

*Prof. dr hab. inż. Anna Biedunkiewicz*

zczecin, dnia 26 stycznia 2022 r.

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny*

*Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki*

*Instytut Inżynierii Materiałowej*

## **Recenzja**

**rozprawy doktorskiej Pani magister inżynier Kamili Startek  
pt. „Wykorzystanie metody zol–żel do otrzymywania funkcjonalnych  
warstw hybrydowych na podłożu elastycznym o obniżonej  
przepuszczalności dla tlenu w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów  
opublikowanych w czasopismach naukowych”**

**wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im.  
Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem  
dr hab. inż. Anny Łukowiak**

**Wrocław 2021**

### **1. Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska magister inżynier Kamili Startek wykonana w ramach doktoratu wdrożeniowego stanowiąca cykl trzech monotematycznych publikacji. Praca ta dotyczy opracowania barierowych powłok nanoszonych metodą zol-żel na podłoża elastyczne folii politereftalanu etylenu (PET) powszechnie stosowanego w przemyśle opakowaniowym. Celem pracy było wytworzenie hybrydowych, organiczno-nieorganicznych powłok krzemionkowych na powierzchni folii PET, które będą charakteryzowały się obniżoną przepuszczalnością tlenu w porównaniu z przepuszczalnością podłoża. Dodatkowym celem pracy było zbadanie wpływu struktury otrzymanych powłok/warstw na ich inne cechy użytkowe takie jak hydrofobowość, transparentność, stabilność termiczną oraz właściwości mechaniczne. Do realizacji osiągnięcia zamierzonego celu Doktorantka zaproponowała zastosowanie fluorowanych materiałów krzemionkowych. W charakterze prekursorów syntezy materiałów powłokowych zastosowany był krzemian etylu modyfikowany alkilosilanami lub mieszaninami alkilosilanu z fluoroalkilosilanami. Proces syntezy zolu przebiegał w roztworze etanolu, natomiast kształtowanie struktury żelu, a tym samym właściwości powłok realizowano udziałem kwasu chlorowodorowego w charakterze katalizatora.

Obszar badawczy, który wyraża się w tytule rozprawy, wpisuje się w aktualnie potrzeby rynkowe i preferencje nabywców. Opakowania z folią barierową zapewniają ochronę wrażliwym materiałom przed bodźcami niszczącymi, które mogą obniżyć jakość produktów. Folie wysokobarierowe w elastycznych opakowaniach są często stosowane w celu zapewnienia integralności produktu i utrzymania jakości w przypadku przenikania wilgoci, oleju, tlenu, aromatu, smaku, gazu i światła. Rynek opakowań z barierowymi foliami napędzany jest popytem, co powoduje wzrost globalnego rynku tego typu opakowań i obejmuje wiele branż, począwszy od spożywczej, farmaceutycznej, kosmetycznej i higieny osobistej oraz opieki zdrowotnej. Zapewnienie całkowitej szczelności zbiorników na organiczne rozpuszczalniki, pestycydy i inne chemikalia, przewodów paliwowych i układów wlewowych zmniejsza zanieczyszczenie środowiska. Zastosowanie rurowych przewodów wykonywanych w technologii, które utrudniają dostęp tlenu zabezpiecza przed korozją metalowe części podzespołów instalacji cyrkulującej ciepłej wody w budownictwie, czy transportujących wodę w wielu branżach przemysłowych. W tym kontekście wybór obszaru badawczego wydaje się ważny i aktualny.

