaczmarek przeprowadziła również badania mające na celu korelację morfologii i właściwości powierzchni uzyskiwanych z udziałem wybranej grupy związków krzemoorganicznych. W tym celu dokonała modyfikacji kilku krzemionek (zsyntetyzowanych w procesie zol-żel oraz handlowo dostępnych standaryzowanych krzemionek AEROSIL 130 V i AEROSIL 300) za pomocą hydrofobowych i hydrofilowych prekursorów krzemoorganicznych. Doktorantka wykonała również syntezę (jedno- i dwuetapową) i porównała właściwości krzemionek modyfikowanych silanami o długich łańcuchach alkilowych, silanami z podstawnikami fluoroalkilowymi a także krzemionek funkcjonalizowanych za pomocą silanów o właściwościach hydrofilowych. Pozwoliło to na uzyskanie przez nią powierzchni o właściwościach wysoce hydrofobowych i superhydrofilowych.

Doktorantka stwierdziła w ten sposób, że zastosowanie odpowiednich prekursorów krzemoorganicznych i metody zol-żel umożliwia nie tylko otrzymanie powłok o właściwościach hydrofilowych, ale także wytworzeniem modyfikowanych krzemionek, które zwiększając chropowatość powierzchni szkła skutkowały uzyskaniem powłok o niemal superhydrofobowych właściwościach. Analiza zmian parametrów chropowatości powierzchni zmierzonych przy pomocy mikroskopu konfokalnego sugerowała ponadto, że w przypadku odpowiedniej morfologii powierzchni do uzyskania superhydrofobowości nie jest konieczna obecność grup fluoroalkilowych. Autorka rozprawy stwierdziła również, że wielkość zmodyfikowanych cząstek krzemionki miała duży wpływ na uzyskany efekt hydrofobowości. W badanym zakresie był on tym bardziej znaczący im większe były rozmiary cząstek krzemionki oraz im bardziej równomiernie rozmieszczone były jej ziarna na powierzchni.

W tym miejscu chciałabym podzielić się uwagami, które nasunęły mi się po lekturze rozprawy. Pragnę jednak podkreślić, że nie mają one zasadniczego wpływu na całościową pozytywną ocenę dysertacji oraz też przedstawionych przez panią mgr inż. Martę Kaczmarek. Uważam, że Doktorantka wykazała się znaczącą umiejętnością starannego prowadzenia badań naukowych. Szczególnie ciekawe i warte podkreślenia jest zastosowanie mikroskopii konfokalnej do badań chropowatości i rozmieszczenia aglomeratów krzemionki na powierzchni modyfikowanych próbek. Dzięki temu Doktorantka uzyskała obrazy 3D badanych obszarów w skali mikro i mogła wyciągnąć prawidłowe wnioski odnośnie wpływu poszczególnych czynników morfologii warstw na osiągnięty stopień zwilżalności powierzchni. Dysertacja jest obszerna, tym niemniej została przygotowana z dużą starannością i napisana bardzo dobrą polszczyzną. To pozytywne wrażenie zwiększa czytelność opisów oraz rysunków. Niewielkie błędy edycyjne nie mają znaczenia w całościowej ocenie rozprawy.

- Autorka dysertacji opisała bardzo szczegółowo metodykę przeprowadzonych badań. W mojej ocenie w niektórych punktach zabrakło jednak bardziej pogłębionej interpretacji obserwowanych efektów w nawiązaniu do znanych zjawisk. Na przykład, w podsumowaniu stwierdzono, że końcowe właściwości modyfikowanej powierzchni mogą różnić się od siebie w zależności od rodzaju mieszaniny użytej do oczyszczenia powierzchni. Doktorantka zauważyła wcześniej, że mycie płytek szklanych w roztworach zasadowych powodowało zmniejszenie kątów zwilżania w stopniu zależnym od rodzaju użytej zasady. Zaproponowanie prawdopodobnej przyczyny tego faktu pomogłoby w lepszym zrozumieniu i wyjaśnieniu zjawisk obserwowanych w kolejnych etapach (zarówno w przypadku powłok hydrofobowych

jak i hydrofilowych). Miałoby również istotne znaczenie w przypadku przejścia do badań w większej skali czy też praktycznej aplikacji produktu.

