



dr hab. Ewa Juszyńska-Gałązka, prof. IFJ PAN  
Instytut Fizyki Jądrowej PAN  
ul. E. Radzikowskiego 152  
31-342, Kraków

Kraków, 29.08.2022

### Ocena pracy doktorskiej mgr Katarzyny Chat

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Chat pt. **Badanie dynamiki przejścia szklistego nanoukładów**, pod kierunkiem dr hab. inż. Karolina Adrjanowicz (Prof. UŚ) poświęcona jest badaniom materii miękkiej zarówno w formie litej, w różnych ograniczeniach przestrzennych w postaci cienkich warstw, nanoporów modyfikowanych techniką osadzania warstw oraz poddanych stylizacji jak i natywnych. Głównym celem pracy było poszukiwanie charakterystycznych parametrów i sposobu ich wpływu na proces witrifikacji w ograniczonej geometrii.

Przedstawiona do oceny niniejsza praca to pięć publikacji (wraz z oświadczeniami współautorów), będących cyklem prac poświęconych badaniom szkłotwórczych materiałów w różnych ograniczeniach przestrzennych, jak i warunkach termodynamicznych, w tym pod wpływem zmian ciśnienia. W dorobku publikacyjnym mgr Chat posiada dodatkowo 9 publikacji. Wszystkie publikacje są wysoko punktowane i opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Doktorantka uczestniczyła w czterech konferencjach naukowych, na których prezentowała wyniki swoich badań.

Praca składa się z ośmiu głównych rozdziałów (przewodnika z sześcioma rozdziałami, podsumowania, bogatej bibliografii) zawiera spis skrótów używanych wielkości fizycznych, rysunków i tabel.

Charakterystyka fizykochemiczna substancji materii miękkiej zarówno w postaci litej jak i w ograniczeniach nanoprzestrzennych jest niezmiernie istotna zarówno pod względem poznawczym jaki i, przede wszystkim, aplikacyjnym. Ponadto, stan szklisty to wciąż nie do końca scharakteryzowany termodynamiczny stan układu/układów. Poszukiwanie nowych materiałów szkłotwórczych ma ogromne znaczenie aplikacyjne (np. w badaniach farmaceutyków, szczególnie ich zmian



konformacyjnych tworzących je molekuł czy samej przyswajalności przez organizmy żywe).

Niniejsza praca zawiera opis zjawisk fizykochemicznych dla wybranych związków należących do materii miękkiej, tj. glikolu polipropylenowego (DPG), (S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-onu (S-Metoksy-PC), ftalanu dimetylu, fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS) o dwóch wskaźnikach polidispersyjności: 1,4 i 1,28 oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA) o dwóch stereoregularnościach (izotaktycznej i syndiotaktycznej).

W ostatnim czasie powstało wiele prac interdyscyplinarnych charakteryzujących substancje w różnych nanoograniczeniach przestrzennych (zarówno „twardych”, jak i „miękkich”) zapewniających fenomenologiczny opis obserwowanych zjawisk fizycznych. Dyplomantka postawiła sobie za cel zrozumienie w jaki sposób poszczególne charakterystyczne parametry wpływają na dynamikę molekuł podczas witrifikacji / mięknięcia szkła oraz przeprowadziła analizę związku pomiędzy wpływem ciśnienia na substancje zarówno w postaci litej, jak i w ograniczonej geometrii o różnych parametrach (np. modyfikacja ścian nanoporów).

Mgr Chat w prowadzonych badaniach eksperymentalnych podstawowych wielkości fizycznych, zastosowała wspólnie uzupełniające się metody badawcze. Metoda analizy termicznej, czyli różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), pozwoliła na ustalenie szczegółów w zakresie polimorfizmu badanych substancji, a w szczególności umożliwiła określenie dynamicznych zmian własności termicznych próbek. Do badań dynamiki procesów relaksacyjnych posłużyła szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS), pozwalająca na wyznaczenie parametrów czasowych charakteryzujących owe procesy związane z ruchem całych molekuł bądź ich fragmentów. Zmiany wartości wspomnianych parametrów świadczą o charakterze oddziaływań międzymolekularnych w funkcji temperatury, ciśnienia i częstości pola mierzącego. Ponadto, wykonane zostały pomiary kątów zwilżania powierzchni względem cieczy, jak i obserwacje obrazu powierzchni warstwy przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM).