Doktorantka obrała trafny kierunek badań dokonując modyfikacji powłok SiO<sub>2</sub> nanoszonych na elastyczne podłoże PET metodą zol-żel. Wybór sposobu wytwarzania powłok SiO<sub>2</sub> metodą zol-żel nie jest zagadnieniem nowym, ma już swoją bardzo długą historię sięgającą 1846 roku, kiedy to J. Ebelmen opublikował reakcję syntezy jego prekursora. Zalety metody zol-żel są ogólnie znane środowisku naukowemu, jak również przemysłowemu na całym świecie. Jednakże w kontekście rozprawy doktorskiej magister inżynier Kamili Startek warto podkreślić, że metoda zol-żel umożliwia projektowanie składu i struktury powłok na poziomie molekularnym, zapewniając jednorodność składu chemicznego materiału powłoki po modyfikacji w celu nadania jej dodatkowych właściwości lub funkcji, jakie ta powłoka będzie spełniać. W dążeniu do osiągnięcia celu pracy Doktorantka zaproponowała chemiczną modyfikację prekursora syntezy SiO<sub>2</sub> w kierunku nadania zmodyfikowanym powłokom właściwości barierowych. Realizacji celu pracy przyświecała idea łączenia właściwości barierowych ceramiki z elastycznością materiałów organicznych. Wybór sposobu modyfikacji prekursora Doktorantka oparła na przesłankach literaturowych. Typowy proces zol-żel obejmuje hydrolizę alkoksylanów z wytworzeniem grup hydroksylowych, po której następuje polikondensacja pomiędzy tymi grupami i reszkowymi grupami alkoksylowymi z wytworzeniem trójwymiarowej sieci polimerowej (lub żelu). Na właściwości organiczno-nieorganicznych powłok krzemionkowych, w tym właściwości barierowe, wpływają różne sposoby funkcjonalizowania sieci np. długołańcuchowymi grupami węglowodorowymi, grupami aminowymi lub w wyniku fluorowania sieci węglowodorowej i in. Wariantując długością łańcuchów alkilowych i fluoroalkilowych oraz udziałami poszczególnych składników prekursora Doktorantka poszukiwała najkorzystniejszego rozwiązania - wielofunkcyjnej powłoki o obniżonej przepuszczalności tlenu wytwarzanej na elastycznym podłożu PET w warunkach procesu zol-żel.

## **2. Ocena merytoryczna**

Ogólna struktura pracy doktorskiej jest zgodna z obowiązującymi wymaganiami, zawiera opis stanu wiedzy oparty na cytowanych 82 pozycjach literaturowych, cel i zakres pracy oraz część badawczą zawierającą opis procesu wytwarzania powłok, metodyka badawcza, opis właściwości powłok w oparciu o wyniki badań. Część doświadczalną kończy dwustronicowe podsumowanie i wnioski. Całość opisu pracy napisana jest na 59 stronach, włączając w to spis cytowanej literatury, rysunków i tabel. Przegląd literatury obejmuje lata 1979-2021, z czego 79% cytowanej literatury stanowią publikacje z lat 2011-2021 (ostatnia dekada).

Istotną częścią rozprawy doktorskiej jest Rozdział 9 zawierający kopie trzech wieloautorskich publikacji stanowiących spójny tematycznie cykl artykułów. We wszystkich

publikacjach Doktorantka była pierwszą autorką. W skład monotematycznego cyklu artykułów wchodzi:

**D1:** „*Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel -derived hybrid silica layers*” w czasopiśmie POLYMER 195 (2020) 1122437,

**D2:** „*Structural and functional properties of fluorinated silica hybrid barrier layers on flexible polymeric foil*” COATINGS 11 (2021) 573 oraz Supplementary materials,

**D3:** „*Influence of fluoroalkyl chains on structural, morphological, and optical properties of silica -based coatings on flexible substrate*” OPTICAL MATERIALS 121 (2021) 111524 oraz Supplementary materials.

Cały dorobek i doświadczenie naukowe mgr inż. Kamili Startek zestawione zostały w ostatnim Rozdziale 10 rozprawy doktorskiej.

