

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Startek

pt.: „Wykorzystanie metody zol-żel do otrzymywania funkcjonalnych warstw hybrydowych na podłożu elastycznym o obniżonej przepuszczalności dla tlenu”.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Startek p.t. „Wykorzystanie metody zol-żel do otrzymywania funkcjonalnych warstw hybrydowych na podłożu elastycznym o obniżonej przepuszczalności dla tlenu”, której promotorem jest dr hab. inż. Anna Łukowiak. Praca powstała w ramach programu Doktorat wdrożeniowy, edycja I, (7/DW/2017/01/1) i realizowana była w Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii pod opieką dr hab. inż. Alicji Bachmatiuk oraz dr. Jacka Marcza.

Recenzja została opracowana na prośbę prof. dr hab. Andrzeja Jeżowskiego, Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN.

1. Wstęp

Technologia zol-żel od kilku dekad proponowana jest w wielu obszarach jako remedium na wytwarzanie materiałów często niemożliwych do otrzymania tradycyjnymi technikami lub pozwalająca na otrzymywanie struktur o dużej jednorodności optycznej. Znane są liczne przykłady materiałów strukturyzowanych o ciekawych własnościach emisyjnych i sensorowych. Technologia ta ma też swoje wady, czego przykładem były prace nad światłowodami krzemionkowymi prowadzone w latach 90-tych ubiegłego wieku, gdzie pomimo wysokiej czystości zolu nie uzyskano satysfakcjonujących rezultatów niskiego tłumienia włókien. W ostatnich latach rozwinęły się inne trendy i potrzeby materiałowe dotyczące takich obszarów jak optoelektronika zintegrowana, medycyna czy ochrona środowiska. I tu ponownie technika zol-żel pozwala na proponowanie takich nowych rozwiązań jak mikrostrukturalne układy laserowe i czujnikowe, a także warstwy aktywne i ochronne do zastosowań fotowoltaicznych i barierowych. Ten ostatni aspekt rozwijany jest w pracy doktorskiej mgr inż. Kamili Startek, która zaproponowała nowe hybrydowe warstwy organiczno-nieorganiczne charakteryzujące się obniżoną wartością przepuszczalności tlenu.

2. Tematyka i cel pracy

Aktualność podjętej przez Autorkę tematyki pracy należy rozpatrywać w kontekście naukowym, ale również utylitarnym skoro wykonana była w ramach programu doktoratu wdrożeniowego. Aspekt naukowy polegał na wprowadzaniu prekursorów zawierających łańcuchy alkilowe oraz fluoroalkilowe, które modyfikowały właściwości szkieletu krzemionkowego. W ten sposób Autorka otrzymała i scharakteryzowała materiały nieorganiczno-organiczne, których wdrożenie wskazała jako warstwy o podwyższonej

barierowości względem tlenu w odniesieniu do podłożowej folii politereftalanu etylenu (PET). Należy podkreślić, że powyższy cel pracy spełnia wymagania stawiane pracom wdrożeniowym, gdyż wskazuje na potencjalnie rozwiązanie problemu technologiczno-naukowego i odzwierciedla obecne potrzeby dotyczące warstw ochronnych. Stwierdzam, że przyjęte przez Autorkę założenia są słuszne, a cel pracy został sformułowany prawidłowo.

3. Układ pracy oraz udział własny doktoranta w osiągnięciach zaprezentowanych w dysertacji oraz ich zgodność z opublikowanymi pracami naukowymi

Praca doktorska, została przygotowana w postaci zwartej opracowania opatrzonego 50-stronicowym opisem odnoszącym się do najważniejszych aspektów rozprawy i podzielonego na trzy części: teoretyczną (p.4), doświadczalną (p.5) oraz prezentację wyników (p.6). Dodatkowo wyeksponowano takie elementy jak: streszczenie, cel i zakres pracy, podsumowanie i wnioski, bibliografię, publikacje ocenianego cyklu oraz dorobek Doktorantki. Ponadto podstawą merytoryczną pracy jest cykl 3 następujących publikacji:

[D1] K. Startek, J. Marczak, A. Lukowiak, "Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers", *Polymer* 195 (2020) 122437,

[D2] K. Startek; A. Szczurek; T.N.L. Tran; J. Krzak; A. Bachmatiuk; A. Lukowiak, "Structural and functional properties of fluorinated silica hybrid barrier layers on flexible polymeric foil", *Coatings* 11 (2021) 573,

[D3] K. Startek, S. Arabasz, A. Bachmatiuk, A. Lukowiak, "Influence of fluoroalkyl chains on structural, morphological, and optical properties of silica-based coatings on flexible substrate", *Optical Materials* 121 (2021) 111524.