Cele badawcze pracy zostały określone i zrealizowane w czterech aspektach. W pierwszej kolejności przeprowadzone zostało testowanie idei skalowania gęstościowego dla substancji ograniczonej przestrzennie w dwóch wymiarach, która, w ogólności, w makroskali nie podlega temu prawu oraz zbadanie wpływu fluktuacji gęstości/ciśnienia na dynamikę przejścia szklanego. Następnie sprawdzono i określono wpływ modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę przejścia szklanego prostych cieczy szkłotwórczych infiltrowanych do matryc nanoporowatych AAO. Kolejno, wykonano analizę zjawisk nierównowagowych w nanoporowatym ograniczeniu, gdzie określono rolę masy cząsteczkowej (długości łańcucha polimerowego) na kinetykę równowagowania oraz związek z charakterystycznym lepkiem przepływem w cylindrycznych porach. Czwartym głównym celem pracy było zbadanie wpływu stereoregularności na dynamikę przejścia szklanego w warunkach podwyższonego ciśnienia i ograniczonej geometrii oraz określenie roli fluktuacji gęstościowych i oddziaływań z podłożem nośnym, w kontekście ruchliwości segmentalnej cienkowarstwowych polimerów.

W pięciu przedstawionych do oceny pracach mgr Chat przedstawiła wyniki badań, w których zrealizowała ww. zadania. W szczególności: została określona rola fluktuacji gęstościowych molekuł glikolu dipropylenowego (DPG) wywołanych nanoograniczeniem przestrzennym, w kontekście możliwości stosowania idei skalowania gęstościowego dla nanoporowatych układów przy założeniu, że materiał ten w makroskali nie podlega temu prawu. Potwierdzono, odmienne zachowanie procesów relaksacyjnych dla próbki litej i umieszczonej w matrycy porowatej, gdzie temperaturowa zależność czasów relaksacji strukturalnej DPG uwięzionego w nanoporach odbiega od zachowania materiału litego. Ponadto, czasy relaksacji zarejestrowane poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej mogą być opisane w funkcji  $TV^\gamma$ . Natomiast, na podstawie wyników badań procesów relaksacyjnych uzyskanych pod wpływem zmian ciśnienia, w wyniku skalowania gęstościowego nie otrzymuje się charakterystycznego przegięcia w przypadku badanego DPG, gdzie fluktuacje gęstościowe wywoływane umieszczeniem cieczy w matrycach AAO są zbyt małe. Bardzo istotnym rezultatem jest uzyskany wynik tej samej wartości wykładnika skalującego  $\gamma$  próbek w warunkach ograniczeń przestrzennych oraz pod wpływem podwyższonego ciśnienia.



Doktorantka zaproponowała zarówno ideę sposobu chemicznej modyfikacji wewnętrznych powierzchni ścian porów (poprzez silanizację, czy technikę osadzania warstw atomowych ALD), wyjaśnienie jej wpływu na dynamikę molekuł w pobliżu przejścia szklistego (dla (S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on (S-Metoksy-PC) i ftalanu dimetylu) oraz dystrybucję czasów relaksacji strukturalnej substancji szkłotwórczych umieszczonych w nanoporowatym ograniczeniu przestrzennym. Potwierdzono wpływ modyfikacji ścian matryc porowatych na właściwości hydrofilowe/hydrofobowe ich wewnętrznych powierzchni. Dla S-Metoksy-PC modyfikacja ścian nanoporów (nanoprzestrzeni) wpływała na średni czas relaksacji strukturalnej i temperatury przejścia szklistego. Porównując procesy relaksacyjne próbki (S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on (S-Metoksy-PC) w nanoprzestrzeniach niemodyfikowanych i modyfikowanych, skala czasowa ruchliwości molekularnej wydłużyła się, a temperatura witrifikacji warstwy przyściankowej obniża się wraz ze wzrostem hydrofobowego charakteru matrycy nanoporowatej. W przypadku ftalanu dimetylu tego odmiennego wpływu nie obserwowano.

Ponadto, wykonana została charakterystyka nierównowagowej dynamiki przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS) w dwóch formach umieszczonych w cylindrycznych nanoporach. Określono wpływ temperatury i średnicy porów na czas niezbędny do uzyskania przez układ stanu równowagi. Wykazano, i jednocześnie potwierdzono również, że długość łańcucha polimerowego (masa cząsteczkowa) ma duży wpływ na kinetykę równowagowania w nanoporowatym ograniczeniu oraz korelację pomiędzy stałą czasową procesu równowagowania, a czasem lepkiego przepływu w cylindrycznych nanoporach. Szybsza ruchliwość segmentalna PMPS i brak czasu na uporządkowanie molekuł będących w nanoporach, widoczne jako odchylenie temperaturowej zależności czasu relaksacji procesu  $\alpha$  od zachowania polimeru litego jest silnie nierównowagowa. W niższych temperaturach dla małych średnic nanoporów, czas potrzebny na uzyskanie równowagi jest znacznie dłuższy niż dla większych średnic nanoporów. Badania wykazały, że w ograniczonej geometrii krótsze łańcuchy polimerowe łatwiej się porządkują, przyczyniając się do ich gęstszego upakowania i w konsekwencji do wolniejszej ruchliwości segmentalnej, na skutek działania warunków sterycznych