Głównym założeniem niniejszego doktoratu wdrożeniowego było „*wytworzenie hybrydowych warstw krzemionkowych na powierzchni folii PET, które będą charakteryzowały się obniżoną przenikalnością tlenu, oraz określenie innych parametrów użytkowych tych powłok, takich jak hydrofobowość, transparentność czy właściwości mechaniczne. Prowadzone badania miały na celu uzyskanie odpowiednich cech materiału pozwalających na zastosowania jako warstwy barierowe (głównie w przemyśle opakowaniowym), ale także hydrofobowe czy optyczne, nakładane na elastyczne podłoża*”.

Celem rozprawy doktorskiej „*było zbadanie wpływu struktury organiczno-nieorganicznych warstw krzemionkowych na ich cechy użytkowe takie jak chropowatość, zwilżalność, stabilność termiczna oraz właściwości optyczne, mechaniczne i barierowe*”, a „*wybrany podłożem dla otrzymywanych materiałów była folia z politereftalanu etylenu (PET), powszechnie stosowana w przemyśle opakowaniowym, a jednym z kluczowych badanych parametrów była przenikalność dla tlenu. Prace miały za zadanie wykazać możliwość wykorzystania techniki zol-żel do wytworzenia elastycznych warstw o charakterze hydrofobowym, dedykowanych właściwościach barierowych i optycznych, wykazujących dobrą adhezję do podłoża, dzięki czemu mogłyby z powodzeniem zostać wykorzystane również w innych obszarach, na przykład jako powłoki ochronne lub antyrefleksyjne*”.

W ramach realizacji celu Doktorantka podjęła kolejno postępujące po sobie działania. W oparciu o przesłanki literaturowe opracowała preparatykę otrzymywania zoli krzemionkowych w środowisku kwaśnym oraz dokonała doboru udziałów składników dwóch wyselekcjonowanych serii zoli. W pierwszej serii zastosowała stosunek molowy krzemianu etylu do alkilosilanu wynoszący 1:1. Do badań zastosowała pięć rodzajów alkilosilanów, których cząsteczki różniły się strukturą i długością łańcucha alkilowego, tj.:

- izobutylo(trietoksy)silan,
- propylo(trimetoksy)silan,
- izooktylo(trietoksy)silan,
- n-butylo(trimetoksy)silan,
- n-oktylo(trietoksy)silan.

W serii drugiej stosunek molowy krzemianu etylu do alkilosilanu i fluoroalkilosilanu wynosił 1:0,5:0,5. Do tej serii wyselekcjonowała izooktylo(trietoksy)silan. Cząsteczki fluoroalkilosilanów różniły się długością łańcucha fluoroalkilowego, tym samym ilością atomów fluoru w finalnej strukturze wytworzonych warstw. Pierwsza próbka (referencyjna) nie zawierała fluoroalkilosilanu, natomiast trzy pozostałe zawierały następujące rodzaje fluoroalkilosilanów:

- trifluoropropylo(trimetoksy)silan,
- perfluorooktylo(trietoksy)silan,

- perfluorododecylo(trietoksy)silan.

Techniką „spin-coating” wytworzyła powłoki krzemionkowe na wstępnie przygotowanym podłożu PET o nazwie handlowej ST504, grubości 175  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo, do badań metodą spektroskopii Ramana zastosowała podłoże szklane. Pierwszy etap badań obejmował, zdaniem Autorki: „*optymalizację warunków syntezy zolu oraz wytwarzania organicznie modyfikowanych warstw krzemionkowych*” (stry 11 i 31. Jednakże nie zostały zdefiniowane kryteria optymalizacji, warunki graniczne oraz metoda optymalizacji. W badaniu procesu syntezy zolu i warunków kształtowania się struktury poszczególnych warstw Doktorantka zastosowała następujące zmienne: stężenie reagentów, temperatura i czas suszenia żelu. Temperaturę suszenia Doktorantka dobierała z zakresu poniżej temperatury degradacji podłoża PET w atmosferze powietrza, której wartość ustalano techniką termogravimetryczną.

