



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź 20.06.2022

Dr hab. inż. Marcin Kozanecki, profesor uczelni
e-mail: marcin.kozanecki@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Rokksany Winkler

zatytułowanej:

“Wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w membranach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu.”

Recenzowana praca została przygotowana pod kierunkiem dr hab. Karoliny Adrjanowicz, prof. uczelni, znanej specjalistki w dziedzinie badań z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej. Tematyka pracy wpisuje się w główny nurt prac zespołu prof. Adrjanowicz i dotyczy poznania wpływu ograniczonej przestrzeni na dynamikę molekularną i tworzenie fazy szklistej zarówno przez związki polimerowe, jak i te o niskiej masie cząsteczkowej. Problem ruchliwości cząsteczek (zarówno dyfuzji, jak i relaksacji segmentalnych) w ograniczonej przestrzeni to niewątpliwie bardzo aktualny i interesujący obszar badawczy, szczególnie jeśli dotyczy skali nanometrycznej. Obserwowane trendy w nanotechnologii i rozwój różnorodnych materiałów nanokompozytowych jasno pokazują, że wiedza dotycząca dynamiki molekularnej w ograniczonej przestrzeni może być niezwykle cenna przy projektowaniu i syntezie tego typu układów. Warto jednak zauważyć, że jest to obszar niezwykle trudno dostępny dla technik eksperymentalnych, a uzyskanie wiarygodnych wyników wymaga niezwykle pieczołowitości i skrupulatności. Stąd w literaturze nadal toczy się polemika na temat wielu kontrowersji dotyczących głównego nurtu recenzowanej pracy. Dlatego wybór tematyki pracy, jak i głównego obiektu badań - dobrze poznanego polimeru polifenylometylosiloksanu (w pracy błędnie używana jest nazwa fenylo-metylo-polisiloksan), PMPS, uważam za bardzo trafny. Wykorzystanie 3 różnych metod modyfikacji powierzchni matryc z anodowego tlenku glinu, AAO, zapewniających ograniczoną przestrzeń (silanicacja powierzchni, chemiczna modyfikacja grupami fosforowymi i techniki osadzania warstw atomowych) również stanowi ciekawy aspekt naukowy.

Tytuł rozprawy w pełni odpowiada przedstawionym treściom. Praca ma układ tzw. „zszywki” i stanowi zbiór 3 prac o wspólnej tematyce. Wszystkie prace opublikowane są w renomowanych czasopiśmie o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania (dwie w *Macromolecules*, jedna w *Langmuir*) co jasno świadczy o wysokim poziomie prezentowanych wyników. Do prac załączone są oświadczenia współautorów, z których niestety nie wynika kto jest autorem głównej koncepcji pracy i kto opracował metodykę badań. Rodzi się pytanie jaki wkład koncepcyjny w prace wniosła Doktorantka co przy tej formie rozprawy doktorskiej jest niezwykle istotnym czynnikiem oceny.



Katedra Fizyki Molekularnej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27
tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18, www.kfm.p.lodz.pl



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera krótkie wprowadzenie do tematyki pracy, jasno zdefiniowany cel rozprawy, trzy bardzo krótkie rozdziały poświęcone naturze przejścia szklistego, ograniczeniom przestrzennym oraz wykorzystanym w pracy metodom modyfikacji powierzchni. Dodatkowo przed dyskusją najważniejszych wyników załączone są dwa rozdziały, które umownie nazwać by można częścią eksperymentalną. Przedstawiają one PMPS oraz użyte matryce AAO (wraz ze sposobami ich modyfikacji powierzchniowej) oraz opis podstawowych metod badawczych użytych przez Doktorantkę. Wydaje się, że opis technik badawczych mógłby być pominięty, gdyż zawiera on jedynie wiedzę książkową i niewiele wnosi do zrozumienia całości rozprawy. Znacznie szerzej za to w mojej ocenie powinien być przedstawiony obecny stan wiedzy dotyczący zachowania polimerów w ograniczonej przestrzeni. Zapoznanie czytelnika z tymi zagadnieniami na początku pracy znacznie ułatwiłoby lekturę, tym bardziej, że (jak wynika z oświadczeń i wstępów literaturowych do poszczególnych publikacji składających się na osiągnięcie Pani mgr inż. Winkler) Doktorantka przeprowadziła bardzo szeroki i szczegółowy przegląd literatury w tym obszarze.