- Nie jest całkowicie zrozumiałe wytłumaczenie zwiększenia hydrofilowości powłok P5 i P6 po 31 dniach przechowywania w warunkach laboratoryjnych (Rozdział 4.2.4.2.). Spowolnienie reakcji hydrolizy i kondensacji w związku z dużą zawadą przestrzenną grup alkilowych może być słusznym przypuszczeniem w przypadku przechowywania roztworów preparatów, jednak postęp hydrolizy i kondensacji w wysuszonej cienkiej warstwie nie powinien być aż tak znaczący. Ponadto, widma FT-IR powłok P3 i P5 (Rys.15, zakres $4000-2500\text{ cm}^{-1}$) są bardzo podobne. Czy próbowano wykonać analizę zmiany składu chemicznego tych warstw metodą ATR FT-IR? Czy prowadzono badania strukturalne zoli (za pomocą ^{29}Si NMR) przed etapem nanoszenia na podłoże szklane? Pozwoliłoby to rozstrzygnąć powody, dla których nastąpiły zmiany zwilżalności (np. postęp hydrolizy i kondensacji).
- Czy podjęto próby określenia grubości i jednorodności warstw powłok hydrofilowych naniesionych metodą zanurzeniową w zależności od czasu nanoszenia? Czy obserwowane zmiany kątów zwilżania mogą być spowodowane zmianą struktury warstwy (wielowarstwowość) i wpływem oddziaływań z powierzchnią szkła?
- W nawiązaniu do poprzedniego pytania proszę o wyjaśnienie prawdopodobnej przyczyny większej hydrofilowości warstw nanoszonych metodą „ręcznikową”? Czy przeprowadzono testy tej metody w przypadku powłok hydrofobowych?
- Czy w przypadku monomerów, w których grupa organiczna jest zakończona podstawnikiem hydroksylowym, można całkowicie wykluczyć reakcję estryfikacji silanoli wytwarzanych w procesie zol-żel? Czy mogłoby to mieć ewentualnie wpływ na zmiany hydrofilowości warstw po dłuższym czasie?
- Na podstawie analizy widm FT-IR wnioskowano o obecności warstw na płytkach szklanych. Grubość warstw jest niewielka, świadczy o tym np. mała intensywność drgań rozciągających C=O na Rys.37. Szkło nie jest jednak materiałem transparentnym dla podczerwieni (co widać dokładnie na Rys.15) dlatego intensywność pasma drgań rozciągających wiązań Si-O-Si w zarejestrowanych widmach FT-IR jest tak duża. Bardziej miarodajne byłoby potwierdzenie obecności warstw krzemooorganicznych po odjęciu tła płytek szklanych.
- Przeprowadzona analiza zmian wielkości cząstek modyfikowanej krzemionki w zależności od zawartości organofunkcyjnych silanów wykazała odstępstwa od trendu wzrostowego w przypadku zawartości silanów 0,5%. Czy w trakcie pomiarów mogła nastąpić częściowa sedimentacja cząstek?
- Dlaczego do analizy wpływu chropowatości powierzchni wybrano krzemionki zawierające 0,5% dodatku skoro wiadomo było, że w przypadku Z16 przy tym stężeniu następowało zmniejszenie kąta zwilżania? Zawartość 0,5% była optymalna dla Z14 i Z15, ale ciekawe byłoby również porównanie kierunku zmian chropowatości Z16 przy zawartości 0,25% i 0,5% oraz ich korelacja z obserwowaną zmianą kątów zwilżania.
- Jaka jest przyczyna braku wpływu chropowatości na zwilżalność powierzchni z naniesioną krzemionką modyfikowaną hydrofilowymi silanami?
- Fotografie porównujące wygląd płytek szklanych w testach właściwości przeciwmgielnych są bardzo interesujące. Warto byłoby jednak w każdym przypadku przedstawić porównawcze widma UV-vis (tak jak np. Rys. 22).