części łańcuchów. Ponadto, określono charakter wpływu stereoregularności szklotwórczych polimerów poli(metakrylanu metylu) PMMA tj. izotaktycznego (i-PMMA) i syndiotaktycznego (s-PMMA), w postaci próbek cienkowarstwowych, na „dynamikę przejścia szklistego” w warunkach normalnego i podwyższonego ciśnienia. Potwierdzono różne temperatury wityfikacji zależne od budowy łańcuchów polimerowych. Równocześnie wykazano, że dynamika segmentalna izotaktycznego PMMA jest bardziej wrażliwa na zmiany ciśnienia/gęstości w porównaniu do syndiotaktycznego polimeru w zakresie wysokich częstotliwości. Ponadto badania dielektryczne wykazały, że temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej cienkich warstw syndiotaktycznego PMMA przypomina zachowanie próbki makroskopowej. Natomiast, dla izotaktycznego PMMA, w postaci cienkiej warstwy, zaobserwowano odejście od zachowania charakterystycznego dla materiału litego. Zmniejszanie grubości warstwy próbki powoduje skrócenie skali czasowej relaksacji obserwowanego procesu  $\alpha$ . Wyniki badań i ich interpretacja pozwoliły Doktorantce udowodnić, że fluktuacje gęstościowe wywoływane nanoograniczeniem przestrzennym, a także siła oddziaływań z podłożem i obecność swobodnej powierzchni, są czynnikami mającymi wpływ na dynamikę segmentalną cienkich polimerowych warstw. Na podstawie przeprowadzonych badań i interpretacji wyników istotnie Doktorantka wykazała czułość na charakter przejścia szklistego wywołane zmianami ciśnienia/gęstości oraz możliwość przewidywania charakteru zmian wywołanych efektami nanoograniczenia przestrzennego.

Przedstawione do oceny prace wraz z przewodnikiem są przygotowane na bardzo wysokim poziomie zarówno merytorycznym jak i graficznym. Dobór odpowiednich materiałów do badań w celu realizacji tematu pracy jest odpowiedni. Jednakże, z dwóch powodów błędnie zostało użyte określenie „badanie dynamiki przejścia szklistego nanoukładów”. „Badanie dynamiki przejścia szklistego” to swoisty żargon. Można było użyć określenia „badanie dynamiki molekuł w okolicy przejścia szklistego”. Przemiana szklista (wityfikacja), jak i mięknięcie szkła, jest przemianą kinetyczną, zatem bada się kinetykę procesu zeszklenia (podobnie do badań kinetyki procesu krystalizacji). Również druga część sformułowana dotycząca „przejścia szklistego nanoukładów” jest zastanawiająca, gdyż molekuły materii miękkiej (polimerów czy znacznie mniejszych od nich molekuł) są tutaj traktowane jako



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

---

nanomateriały. Czy Doktorantka pisząc „nanoukłady” miała na myśli nanoograniczenie przestrzenne (którego dynamiki nie bada się)? Ponadto, czy można wprost porównywać parametry własności fizykochemicznych uzyskane z metody zarówno dynamicznego pomiaru przepływu ciepła jakim jest DSC, jak i statycznej (punktowy pomiar w zadanej temperaturze/ciśnieniu) szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej? Jakie inne metody badawcze mogłyby pomóc w ustaleniu dokładniejszej charakterystyki przejścia szklistego, jak i ustaleniu dynamiki molekularnej w układach typu „*core-shell*”? Badania wykonane przez Doktorantkę prowadzone były z wykorzystaniem ograniczonej ilości technik badawczych, głównie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Jest to wartościowa acz rutynowa metoda, która mogła by być wzbogacona o badania spektroskopowe (na przykład NMR czy FTIR). W związku z czym uważam, że w temacie badań dynamiki molekuł/łańcuchów, czy ich fragmentów, substancji szkłotwórczych w różnych ograniczeniach nanoprzestrzennych jest jeszcze wiele możliwości eksperymentalnych. Omawiana rozprawa jest doskonałym przewodnikiem i stanowi bazę do planowania kolejnych etapów badań nad materiałami szkłotwórczymi.

Zawartość merytoryczna dysertacji i jej walory poznawcze w zakresie szkłotwórczych substancji w postaci litej, cienkich warstw jak i w matrycach nanoporowatych, stanowią kompendium wiedzy na temat wpływu charakterystycznych parametrów na dynamikę badanych układów. Przedstawiona do recenzji rozprawa oparta jest na bogatym i obszernym materiale doświadczalnym, zawiera analizę wyników z wykorzystaniem najnowszej literatury i w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim. Z pełnym przekonaniem wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Katarzyny Chat do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ewa Juszyńska-Gałązka