Otrzymane powłoki/warstwy Pani Kamila Startek charakteryzowała stosując następujące techniki badawcze:

1. spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) przy użyciu przystawki (ATR) do badania struktury chemicznej,
2. spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) do badania struktury powłok,
3. skaningowa mikroskopia elektronowej (SEM) wraz z analizatorem składu chemicznego EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) i detektorem elektronów wtórnie rozproszonych (Backscattered Electrons) do obrazowania morfologii i topografii, a także składu chemicznego powierzchni i przekroju poprzecznego warstw,
4. mikroskopia sił atomowych (AFM) z szybko skanującą głowicą typu Fast Scan do badania topografii powierzchni próbek wraz z jej parametrami chropowatości  $R_a$  i  $R_q$ ,
5. reflektometria do badania właściwości optycznych -wyznaczano krzywe transmitancji i reflektancji,
6. elipsometria do wyznaczania współczynnika załamania światła, w badaniu tym zastosowano trójwarstwowy model obliczeniowy: podłoże/warstwa/powietrze i skorzystano z równania Cauchy’ego,
7. goniometru optyczny wykorzystano do wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchni (SFE), kątów zwilżania dla wody (WCA), a także diiodometanu,
8. termogravimetria (TG) do badania stabilności termicznej podłoża PET,
9. analiza termomechaniczna (TMA) do wyznaczania współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz temperatury zeszklenia,
10. test zarysowania (Scratch Test) do badania odporności na zarysowanie oraz siły adhezji powłoki do podłoża, badanie wykonano zgodnie z normą EN-1071-3,
11. nanoindentacja do oceny twardości warstw; w badaniach zastosowano wgłębnik Berkovicha, a obliczenia wykonano zgodnie z protokołem twardości Martensa,
12. badanie przenikalności tlenu prowadzono za pomocą metody manometrycznej wg normy PN\_EN ISO 2556.

W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka otrzymała hybrydowe powłoki organiczno-nieorganiczne na podłożu elastycznym z folii politereftalanu etylenu (PET) nie wykazujące defektów w postaci wtrąceń, krystalitów czy pęknięć. Stosując do syntez różnorodne prekursory, badała wpływ ich struktury, tj. długości łańcucha alkilowego na właściwości docelowych układów podłoże/warstwa. Za wiodącą właściwość użytkową otrzymanej struktury warstwa/podłoże przyjęto barierowość względem tlenu. Wszystkie powłoki charakteryzowały się niższą wartością współczynnika przenikalności tlenu w porównaniu do wartości współczynnika OTR podłoża. Najniższa wartość współczynnika przenikalności tlenu wynosząca  $2,05 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{doba} \cdot \text{atm})$  odpowiadała powłoce oznaczonej w

