



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź, 10.09.2022

dr hab. inż. Lidia Okrasa

e-mail: lidia.okrasa@p.lodz.pl

tel. +48 42 6313286

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Chat

zatytułowanej:

„Badanie dynamiki przejścia szklanego nanoukładów”

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Chat została zrealizowana w Instytucie Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem dr hab. inż. Karoliny Adrjanowicz, specjalisty w dziedzinie badań układów w ograniczonej geometrii. Temat pracy wpisuje się w główny nurt prac zespołu badawczego prof. dr hab. Mariana Palucha i dotyczy opisu dynamiki przejścia szklanego nanoukładów. Tytuł rozprawy w pełni odpowiada przedstawionej treści. Wytwarzanie, dla potencjalnych zastosowań, nanomateriałów o lepszych i bardziej pożądanym właściwościach wymaga lepszego poznania badanych substancji także w ograniczonej geometrii. Ponieważ w trakcie przejścia szklanego zmieniają się wszystkie właściwości użytkowe materiału szczególnie istotne jest poznanie dynamiki tego procesu.

Przedstawiona do oceny rozprawa ma formę zbioru pięciu spójnych tematycznie, wieloautorskich prac, opublikowanych w latach 2019-2021 w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu światowym. Zebrane są one w rozdziale 7 dysertacji. Taką prezentację pracy doktorskiej dopuszcza Ustawa z dnia 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, gdzie czytamy, że „(...) *Rozprawa doktorska może mieć formę (...) spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych (...)*”. Manuskrypty te były opublikowane w międzynarodowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania IF z listy JCR (IF = 3,049 ÷ 5,984). Są one też wysoko punktowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (dwie publikacje mają po 100 punktów a trzy publikacje po 140 punktów

adres do korespondencji:

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27

tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18,

www.kfm.p.lodz.pl, www.p.lodz.pl



wg. listy MEiN). We wszystkich tych publikacjach doktorantka jest pierwszym autorem, co wskazuje na jej duże zaangażowanie w prowadzenie badań, analizę i interpretację uzyskanych wyników oraz ich opis. Znaczący udział doktorantki potwierdzają także zebrane deklaracje współautorów tych publikacji. Chciałabym również wspomnieć, że oprócz pięciu prac zawartych w tej rozprawie mgr Katarzyna Chat jest współautorem 9 innych publikacji, a kolejna, zgodnie z bazą Scopus, jest w druku. Świadczy to niezbiecie o ponadprzeciętnym zaangażowaniu doktorantki w prace badawcze.

Dysertacja mgr Katarzyny Chat ma 231 stron, z czego tylko niespełna 100 stron zawiera zbiór publikacji oraz oświadczenia współautorów. Pozostałą część pracy stanowi obszerny opis zawierający tak wstęp teoretyczny, jak i opis wyników z ich dyskusją. Opis jest tak obszerny, że moim zdaniem mógłby spokojnie sam w sobie stanowić dysertację w tradycyjnej formie, bez odnoszenia się w ogóle do zamieszczonych publikacji. Praca rozpoczyna się spisem treści oraz wykazem skrótów, co jest niezmiernie pomocne w dalszym czytaniu tekstu. Następnie umieszczone są streszczenia w języku polskim i angielskim oraz wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską, a także innych aktywności naukowych doktorantki. Cztery pierwsze rozdziały przedstawiają cel pracy oraz stan wiedzy niezbędny do zrozumienia badanego tematu. Obejmują one opis materiałów amorficznych wraz z fenologią przejścia szklistego, a także opis nanoograniczeń przestrzennych oraz ich wpływ a dynamikę przejścia szklistego. Chociaż ta część ma niespełna 20 stron przedstawia najważniejsze aspekty potrzebne do zrozumienia zjawisk opisanych w części eksperymentalnej. Rozdział 4 opisuje materiały użyte w pracy a rozdział 5 przybliży zastosowane techniki eksperymentalne. W rozdziale 6 doktorantka przedstawiła dokładnie wyniki i ich dyskusję, opisując je w czterech podrozdziałach poświęconych poszczególnym publikacjom. Publikacje A2 i A3 są opisane wspólnie w jednym podrozdziale. Rozdział 7, jak już wspomniałam wcześniej, zawiera zbiór pięciu publikacji, wraz z oświadczeniami doktorantki o wkładzie, jaki włożyła w poszczególne prace oraz oświadczenia innych współautorów. Dysertację zamykają kolejno: podsumowanie, spis rysunków i tabel, oraz bibliografia zawierająca 133 pozycje.

