



**Dr hab. inż. Katarzyna Cholewa-Kowalska**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
I CERAMIKI  
KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK  
AMORFICZNYCH

Adres:

Al. Mickiewicza 30

30-059 Kraków,

Tel: (12) 617-24-55

Fax: (12) 617-25-09

email: [cholewa@agh.edu.pl](mailto:cholewa@agh.edu.pl)

Kraków, 29.01.2022

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej **Pani mgr inż. Kamili Startek**  
pt. „**Wykorzystanie metody zol-żel do otrzymywania funkcjonalnych  
warstw hybrydowych na podłożu elastycznym o obniżonej  
przepuszczalności dla tlenu**”,  
wykonanej pod kierunkiem promotora **Pani dr hab. inż. Anny Łukowiak**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Startek została zrealizowana w ramach programu Doktorat wdrożeniowy, (edycja I, 7/DW/2017/01/1) we współpracy Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii. Promotorem rozprawy jest Pani dr hab. inż. Anna Łukowiak z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, natomiast opiekę nad pracami ze strony Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT sprawowali: Pani dr hab. inż. Alicja Bachmatiuk oraz Pan dr Jacek Marczak.

Tematyka poruszana w niniejszej rozprawie dotyczy modyfikacji powierzchni polimerowego podłoża przy wykorzystaniu hybrydowych warstw nieorganiczno-organicznych syntezowanych w procesie zol-żel. Od ponad 30 lat materiały typu ORMOCER/ORMOSIL wzbudzają zainteresowanie zarówno w świecie naukowym jak i stanowią atrakcyjny materiał dla przemysłu. Połączenie dwóch światów: nieorganicznej sieci krzemotlenowej i organicznych struktur opartych na łańcuchu węglowodorowym możliwe jest dzięki technice zol-żel i prowadzi do uzyskania materiałów o unikalnych właściwościach, zależnych zarówno od udziału części nieorganicznej jak i rodzaju organicznych grup funkcyjnych oraz oddziaływań pomiędzy nimi. Ogólnie przyjęta przez środowisko naukowe klasyfikacja nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych opiera się o rodzaj połączenia chemicznego pomiędzy komponentami. Zależnie od możliwego oddziaływania składników hybrydy można je podzielić na dwie grupy: do klasy I zaliczają się materiały w których między składowymi hybrydy występują tylko słabe oddziaływania – elektrostatyczne, van der Waalsa, wiązania wodorowe, natomiast klasa II obejmuje tworzywa w których obie fazy połączone są silnymi wiązaniami chemicznymi. Niektóre z ich właściwości, takie jak przezroczystość, twardość i stabilność termiczno-chemiczna, są zdeterminowane przez sieć nieorganiczną, której połączenie z siecią

organiczną umożliwia uzyskanie/poprawę takich właściwości jak wytrzymałość mechaniczna, łatwość przetwarzania oraz dodatkową funkcjonalizację. Poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych (R), dalsze właściwości, takie jak elastyczność, energia powierzchniowa i przepuszczalność gazów mogą być dostosowane do założonych wymagań. Ogromna liczba możliwych kompozycji, schematów reakcji i potencjalnych zastosowań jest jedną najistotniejszych zalet materiałów hybrydowych a przez to również techniki zol-żel. Jednak należy mieć na uwadze, że właściwości finalnego produktu nie zależą tylko od rodzaju/ilości prekursora ale również od szeregu parametrów procesowych, których odpowiedni dobór wymaga precyzyjnego projektowania i weryfikacji doświadczalnej.

W związku z powyższym problematykę recenzowanej dysertacji należy więc uznać jako aktualną zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i użytecznego ze względu na potencjalne możliwości zastosowania wyników badań Autorki do opracowania technologii wytwarzania techniką zol-żel warstw hybrydowych o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych a przede wszystkim ograniczających przenikalność tlenu na podłożach polimerowych. Dodatkowo na podstawie opcji SciVal wg. Scopus prominenca tematu plasuje się na poziomie 90% co pokazuje bieżącą dynamikę podjętej tematyki badawczej.

Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska stanowi monotematyczny cykl 3 oryginalnych prac w czasopiśmie o stosunkowo wysokim współczynniku oddziaływania *Impact Factor* z listy *Thomson Reuters JCR*, kwalifikowanych do 1 lub 2 kwartyli a mianowicie *Polymer* (IF 4,43, Q1; publikacja D1), *Coatings* (IF 2,881, Q2; publikacja D2), *Optical Materials* (IF 3,08, Q2; publikacja D3). Liczba współautorów prac waha się 3-6, co jest oczywiste w przypadku prac eksperymentalnych. We wszystkich publikacjach p. mgr inż. Kamila Startek jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Oświadczenia Autorki, zamieszczone (zgodnie z wymaganiami wydawców czasopism) na końcu każdej publikacji, informują o jej wkładzie pracy obejmującym koncepcję pracy (D1/D3, współudział D2), opracowanie metodologii (D1/D3, współudział D2), syntezę i charakterystykę materiałów (D1/D3, współudział D2), redakcję manuskryptu, korektę językową i wykonanie rysunków (D1/D3, współudział D2), co wraz z oświadczeniami współautorów (w publikacjach), wskazują na wiodącą rolę Doktorantki w przygotowaniu tych artykułów. Ponieważ recenzent nie doszukał się zaleceń Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych dotyczących przygotowania rozprawy doktorskiej na podstawie cyklu publikacji, uznaje powyższy dorobek naukowy za wystarczający do przeprowadzenia postępowania awansowego do uzyskania stopnia doktora .

Publikacje wchodzące w skład rozprawy (rozdział 9 rozprawy; D1-D3) zostały poprzedzone komentarzem obejmującym streszczenie w języku polskim i angielskim, cel i zakres pracy, wstęp teoretyczny, syntezę materiałów i metodykę badań, prezentację najważniejszych wyników wraz z dyskusją i podsumowaniem, wykaz literatury. Ostatni rozdział (10) przewodnika stanowi przedstawienie dorobku i doświadczenie naukowego Doktorantki. Zdaniem recenzenta taki układ nie jest do końca właściwy, gdyż to właśnie z

krytycznego przeglądu literatury wskazującego zagadnienia jakie są jeszcze nie zbadane lub zbadane w niewystarczającym stopniu, powinny wynikać zarówno cel jak i teza pracy. O ile cel i zakres pracy został przedstawiony w sposób szczegółowy i przejrzysty, o tyle teza pracy nie została wystarczająco jasno sformułowana. Wstęp teoretyczny wprowadza czytelnika w technikę zol-żel, możliwości jej zastosowania do otrzymywania różnych form materiałów oraz przybliża zachodzące podczas syntezy reakcje chemiczne (hydroliza, polikondensacja) i procesy fizyczne prowadzące do utworzenia żelu. Następnie Autorka omawia właściwości funkcjonalnych krzemionkowych warstw żelowych, kolejno skupia się na mechanizmie transportu gazów i omawia rodzaje materiałów powłokowych pełniących funkcje barierowe dla przenikania tlenu w kontekście ich stosowania do modyfikacji powierzchni różnych materiałów polimerowych w tym także opakowań. Na zakończenie tego rozdziału (4) przewodnika Autorka jeszcze raz prezentuje cel pracy. W tej części, pomimo właściwej, logicznej kolejności podrozdziałów pewien niedosyt budzi zbyt pobieżne omówienie materiałów hybrydowych, szczególnie w aspekcie dotychczasowych osiągnięć w zakresie ich właściwości barierowych. Kolejny rozdział (5) to syntetyczny opis sposobu wytwarzania zoli i warstw oraz wykorzystanych do charakterystyki materiałów technik badawczych. Autorka wyróżniła 2 grupy materiałów powłokowych: w pierwszej serii syntezowała zole przy zastosowaniu pochodnych krzemu z grupami alkilowymi natomiast w drugiej serii dodatkowo wykorzystwała fluoroalkilosilany. Warstwy nanoszono techniką wirową na wcześniej aktywowane plazmą, podłoże z folii PET. Odpowiedni dobór metod badań wskazuje na dogłębną wiedzę Autorki i umiejętność posługiwania się zaawansowanymi technikami badawczymi oraz ograniczeń w ich stosowaniu do charakterystyki materiałów w postaci warstw. Następnie w rozdziale 6 Doktorantka przedstawia najważniejsze wyniki badań, odsyłając czytelnika do zamieszczonych publikacji, co jak najbardziej jest zgodne z prezentowaną formą rozprawy. Jednak w spisie treści rozdział ten jest zatytułowany „Właściwości otrzymanych powłok i dyskusja” co jest nieco mylące, rozdział ten stanowi raczej opis wyników badań podczas gdy dyskusja ma charakter szcztątkowy. Krótkie, rzeczowe omówienie wyników badań w odniesieniu do danych literaturowych potwierdziłoby umiejętności Doktorantki w prowadzeniu dyskusji badań i zwiększyłoby przejrzystość przewodnika i nadałaby mu wartość naukową. Rozdział 7 to podsumowanie prac eksperymentalnych i rezultatów badań z zaznaczeniem możliwości aplikacyjnych wytworzonych w pracy materiałów. Ze względu na fakt, że znaczna część wyników, otrzymanych w trakcie realizacji prac badawczych, została już opublikowana we wcześniej wspomnianych 3 artykułach w czasopismach o wysokiej renomie naukowej, a tym samym „przeszły” już proces recenzowania weryfikujący ich wartość naukową czuję się, przynajmniej częściowo, zwolniona z obowiązku ich ponownego szczegółowego omawiania. Poniżej chciałabym wskazać najważniejsze osiągnięcia, zasługujące w moim odczuciu na uwagę i podkreślenie:

- Opracowanie składu i przeprowadzenie syntezy zol-żel (wraz z doбором parametrów procesu) organicznie modyfikowanych zoli krzemionkowych, przeznaczonych do

otrzymywania warstw na podłożu PET; określenie warunków nakładania i utwardzania powłok zapewniających względnie dobrą przyczepność do podłoża polimerowego

- Przeprowadzenie badań strukturalnych otrzymanych materiałów, oraz na ich podstawie wykazanie tworzenia się struktur hybrydowych; próba wyznaczenia zależności pomiędzy chemiczną strukturą powłok, przede wszystkim długością łańcucha fluoroalkilowego, a ich właściwościami użytkowymi m.in. zwilżalnością, energią powierzchniową i właściwościami barierowymi;

Role recenzenta jest nie tylko podkreślanie zalet ocenianej pracy, ale również wskazanie pewnych niedoskonałości/niejasności czy też kwestii dyskusyjnych; niektóre z nich zostały przedstawione bezpośrednio w ocenie komentarza do publikacji a pozostałe przedstawiam poniżej:

- ✓ Lektura pracy nasuwa pytanie natury dyskusyjnej dotyczące kwestii wyboru organicznie modyfikowanych prekursorów krzemu do syntezy roztworów; dlaczego akurat te surowce wybrano z całej gamy organicznie modyfikowanych silanów? Brakuje mi uzasadnienia dlaczego wybrano prekursory z grupami alkilowymi a nie np. z grupami allilowymi czy też aromatycznymi? Dla jasności, pytanie to nie ma na celu podważenia jakości naukowej pracy, ale potwierdzenia słuszności wybranej ścieżki badań.
- ✓ Zastosowane, organicznie modyfikowane pochodne krzemu różnią się rodzajem grup (metylowa/etylowa) zdolnych do hydrolizy, wzrost długości łańcucha węglowodorowego zmniejsza tempo reakcji hydrolizy/polikondensacji; czy obserwowano wpływ typu tych grup na szybkość reakcji chemicznych w syntezowanych roztworach?
- ✓ Co skłoniło Doktorantkę do stosowania jako rozcieńczalnika/rozpuszczalnika bezwodnego etanolu skoro syntezy prowadzono z udziałem wody? Co prawda dodatek H<sub>2</sub>O, jak wynika z przedstawionych w rozdziale 5.1 stosunków molowych, był niższy niż stechiometrycznie przypadający na 1 mol grup hydrolizujących, co jednak nie uzasadnia stosowania drogiego alkoholu bezwodnego dla klasycznych syntez zol-żel;
- ✓ Na jakiej podstawie Doktorantka wybrała jako bazę do modyfikacji fluorosilanami (seria II) matrycę z serii I SiO<sub>2</sub> – IOTES (izooktylo(trietoksy)silan)? Szkoda, że Autorka nie zaznaczyła w opisie, że SiO<sub>2</sub> – IOTES = CF(0);
- ✓ W zastosowanej do nakładania warstw metodzie wirowej grubość warstw uwarunkowana jest głównie dwoma czynnikami: lepkością roztworu oraz siłą odśrodkową; otrzymane warstwy są stosunkowo grube - powyżej 1,5 μm – w związku z tym nasuwa się pytanie co do lepkości roztworów; jaka była lepkość roztworów dla założonej prędkości obrotowej nakładania powłok?
- ✓ W aspekcie potencjalnej aplikacji konieczne jest określenie stabilności zoli a tym samym ich przydatności do konkretnej techniki nanoszenia warstw; czy

Doktorantka oceniała zmiany lepkości w funkcji czasu starzenia? Czy badane były również inne sposoby nanoszenia powłok (technika natryskowa, walcowanie)?