rozprawie doktorskiej symbolem CF10 otrzymanej z prekursora zawierającego krzemianu etylu, izooktylo(trietoksy)silanu oraz perfluorododecylo(trietoksy)silanu o stosunku molowym 1:0,5:0,5, a w dalszej kolejności trochę wyższa wartość wynosząca  $3,63 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{doba} \cdot \text{atm})$  odpowiadała powłoce oznaczonej w rozprawie doktorskiej symbolem SiO<sub>2</sub>-OT otrzymanej z prekursora zawierającego krzemianu etylu i n-oktylo(trietoksy)silanu o stosunku molowym 1:1. Największą wartością kąta zwilżania (WCA) charakteryzowała się również powłoka oznaczona symbolem CF10. Powłoka oznaczona symbolem SiO<sub>2</sub>-OT charakteryzowała się najwyższą wartością WCA, ale w grupie powłok z pierwszej serii. Nie można zgodzić się ze stwierdzeniem Autorki, że „*obserwując uzyskane parametry barierowości, zauważalne jest, że obecność długich łańcuchów alkilowych obniża przenikalność względem tlenu. Podobny wpływ ma obecność w strukturze łańcuchów fluoroalkilowych, gdzie wraz ze wzrostem ich długości redukowana jest przenikalność tlenu*”. Na wartość OTR wpływ miały zarówno długość łańcucha, jak i jego struktura. Podobne zależności można zauważyć w odniesieniu do wartości kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchni powłok z pierwszej serii. Wartości energii swobodnej powierzchni powłok z działem wiązań C-F maleją wraz ze wzrostem ilości atomów fluoru w strukturze powłok. Powłoka o najniższej wartości współczynnika przenikalności tlenu charakteryzowała się około trzykrotnie mniejszą wartością energii swobodnej powierzchni, ponad czterokrotnie niższą wartością współczynnika przenikalności tlenu i najmniejszą różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej w odniesieniu do materiału podłoża PET. Ta charakterystyka stanowi o potencjale aplikacyjnym tego materiału, jakim jest warstwa oznaczona symbolem (CF)10 o największym udziale wiązań C-F, a tym samym atomów fluoru. Jednak jako powłoka nanoszona na elastyczne podłoże PET posiada pewne wady. Po pierwsze nie wykazuje dobrej przyczepności do podłoża, nie jest też odporna tribologicznie - słaba odporność na zarysowanie. Znacznie podwyższona chropowatość tej powłoki mogła również przełożyć się na pogorszenie właściwości optycznych w porównaniu do pozostałych badanych powłok. Uzyskane wyniki badań wskazują na osiągnięcie celu pracy badawczej mgr inż. Kamili Startek, natomiast osiągnięcie celu aplikacyjnego będzie wynikało z warunków eksploatacyjnych. W porównaniu do podłoża właściwości wszystkich powłok będących przedmiotem badań charakteryzują się obniżoną wartością współczynnika przenikalności tlenu oraz wyższą wartością kąta zwilżania wymaganą dla powierzchni hydrofobowych, z wyjątkiem powłoki (CF)10, wyróżnia je bardzo niska chropowatość i dobre właściwości przepuszczalności światła. Powłoka o najmniejszej zawartości fluoru (wiązań C-F) oznaczona symbolem (CF)1 wyróżnia się najlepszą przyczepnością do podłoża PET i właściwościami tribologicznymi. Nie wiemy jednak jaka jest jej wytrzymałość zginanie, czyli zdolność układu powłoka/podłoże do przeciwstawiania się odkształceniom pod obciążeniem, która jest istotna w przypadku eksploatacji materiałów, w tym opakowań elastycznych.

Przedstawione osiągnięcia potwierdzają sens poznawczy i aplikacyjny realizacji deklarowanych celów pracy badawczej, a zastosowana aparatura i metodyka badań pozwoliły na uzyskanie wartościowych wyników poznawczych, stanowiących oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Do ogólnych osiągnięć w pracy doktorskiej mgr inż. Kamili Startek zaliczyć należy:

- dobrane prekursorów i opracowanie warunków wytwarzania jednorodnych i wysokiej transparentności nanoszonych na podłoża elastyczne powłok charakteryzujące się dobrymi właściwościami barierowymi, tj. niska wartość współczynnika przenikalności tlenu oraz duża wartość kąta zwilżania, a także charakteryzujące się bardzo niską chropowatością;

- wskazanie na wpływ elementów struktury materiału prekursora na przenikalność względem tlenu, zwilżalność i niektóre właściwości mechaniczne.

### 3. Uwagi szczegółowe

Doświadczenia opisane zostały w sposób przejrzysty, pozwalający na śledzenie kolejnych etapów badań i uzyskiwane wyniki. Materiał ilustrujący wyniki (wykresy, rysunki, obrazy) zostały przygotowane starannie. Dyskusja otrzymanych wyników jest przekonująca, stąd też wyciągnięte wnioski właściwe. Podczas lektury opracowania nasunęło się jednak kilka uwag, głównie o charakterze dyskusyjnym.