Ze względu na formę pracy przyjętą przez mgr Katarzynę Chat, rola recenzenta jako ewaluatora jest ułatwiona, gdyż publikacje te zostały już wcześniej ocenione przez niezależnych recenzentów pod względem oryginalności i poprawności. Moim zdaniem wszystkie artykuły są bardzo dobrze przygotowane, opracowane z systematyczną i dogłębną analizą oraz opisem wyników. Zawierają oryginalne, obszerne oraz bardzo użyteczne wyniki, porządkujące niejednokrotnie aktualny stan wiedzy.



adres do korespondencji:

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27

tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18,

www.kfm.p.lodz.pl, www.p.lodz.pl

Pierwszy z artykułów **A1** (RSC Adv., 2019, **9**, 20954-20962) poświęcony jest koncepcji skalowania gęstościowego. Liczne dotychczasowe publikacje wykazały, że skalowanie gęstościowe można zastosować dla wielu cieczy molekularnych, ale nie dla wszystkich. Do cieczy niepodlegających skalowaniu gęstościowemu należy, ze względu na tendencję do tworzenia wiązań wodorowych, między innymi glikol dipropylenowy (DPG), którego użyto w tej pracy jako cieczy wzorcowej. Aby usystematyzować dotychczasowe doniesienia literaturowe a jednocześnie wykluczyć wpływ procedury pomiarowej na otrzymane wyniki pierwsza część publikacji zawiera wyniki powtórzonych wysokociśnieniowych pomiarów dielektrycznych w warunkach izobarycznych (ciśnienia z zakresu 0,1 ÷ 450 MPa) dla litego materiału. Jednak główny trzon pracy stanowiły badania DPG, oraz dla porównania fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS), umieszczonych w nanoporowatych matrycach wykonanych z anodowanego tlenku glinu (AAO). Wykazano, że w wysokich temperaturach czasy relaksacji segmentalnej w ograniczonej przestrzeni są zbliżone do tych obserwowanych w litym materiale, jednak obniżanie temperatur prowadzi do skrócenia skali czasowej związanego z zeszkleniem warstwy przyściankowej. Ponadto wyniki pokazały, że choć DPG nie podlega prawu skalowania gęstości w makroskali to dla układów w ograniczonej porowatej matrycy idea ta wydaje się możliwa do zastosowania. Szczegółowa analiza opisana w tej publikacji wykazała jednak, że zachowania w makro- i nanoskali podlegają tym samym regułom a odstępstwo od tej reguły w nanoskali wynika z faktu, że zmiany gęstości indukowane przez ograniczenie przestrzenne w przypadku DPG są zbyt małe aby naruszyć prawo skalowania gęstości.

Druga publikacja, oznaczona jako **A2** (*J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 13365–13376) poświęcona jest badaniu wpływu modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę przejścia szklistego umieszczonej w nich cieczy. Użyto do badań układu prostej cieczy S-Metoksy-PC w nanoporowatych matrycach AAO: natywnych oraz modyfikowanych dwoma tlenkami: hafnu (HfO_2) oraz glinu (Al_2O_3), a także w matrycach silanowanych. Ponieważ zastosowane do modyfikacji materiały różnią się hydrofilowością (Al_2O_3 jest hydrofilowy a użycie HfO_2 oraz silanizacja zwiększają hydrofobowość ścianek porów) można było zbadać, jak silny wpływ na dystrybucję czasów relaksacji ma modyfikacja oddziaływań z powierzchnią ograniczającą. Wpływowi modyfikacji ścianek porów na dynamikę relaksacji molekularnych jest poświęcona także publikacja oznaczona przez doktorantkę jako **A3** (*J. Mol. Liq.*, 2020, **311**, 113296). Także tutaj użyto takich samych matryc, jednak jako cieczy badanej w ograniczonej przestrzeni użyto ftalanu dimetylu, który wykazuje tendencję do krystalizacji co pozwoliło dodatkowo na zbadanie wpływu modyfikacji powierzchni porów

adres do korespondencji:

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27

tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18,

www.kfm.p.lodz.pl, www.p.lodz.pl



na krystalizację. Drugą różnicą jaką wykazują ciecze, opisane w obu publikacjach, jest wrażliwość badanego materiału na fluktuacje gęstościowe, co w znacznym stopniu może wpływać na zachowanie materiału w nanoskali. Udowodniono, że w przypadku obu cieczy modyfikacja wewnętrznych ścian porów wpływa na ich oddziaływania z powierzchnią ograniczającą, ale tylko dla substancji mniej wrażliwych na fluktuacje gęstości (S-Metoksy-PC) zmiany te są w stanie w znaczący sposób wpływać na dynamikę przejścia szklistego. W obu przypadkach można było jednak zaobserwować poszerzenie kształtu procesu relaksacji segmentalnej, co wskazuje na niejednorodność badanego układu, jednak wzrost hydrofobowego charakteru wewnętrznych ścian porów zwiększa tę niejednorodność. Aby uzupełnić zebrane dane dielektryczne, przeprowadzono również pomiary za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Dla obu badanych cieczy w nanoporowatym ograniczeniu termogramy wykazały obecność dwóch procesów zeszklenia: wyższej temperaturze procesu związanego z wityfikacją molekuł warstwy przyściankowej a w niższych temperaturach związanego ze zeszkleniem frakcji rdzeniowej. Wykazano, że zmniejszenie średnicy porów powoduje wzrost temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej oraz spadek temperatury zeszklenia warstwy rdzeniowej. Zwiększenie hydrofobowości powierzchni wewnętrznych ścian obniża temperaturę zeszklenia (T_g) przyściankowej warstwy dla S-Metoksy-PC a dla ftalanu dimetylu T_g pozostaje niezmiennie.

Kolejne dwie publikacje poświęcone są układom polimerowym. Publikacja **A4** (*J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 22321-22330) poświęcona jest określeniu roli długości łańcucha fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w cylindrycznych porach na kinetykę równowagowania przejścia szklistego. Dla polimerów obserwowane w nanoskali zmiany dynamiki przejścia szklistego są silnie nierównowagowe, czego przejawem jest wpływ historii termicznej na temperaturową zależność czasu relaksacji. Zauważono, że w trakcie procesu równowagowania materiału umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO początkowo szybsza α -relaksacja spowalnia wraz z upływem czasu i możliwe jest odzyskanie skali czasowej relaksacji charakterystycznej dla próbki makroskopowej. Czas tego procesu silnie zależy od temperatury równowagowania, wielkości porów, ale też od ciężaru cząsteczkowego badanego materiału. Dłuższe łańcuchy potrzebują więcej czasu na przegrupowanie i gęstsze upakowanie w ograniczonej geometrii przy zachowaniu podobnej wrażliwości na fluktuacje gęstościowe. Ponadto wykazano związek pomiędzy kinetyką równowagowania a charakterystycznym czasem lepkiego przepływu w cylindrycznych porach. W przypadku polimeru o krótszych łańcuchach korelacja pomiędzy stałymi czasowymi obu procesów jest mniejsza.

adres do korespondencji:

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



Publikacja **A5** (*Macromolecules*, 2021, **54**, 8526–8537) opisuje wpływ stereoregularności na dynamikę przejścia szklistego w warunkach podwyższonego ciśnienia oraz ograniczonej geometrii. W tym celu porównano właściwości cienkich warstw dwóch poli(metakrylanów metylu) – syndio- i izotaktycznego – osadzanych metodą powlekania obrotowego na podłożach krzemowych. Taktyczność wpływa silnie już na samo położenie relaksacji segmentalnej (polimer izotaktyczny ma temperaturę zeszklenia niższą o prawie 70 stopni w porównaniu do syndiotaktycznego odpowiednika), ale wpływa także na wrażliwość dynamiki przejścia szklistego na zmiany ciśnienia układu (izotaktyczny polimer jest bardziej podatny na kompresję). Różnice są widoczne także dla materiałów w ograniczonej przestrzeni. W przypadku cienkowarstwowych próbek zaobserwowano, że nanoograniczenie wywołuje zmiany w dynamice segmentalnej jedynie w przypadku izotaktycznego stereoizomeru (skala czasowa α -relaksacji skraca się wraz ze zmniejszeniem grubości cienkich warstw), co najprawdopodobniej jest związane z większą jego wrażliwością na fluktuacje gęstościowe oraz słabszymi oddziaływaniami z podłożem krzemowym. Na podstawie analiz obrazów z mikroskopu sił atomowych (AFM) oszacowano pokrycie powierzchni zaadsorbowanym polimerem, które dla polimeru syndiotaktycznego wynosi blisko dwukrotnie więcej niż w przypadku polimeru izotaktycznego. Ponieważ silne oddziaływania z podłożem spowalniają dynamikę segmentalną polimerowych warstw a obecność swobodnej powierzchni odpowiada za zwiększenie ruchliwości w jej pobliżu, więc w przypadku cienkowarstwowych próbek syndiotaktycznych polimerów efekty te się wzajemnie znoszą.