- ✓ Do aktywacji powierzchni podłoża polimerowego Doktorantka wybrała metodę plazmową, czy testowano inne sposoby obróbki powierzchni przed nakładaniem warstw żelowych? czy z punktu widzenia potencjalnego wdrożenia metoda ta jest uzasadniona ekonomicznie?
- ✓ Dla szerszej i pogłębionej analizy struktury warstw, poza spektroskopią Ramana, celowe byłoby zastosowanie techniki magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) dla jader  $^{29}\text{Si}$  (i ewentualnie  $^{13}\text{C}$ ); recenzent zdaje sobie sprawę z ograniczonej dostępności aparatury, jak również z trudnymi i żmudnymi pomiarami wymagającymi doświadczonego operatora, niemniej jednak w przyszłości można tego typu pomiary wziąć pod uwagę;
- ✓ Ocenę topografii powierzchni warstw przeprowadzono w skali nanometrycznej (przy zastosowaniu AFM), jednak z punktu widzenia wdrożeniowego celowym byłoby jej określenie w skali co najmniej submikronowej (mikroskop konfokalny) lub mikrometrycznej (profilometr kontaktowy, zastosowany przez Autorkę do pomiaru grubości) – do rozważenia w przyszłych badaniach
- ✓ Ze względu na fakt, że ocenę właściwości optycznych Doktorantka prowadziła przy użyciu reflektometru oraz elipsometru trochę dziwi recenzenta brak wykorzystania powyższych pomiarów do dodatkowej oceny grubości warstw (prezentowana w publikacjach specyfikacja aparatura pozwala na tego typu analizę pomiarową)
- ✓ Biorąc pod uwagę tytuł rozprawy jak i wstęp literaturowy, w którym Autorka poświęciła właściwościom barierowym materiałów i powłok znacznie więcej miejsca (podrozdział 4.4) niż charakterystyce warstw zol-żel recenzent spodziewał się bardziej szczegółowej dyskusji wpływu struktury/mikrostruktury/parametrów powierzchni uzyskanych powłok w kontekście ich właściwości barierowych.
- ✓ Proszę również o wyjaśnienie co oznacza sformułowanie „maksymalna sieć tlenkowa” str. 18 przewodnika
- ✓ W podrozdziale 5.2 Autorka pisze: „Dodatkowo dla wybranych próbek prowadzona była analiza przekroju warstw przy użyciu skupionej wiązki elektronów FIB” (str. 30), niestety recenzent nie doszukał się takich analiz, a bardzo jest ciekawy rezultatów badań.
- ✓ W prezentacji pomiarów TMA (str. 46, rozdział 6.10) znajduje się komentarz „Wszystkie powłoki wykazały znaczny spadek współczynnika rozszerzalności cieplnej, przy czym najniższą wartość uzyskano dla (CF)1 równą 31 ppm/K w porównaniu do podłoża.....”; do badań termomechanicznych użyto kompozytu PET-powłoka więc przedstawiane wartości dotyczą całego układu a nie warstwy i w tym odniesieniu powinny być analizowane;

- ✓ W publikacji D1 jako SiO<sub>2</sub>-PT przedstawiono zole i warstwy z użyciem propylo(trietoksy)silanu natomiast w autoreferacie SiO<sub>2</sub>-PT oznacza zole syntezowane przy zastosowaniu propylo(trimetoksy)silanu, gdzie tkwi błąd?

Przygotowując opinię o rozprawie doktorskiej nie można również nie spojrzeć na zamieszczony w rozdziale 10 całokształt dokonań naukowych Pani mgr inż. Kamili Startek. Jest ona współautorką łącznie ośmiu publikacji wydanych w czasopismach indeksowanych w bazie Scopus z czego 4 to materiały pokonferencyjne, oraz jednego rozdziału w książce *Remediation of Heavy Metals* (wyd. Springer, 2021). Doktorantka może pochwalić się również kilkunastoma prezentacjami wyników badań (w większości posterowymi) na międzynarodowych konferencjach oraz udziałem w charakterze wykonawcy w aż 6 projektach badawczych.

### **WNIOSEK KOŃCOWY**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży zarówno w obszarze badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej, a także, co najważniejsze ze względu na wymagania związane z realizacją prac w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” – wskazuje potencjalne kierunki praktycznego zastosowania uzyskanych wyników. Przedstawione uwagi mają w większości charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę dysertacji. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Startek spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, o których mowa w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytule w Zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. poz. 595 z 2003 roku) z późniejszymi zmianami oraz Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 (Dz. U. poz.1668 z 2018).

**Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie p. mgr inż. Kamili Startek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