Jakość otrzymanych wyników zdeterminowana zastosowaną metodyką badawczą powinna być oparta na odpowiednio skonstruowanej próbie badawczej, która jest podstawą wnioskowania statystycznego. Autorka nie wyjaśniła ile prób wykonanych zostało w ramach poszczególnych prekursorów, jaka była powtarzalność wyników badań, a tym samym powtarzalność właściwości otrzymywanych powłok.

W kontekście strategii Europejskiego Zielonego Ładu pojawiają się pytania: czy Doktorantka, dokonując wyboru tematyki badawczej analizowała potencjalną ekotoksyczność polifluoroalkilowych substancji, albo modyfikacji krzemionkowych powłok zol-żelowych innymi grupami funkcyjnymi, albo możliwość zastosowania innych elastycznych materiałów opakowaniowych z grupy biopolimerów lub biotworzyw sztucznych?

Ze względu na błędne stosowanie przez Doktorantkę w rozprawie pojęcia warstwa powierzchniowa informuję, że w terminologii inżynierii powierzchni pod pojęciem warstwa powierzchniowa rozumiemy połączenie powłoki z warstwą wierzchnią (powłoka + warstwa wierzchnia). Warstwa wierzchnia jest to „*warstwa materiału ograniczona rzeczywistą powierzchnią przedmiotu, obejmująca tę powierzchnię oraz część materiału w głąb od powierzchni rzeczywistej, która wykazuje zmienione cechy fizyczne (i niekiedy chemiczne) w stosunku do cech tego materiału w głębi przedmiotu w wyniku wymuszeń zewnętrznych: nacisku, temperatury, czynników chemicznych, elektrycznych, i in. Jest to tzw. techniczna warstwa wierzchnia. Pozostała część materiału przedmiotu (poza warstwą wierzchnią), to rdzeń*”. Autorka niekonsekwentnie też stosowała określenia topografia lub tekstura warstwy powierzchniowej.

Autorka nie podjęła się wyjaśnienia przyczyny kilkadziesiąt razy wyższej chropowatości powłoki oznaczonej symbolem (CF)10, w porównaniu do pozostałych powłok z serii I, II oraz podłoża PET.

Obrazowanie powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej zostało rozszerzone o ilościową analizę składu chemicznego techniką EDS. Przedmiotem analizy były między innymi lekkie pierwiastki. Jaka była dokładność tych pomiarów?

### 4. Wnioski końcowe

Z przedstawionych powyżej uwag i pojawiających się pytań dotyczących rozprawy doktorskiej, w tym nawet tych w niewielkim stopniu krytycznych, rysuje się zdecydowanie pozytywny obraz recenzowanej rozprawy doktorskiej. Na aprobatę zasługuje przede wszystkim wybór przedmiotu badań, którym jest modyfikacja właściwości krzemionkowych powłok wytwarzanych metodą zol-żel. Praca doktorska jest wartościowa pod względem merytorycznym oraz praktycznym. Cel pracy został osiągnięty, a ponadto mgr inż. Kamila Startek opracowała i wytworzyła hybrydowe warstwy/powłoki krzemionkowe na powierzchni folii politereftalanu etylenu, które charakteryzowały się obniżoną przenikalnością tlenu, a dodatkowo charakteryzowały się innymi właściwościami użytkowymi, takimi jak hydrofobowość, transparentność czy zadowalającymi właściwościami mechanicznymi. Celem

badania było uzyskanie odpowiednich cech materiału pozwalających na zastosowania jako warstwy barierowe (głównie w przemyśle opakowaniowym), ale także hydrofobowe czy optyczne, nakładane na elastyczne podłoża”.

W moim przekonaniu praca w pełni odpowiada warunkom stawianym rozprawom doktorskim realizowanym w ramach doktoratu wdrożeniowego, określonym w art.187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U.2020 poz.85 z późniejszymi zmianami), co uzasadnia dopuszczenie Pani magister inżynier Kamili Startek do dalszych etapów.

Anna Biedunkiewicz