W powyższych publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym, a w przypisach znajdują się informacje na temat wiodącej roli w zakresie koncepcji, wykonania i analizy przeprowadzonych badań. W artykule [D1] zawarto badania nad modyfikacją krzemianowych warstw ochronnych związkami propylo(trimetoksy)silanem ($\text{SiO}_2\text{-PT}$) oraz n-oktylo(trietoksy)silanem ($\text{SiO}_2\text{-OT}$), natomiast w [D2] i [D3] były to trifluoropropylo(trimetoksy)silan - (CF)₁, perfluorooktylo(trietoksy)silan - (CF)₆ oraz perfluorododecylo(trietoksy)silan - (CF)₁₀. Wszystkie warstwy organiczno-nieorganiczne nakładane były na folii PET, a następnie charakteryzowane strukturalnie, optycznie i mikrostrukturalnie w kierunku określenia i wyjaśnienia właściwości aplikacyjnych dotyczących w szczególności cech barierowych. Zakres badawczy przedstawiony w publikacjach współgra z dołączonym 50 - stronicowym opisem, jednocześnie podkreślając wkład Autorki.

Na tej podstawie można stwierdzić, że tak przedstawiony układ doktoratu jest wystarczająco przejrzysty i pozwala na ocenę dorobku mgr inż. Kamili Startek.

4. Ocena pracy

4.1 Oryginalność i zdolności doktoranta do formułowania zadań i prowadzenia dyskusji naukowej.

Autorka kierując się potencjalnym zastosowaniem warstw ochronnych w sektorze opakowaniowym i fotonicznym, zaproponowała w pracy doktorskiej opracowanie hybrydowych warstw organiczno-nieorganicznych na podłożu z folii politereftalanu etylenu.

Głównym celem było uzyskanie poprawy właściwości barierowych względem tlenu oraz możliwości modyfikacji cech optycznych i mechanicznych. Istotnym elementem zawężającym zakres poszukiwań materiałów był wybór podłoża elastycznego, wymagającego dodatkowych cech od projektowanej warstwy takich jak adhezja, chropowatość, rozszerzalność cieplna czy ogólnie pojęta odporność mechaniczna. Doktorantka stawiając takie warunki brzegowe wybrała dobrze znany prekursor tetraetoksylian (TEOS) proponując modyfikację struktury grupą alkilosilanów [D1] o różnej długości łańcucha i strukturze przestrzennej oraz grupą fluorowanych krzemianów o różnej długości łańcucha [D2, D3]. Zaproponowane modyfikacje uzasadniła z punktu widzenia struktury i mikrostruktury wskazując na wpływ uporządkowania podstawników tlenkowych oraz hydrofobowości podstawników fluorkowych na współczynnik przenikalności tlenu (OTR). Ponadto z naukowego punktu widzenia intencją Doktorantki było wykonanie charakteryzacji wytworzonych warstw i dyskusja wyników przeprowadzona głównie w publikacjach.

Uważam, że aspekt oryginalności pracy doktorskiej nie budzi zastrzeżeń. Sformułowane zadania badawcze doprowadziły do powstania hybrydowych warstw wykonanych techniką zol-żel oraz ich charakteryzacji, jednak dalsza optymalizacja i określenie możliwości wdrożeniowych wymaga prowadzenia kolejnych działań.

4.2 Znaczenie i poziom badań naukowych.

Badania wpisują się w poszukiwania materiałów typu ORMOCER (ang. Organic Modified Ceramics) jako układy hybrydowe pozwalające na uzyskiwanie nowych właściwości funkcjonalnych wynikających z obecności funkcjonalnych grup krzemianowych oraz organicznych. W efekcie uzyskuje się połączonych znakomitych właściwości dużej stabilności termicznej transmisji optycznej charakterystycznej dla krzemionki z takimi zmodyfikowanymi cechami jak elastyczność, barierowość gazów i cieczy czy energia powierzchni. W przypadku ocenianej pracy opracowana została technika nanoszenia na folię PET warstw krzemionkowych modyfikowanych dwoma grupami prekursorów alkilosilanów i fluoroalkilosilanów. Obejmowała ona określenie warunków syntezy, otrzymanie ciągłej warstwy o grubości do 2 μ m techniką rozwirowania przy prędkości rzędu 8000 obrotów/min. Metodą TGA uzyskano potwierdzenie stabilności termicznej porównywalnej z podłożem PET (tabela 3, D2) oraz jednorodności warstw korzystając z analizy SEM/EDS (próbki II serii, rys. 2, D3). Ponadto przeprowadzono pomiary IR/Raman oraz XPS wykazując obecność jednostek funkcjonalnych obu serii, a w szczególności udziału wiązań zawierających fluor (np. rys. 2 i 5, D3). Jakość powierzchni scharakteryzowano metodami mikroskopii AFM i reflektancji. Uzyskane wyniki dotyczące wartości energii swobodnej (zwilżalności) wskazują nadal na pewien niewykorzystany potencjał optymalizacyjny szczególnie dla serii modyfikowanej fluorem - próbki (CF)1, (CF)6 i (CF)10. Podobnie niejednoznaczne wyniki uzyskano w przypadku właściwości termomechanicznych, gdzie przykładowo przedstawiono wydłużenie próbki (CF)6 równe wartości podłoża PET tj. ~172%. Biorąc pod uwagę fakt, iż dla tej próbki uzyskano najniższą wartość adhezji metodą zarysowania (tabela 4, D2), a właściwie wynik poza zakresem detekcji urządzenia wydaje się, że nastąpiło oderwanie jej w trakcie pomiaru TMA. Słusznie tu Doktorantka wysuwa wniosek, że wzrost zawartości (długości) łańcuchów fluoroalkilowych wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne (rys. 5, D2). Z drugiej strony otrzymane warstwy były jednorodne optycznie i oferują duży zakres modyfikacji