Dyskusja najważniejszych wyników (rozdział 8) wraz z podsumowaniem (rozdział 9) liczy około 30 stron i jest w mojej ocenie ciekawa, jasno napisana i wyczerpująca. Zapewne, gdyby Autorka zrezygnowała ze sztucznego podziału dyskusji wyników na podrozdziały czytałoby się tą część pracy jeszcze lepiej, a Autorka uniknęłaby pewnych powtórzeń. Jednak jest to oczywiście subiektywna ocena recenzenta i nie stanowi krytyki merytorycznej zawartości pracy. Dysertacja jest przygotowana bardzo starannie (rysunki, układ graficzny, strona edytorska) i napisana poprawną polszczyzną (znalazłem pojedyncze błędy językowe). Nie budzi mojej wątpliwości fakt, że Autorka przeprowadziła badania z ogromną starannością (warto zajrzeć do materiałów dodatkowych – supplementary information – do poszczególnych publikacji), aby zobaczyć ogrom prac stojących w cieniu pomiarów dielektrycznych, których celem było m.in. uwiarygodnienie skuteczności modyfikacji matryc AAO. Najważniejsze wnioski płynące z pracy i osiągnięcia, które zestawiono na stronie 70 zostały w mojej ocenie w pełni poparte wynikami eksperymentalnymi i nie ulega wątpliwości, że wnoszą istotny wkład w rozwój fizyki polimerów.

Recenzowana praca niewątpliwie zawiera wiele elementów nowości naukowej i jest bardzo wartościowym opracowaniem, nie jest jednak pozbawiona pewnych drobnych uchybień i nieścisłości, które recenzent jest zobowiązany wypunktować (robię to poniżej – w końcowej części recenzji). Dodatkowo ciekawość naukowa skłania recenzenta do postawienia kilku pytań.

1. Jaki jest mechanizm tworzenia się (separowania się?) warstwy przyściankowej i rdzeniowej? Na ile te procesy są zależne od przewodnictwa termicznego matrycy i cieczy przechodzącej w stan szklisty. Czy mogą tu odgrywać rolę procesy takie, jak tworzenia tzw. „skórki” w przypadku materiałów polimerowych w skali makroskopowej? Na ile tworzenie się warstwy przyściankowej i rdzeniowej zależy od energii kohezji cieczy przechodzącej w stan szklisty. Czy Doktorantka mogłaby zaproponować doświadczenie, które pozwoliłoby sprawdzić taką zależność?

2. Na stronie 15 Autorka wymieniając przyczyny różnic między materiałem litym, a materiałem w ograniczonej przestrzeni wymienia m.in. „warunki powierzchniowe”. Co kryje się pod tym pojęciem nie jest dla mnie jasne i czym różni się to pojęcie od „oddziaływań przyściankowych oraz „oddziaływań z powierzchnią ograniczającą”?

3. Doktorantka na stronie 15 pisze również: „W porównaniu z materiałem litym, kolejną dość dobrze widoczną zmianą jest poszerzenie kształtu procesu α -relaksacji, które wiąże się ze zwiększoną niejednorodnością układu”. Czy nie jest tak, że w makro i nanoskali zachodzą te same zjawiska, a różnica polega na tym, że w przypadku makroskopowych próbek dominuje materiał lity (bulk), zaś w nanoskali efekty powierzchniowe się bardziej uwidaczniają?

4. Na stronie 27 Autorka wiąże bezpośrednio polarność dielektryków z symetrią cząsteczek. Nie jest to chyba do końca prawda i nie wyczerpuje tematu szczególnie w przypadku ciał stałych. Czy zatem istnieją cząsteczki/układy symetryczne posiadające trwały moment dipolowy i odwrotnie czy wszystkie dielektryki polarne muszą mieć asymetryczną budowę?



5. Na stronie 28 czytamy, że „... przy braku zewnętrznego pola elektrycznego, molekuly posiadające elektryczny moment dipolowy ustawiają się zupełnie przypadkowo.” Czy to rzeczywiście generalne stwierdzenie, czy też istnieją wyjątki od tej zasady. Jeśli tak to jakie?

6. Na tej samej stronie czytamy również, że „... polaryzacja indukowana zanika natychmiastowo w przeciwieństwie do polaryzacji orientacyjnej.” Czy rzeczywiście zanik polaryzacji indukowanej jest natychmiastowy?

7. Czy Doktorantka widzi sens zastosowania techniki termicznie-modulowanego DSC do badanych przez siebie układów i jakie ewentualne korzyści mogłyby płynąć z jej zastosowania w aspekcie analizy dynamiki przejść szklistych.