Ocena dorobku naukowego

Łączny dorobek naukowy pani mgr inż. Marty Kaczmarek (wg. Bazy Scopus, w dniu 04.02.2025) obejmuje cztery artykuły naukowe, opublikowane w latach 2020-2023 w bardzo dobrych i dobrych czasopismach z bazy Journal Citation Reports. Zgodnie z danymi dostępnymi w bazie Scopus, liczba cytowań wynosi 12 (w tym 10 bez autocytowań, indeks H = 2), podkreślić w tym miejscu należy znaczącą przewagę cytowań prac Doktorantki przez innych badaczy.

Autorka rozprawy upowszechniała również wyniki swych prac badawczych poprzez prezentację ich na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Były to głównie prezentacje posterowe. Za jedną z nich, przedstawioną na międzynarodowej konferencji 19th International Symposium on Silicon Chemistry w Tuluzie, otrzymała nagrodę. Doktorantka uzyskała również stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla najlepszych studentów w roku akademickim 2015/2016. Pani mgr inż. Marta Kaczmarek brała udział jako doktorant-stypendysta w dwóch projektach badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki kierowanych przez Prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego (OPUS 19, 2020/37/B/ST5/03266 „*Pochodne krzemooorganiczne zawierające grupy fosforanowe i aminofosforanowe jako nowe środki zmniejszające palność dla tekstyliów*” oraz OPUS 15 2018/29/B/ST8/00913 „*Synteza i charakterystyka materiałów o zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych*”).

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pani mgr inż. Marty Kaczmarek zawiera oryginalne i spójne wyniki naukowe uzyskane w ramach dobrze przemyślanego projektu badawczego. Prace przeprowadzone przez Autorkę rozprawy miały charakter poznawczy i stanowią cenny wkład w badania dotyczące modyfikacji powierzchni oraz wytwarzania powłok polimerowych o określonych właściwościach. Uzyskane wyniki wnoszą znaczący element nowości w tym obszarze, wskazując na potencjał pochodnych krzemooorganicznych jako prekursorów superhydrofobowych i superhydrofilowych powłok o różnej morfologii, wykazujących trwałe właściwości przeciwmgielne w szerokim zakresie temperatur. Bardzo ciekawym aspektem pracy było także zastosowanie przez Doktorantkę mikroskopii konfokalnej ze skanowaniem w mikroskali do badań nad strukturą powierzchni, dzięki czemu mogła uzyskać trójwymiarowe obrazy dużych obszarów modyfikowanych podłoży.

Doktorantka podjęła się zadań, które umożliwiły oszacowanie optymalnych metod przygotowania powierzchni przed nałożeniem modyfikatora jak również sposobów nanoszenia materiałów krzemooorganicznych, w celu uzyskania jak najbardziej jednorodnych i trwałych powierzchni o zdefiniowanej zwilżalności. Materiały tego typu mają szerokie zastosowania praktyczne i są obecnie przedmiotem bardzo intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych. Co bardzo istotne, Autorka rozprawy wykazała, że można uzyskać trwałą superhydrofobowość powierzchni nie stosując pochodnych fluoroalkilowych. Rezultat uzyskany przez Doktorantkę jest nie tylko ważny, jako wynik badań naukowych, ale przede wszystkim ze względu na aspekt aplikacyjny w związku z zagrożeniami dla środowiska naturalnego związanymi z użyciem związków fluoroalkilowych. Na podkreślenie zasługuje również to, że proces przygotowania roztworów zawierających modyfikatory powierzchni nie jest skomplikowany, stabilność tych preparatów jest duża, natomiast technika ich nakładania jest dosyć prosta. Dzięki tym zaletom opracowana przez panią mgr inż. Martę Kaczmarek metoda wytwarzania superhydrofilowych powłok przeciwmgielnych ma szansę znaleźć rzeczywiste zastosowanie praktyczne.



Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Marty Marii Kaczmarek, zatytułowana „Zastosowanie organofunkcyjnych związków krzemu w procesie otrzymywania materiałów o określonych właściwościach powierzchniowych” spełnia wszystkie wymagania i warunki określone w art. 187 ust. 1-2 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (tekst jedn. Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnoszą do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pani mgr inż. Marii Marty Kaczmarek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,