współczynnika załamania światła ($n=1,347-1,419$, $\lambda=633\text{nm}$), co mogłoby umożliwić ich stosowanie w elementach optoelektronicznych. Kolejnym rezultatem, który można uznać za postęp w zakresie warstw ORMOCER jest uzyskanie obniżonego współczynnika przenikalności tlenu z wartości 8,48 dla PET do 2,05 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$). Wartość ta niestety jest zbyt duża dla fotoniki organicznej, ale może być rozważana w kontekście struktur nieorganicznych czy opakowań spożywczych.

W powyższym kontekście przeprowadzone badania mają znaczenie użytkowe, a osiągnięte wyniki sugerują konieczność dalszego ich prowadzenia w kierunku obniżenia współczynnika OTR, a nader wszystko wskazania zależności strukturalnych określających zwiększenie stopnia barierowości względem tlenu. Poziom naukowy badań nie budzi zastrzeżeń, użyto bowiem metod uznawanych obecnie za kluczowe w analizie materiałów zaawansowanych technologicznie. Niewątpliwie potwierdzeniem tego są publikacje będące integralną częścią doktoratu. Charakteryzują się one następującymi parametrami naukowymi: [D1] Polymer (IF 4,43, cytowania - 4), [D2] Coatings (IF 2,881, cytowania -2), Optical Materials (IF 3,08, cytowania -0).

Na tej podstawie można stwierdzić, że użytkowy i naukowy cel pracy został osiągnięty.

5. Uwagi wynikające z lektury rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Startek została zrealizowana w ramach programu Doktorat wdrożeniowy - edycja I, (7/DW/2017/01/1). Uzyskane wyniki z punktu widzenia celu pracy doprowadziły do sformułowania poprawnych wniosków popartych przeprowadzonymi badaniami. Zwróciłem uwagę na niektóre aspekty dyskusyjne:

1. Czy analizowano powtarzalność uzyskanych warstw w kontekście zaproponowanych parametrów technologicznych tj. lepkość zolu, temperatura i prędkość procesu rozwinięcia. Jeśli tak jakie były metody weryfikacji kluczowych parametrów użytkowych.
2. Czy na podstawie porównania parametrów chropowatości (rys. 20, str. 43) i reflektancji próbek można doszukać się zależności wskazującej na jakość optyczną powierzchni?
3. Wartości kąta zwilżania WCA wydają się korespondować z parametrami chropowatości R_a , R_q powierzchni (Tabela 4, str. 42). Czy jest możliwa dalsza optymalizacja jakości powierzchni w celu określenia tylko wpływu struktury wytworzonych warstw?
4. Należałoby rozważyć badanie starzenia w komorze klimatycznej według np. symulacji warunków pracy panelu fotowoltaicznego tj. przy określonym cyklu zmiany napromienienia i temperatury. W szczególności dotyczy to różnic współczynnika rozszerzalności termicznej podłoża PET i niektórych warstw.
5. Badanie właściwości termicznych metodą TMA przeprowadzono na materiałach PET/warstwa. Ciekawe czy możliwe byłoby przeprowadzenie tej analizy dla proponowanych serii polimerów – pozwoliłoby to na ocenę ich wpływu na adhezję.
6. W publikacji D2 wskazano na rolę mechanizmu transportu gazu przez warstwy polimerowe – czy na podstawie analizy wpływu długości wprowadzanego łańcucha polifluoroalkilowego na właściwości dyfuzyjne tlenu można określić rodzaj mechanizmu i przewidzieć właściwości aplikacyjne?
7. Proszę o komentarz możliwości aplikacyjnych uzyskanych warstw polimerowych zwarty w punkcie 3.7 (publikacja D3) tej publikacji. Jak uzyskane wartości transmisji rzędu 88%-92%

i współczynnika załamania światła $\sim 1,4$ ($\lambda=633\text{nm}$) wpłyną na poprawę parametrów optycznych (rys. 7c) w porównaniu do samej warstwy PET?

Uwagi te podnoszę z racji obowiązku recenzenta przy czym nie wpływają one na moją wysoką ocenę wartości badań zaprezentowanych w dysertacji.

6. Dorobek i doświadczenie naukowe

W opracowaniu Doktorantka zawarła również informacje na temat swojej aktywności naukowej obejmującej: 7 publikacji, 16 wystąpień na konferencjach (w tym 6 własnych w formie posterów). Prace realizowała w ramach 5 projektów i umów zagranicznych. Ponadto w ramach nagrody uczestniczyła bez wkładu własnego w XX International Sol-Gel Conference, 25-30.08.2019, Sankt Petersburg, Rosja.

Konkluzja

Osiągnięcia zaprezentowane w pracy doktorskiej mgr inż. Kamili Startek pozwalają mi stwierdzić, że spełnia ona warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz.U.2020 poz. 85 z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Kraków, 01.02.2022 r.