8. Na stronie 55 Autorka pisze, że „... stosując pokrycia hydrofilowe można niejako „wymusić” szybszą dynamikę związaną z ruchami segmentalnymi polimeru niż w przypadku pokryć hydrofobowych.” Jaka może być przyczyna tego typu zachowania i czy stwierdzenie to dotyczy wszystkich polimerów?

Komentarze i uwagi:

1. Doktorantka generalnie używa bardzo poprawnej polszczyzny, tym nie mniej znalazłem kilka niezbyt fortunnych zwrotów np.:

- niepoprawnie stosowana jest nazwa fenylo-metylo-polisiloksan
- dyskusyjne jest użycie sformułowania „temperatura równowagowania”
- w podpisie rysunku 8.5 zamiast „Pomiar prowadzono podczas ogrzewania z temperatury ...” powinno być „... od temperatury ...”
- na stronie 53 czytamy o „frustracji” PMPS, chyba lepszym określeniem byłoby słowo „naprężenia” lub „stres”.

2. W kilku miejscach wkradły się w tekście nieścisłości, np.:

- na stronie 22 Doktorantka pisze „... średnica nanoporów (...), może być kontrolowana z dość dużą precyzją, mianowicie od kilku do kilkuset nanometrów, przy długości porów wynoszącej od kilkudziesięciu nanometrów do kilkuset mikrometrów.” Chodzi chyba o kontrolowanie średnicy nanoporów w zakresie od kilku do kilkuset nanometrów, lecz precyzja zapewne jest tutaj na poziomie poniżej 1 nanometra.
- na stronie 33 czytamy, że tzw. punkt środkowy odpowiadający temperaturze zeszklenia na termogramie DSC leży „... na dwusiecznej kąta ostrego jaki tworzą ekstrapolowane linie bazowe.” Nie za bardzo rozumiem, o jaki kąt chodzi.
- na stronie 43 czytamy, że APTMOS posiada „bardziej hydrofobowe” właściwości, podczas gdy powinno być „bardziej hydrofilowe”.

3. Na stronie 13 Doktorantka pisze, że przyczyną zainteresowania materiałami w skali nano jest „zawrotne tempo zmian oraz postępująca miniaturyzacja wszelkiego rodzaju sprzętu elektronicznego, medycznego itp.” Nie jest to do końca prawda, gdyż chęć poznania szeroko rozumianych nanomateriałów wiąże się przede wszystkim z ich unikatowymi właściwościami (odmiennymi od właściwości ich makroskopowych odpowiedników), które mogą być użyteczne w wielu dziedzinach życia.

4. Pewne twierdzenia warto byłoby poprzeć odpowiednimi odnośnikami literaturowymi np.:

- „W tym miejscu należy zaznaczyć, iż zjawisko podwójnego zeszklenia jest bardzo często obserwowane dla substancji umieszczonych w natywnych matrycach AAO”
- „Nieobecność relaksacji drugorzędowej (β -relaksacji) w przypadku nanoukładów jest dość często obserwowanym zjawiskiem.”

Znacznie ułatwiłoby to weryfikację tych twierdzeń osobie, która nie jest specjalistą w danej dziedzinie.

5. Szkoda, że analizy pochodnych termogramów DSC nie zastosowano do wszystkich uzyskanych rezultatów. Pozwoliłoby to zapewne na głębszą analizę wyników kalorymetrycznych i lepsze porównanie wyników uzyskanych dla różnych próbek.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca p. mgr inż. Roksany Winkler ma bezdyskusyjnie dużą wartość poznawczą i wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny. Zawarte w recenzji drobne uwagi krytyczne w żaden sposób nie podważają głównych osiągnięć przedstawionych w rozprawie i nie mogą znacząco wpływać na jej ocenę, a postawione pytania wynikają tylko, i wyłącznie, z ciekawości naukowej recenzenta. Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Roksany Winkler **spełnia z naddatkiem wymogi stawiane rozprawom doktorskim**, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669). **Wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Biorąc również bogaty dorobek naukowy Doktorantki, a przede wszystkim ponadprzeciętną jakość prac jej autorstwa oraz stwierdzając, że spełnia ona wymogi Zarządzenie nr 188 Rektora Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 28 października 2021 r. w sprawie określenia warunków uznania rozprawy doktorskiej za wyróżniającą, wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