Recenzowana praca niewątpliwie zawiera wiele elementów nowości naukowej i jest bardzo wartościowym opracowaniem, nie jest jednak pozbawiona pewnych drobnych uchybień i nieścisłości, które wymagałyby skorygowania lub uzupełnienia.

- W tzw. wykazie skrótów pojawiły się pozycje, które z pewnością „skrótaami” nie są. Al_2O_3 i HfO_2 są po prostu **wzorami** sumarycznymi związków chemicznych, natomiast oznaczenia β_{KWW} , γ , τ_{ANN} , τ_{flow} i τ_α są **symbolami** wielkości fizycznych.

- Rysunek 2,2 przedstawiający zmiany objętości i entalpii w trakcie ochładzania cieczy uwzględnia jedynie wyidealizowane przypadki, w których ciecz bądź krystalizuje, bądź ulega procesowi zeszklenia. Szkoda, że doktorantka nie uwzględniła tutaj przypadku materiału częściowo krystalicznego, który w trakcie chłodzenia wykazuje zarówno krystalizację, jak i zeszklenie. Wiele polimerów wykazuje właśnie takie zachowanie.

- W części poświęconej kinetyce równowagowania (rozdział 6.3., praca A4) doktorantka napisała, że „za stan równowagi uważa się sytuację, kiedy stała czasowa relaksacji

adres do korespondencji:

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27

tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18,

www.kfm.p.lodz.pl, www.p.lodz.pl



segmentalnej nanoporowatego układu staje się porównywalna z tą obserwowaną dla litego polimeru”. Rozumiem ideę, jaka przyświecała tak przeprowadzonym pomiarom, ale nazwanie tego momentu „stanem równowagi” jest dość silnym przybliżeniem, o czym powinno być tutaj jasno napisane. Materiały lite generalnie nie są w stanie równowagi, a dynamika przejścia szklistego w polimerach bardzo silnie zależy od historii termicznej próbki, choć faktycznie może nie aż tak silnie jak w przypadku układów w ograniczonej geometrii. W części teoretycznej jest to zresztą przez doktorantkę uwzględnione. Na stronie 30 napisała ona bowiem, że „szkło jest układem termodynamicznie niestabilnym”. Dopiero po bardzo długim czasie w wyniku starzenia fizycznego dąży ono powoli do stanu tzw. szkła idealnego, które uznaje się za stan termodynamicznie stabilny. Brakuje mi tutaj uzupełniających badań DSC, które pokazałyby efekt energetyczny procesów równowagowania, oraz jak się one mają do zjawiska starzenia fizycznego opisanego w rozdziale 2.3.

- Liczne zastosowanie tzw. twardych spacji, moim zdaniem, nie ma żadnego uzasadnienia, a w niektórych miejscach utrudnia wręcz czytanie. Znalazłam też nieliczne błędy edytorskie

Pragnę podkreślić, że zawarte w recenzji drobne uwagi krytyczne w żaden sposób nie podważają głównych dokonań przedstawionych w rozprawie i nie mogą mieć istotnego wpływu na jej ocenę. Podsumowując, pracę tę oceniam pozytywnie i stwierdzam, że przedłożona rozprawa Katarzyny Chat spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2003 nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego moim zdaniem Katarzyna Chat może zostać dopuszczona do dalszych procedur niezbędnych do uzyskania stopnia doktora. Ponadto mając na uwadze bardzo wysoki poziom merytoryczny samej rozprawy doktorskiej, jak i wręcz wybitny dorobek naukowy doktorantki, proszę o wyróżnienie recenzowanej pracy.

Eidia Olwa

