



Instytut Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. inż. Andrzej Miniewicz
Tel: +48(71) 320-35-00,
andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr Patryka Łukasza Frynia

pt. **Wybrane właściwości materiałów hybrydowych na bazie polimerów biodegradowalnych, ciekłego kryształu i nanorurek węglowych**

Rozprawa doktorska Pana mgr Patryka Frynia zatytułowana „Wybrane właściwości materiałów hybrydowych na bazie polimerów biodegradowalnych, ciekłego kryształu i nanorurek węglowych” na kierunku Fizyka, wykonana została na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie i opublikowana w pierwszej połowie 2022 roku w Krakowie. Promotorami rozprawy były: Pani Profesor dr hab. Monika Marzec oraz Pani Profesor dr hab. Agnieszka Iwan. Pani Profesor Monika Marzec jest specjalistą z zakresu fizyki ciekłych kryształów a Pani Profesor Agnieszka Iwan specjalistą w zakresie fizykochemii materiałów optoelektronicznych (obecnie pracuje w Wojskowym Instytucie Techniki Inżynieryjnej we Wrocławiu). Obie Panie promotor mają ogromne osiągnięcia naukowe na polu badań nowych materiałów przydatnych w nowoczesnych zastosowaniach elektronicznych, optoelektronicznych i fotonicznych. Tematyka tego doktoratu mieści się w najnowszych nurtach badań materiałowych mających na celu wytworzenie nowoczesnych urządzeń wyświetlających, modulujących światło, pozyskujących energię światła czy ją magazynujących. Ponadto o nowoczesności tej tematyki świadczy aspekt ekologiczny badań a więc wybór matryc wykonanych z elastycznych i biodegradowalnych polimerów.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Patryka Frynia dotyczy problemu wytworzenia materiału hybrydowego służącego jako elastyczna elektroda łatwo poddająca się recyklingowi i biodegradowalna.

Jest to duży problem jeśli weźmie się pod uwagę, że elektroda ma być wykonana bez udziału metalu i oparta wyłącznie o materiały organiczne i węglowe. Pan mgr Fryń wybrał do swoich badań sprawdzone biodegradowalne polimery, takie jak: poliaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL) oraz kopolimer poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4 butylenu) (PBAT). Polimery te wykorzystywane są w medycynie, przemyśle spożywczym, przemyśle biodegradowalnych opakowań a także w mikroelektronice plastycznej. Dla poprawy właściwości mechanicznych w szczególności właściwości elastycznych Autor rozprawy zastosował jeden z najlepiej poznanych związków ciekłokrystalicznych 4-cyjano-4'-pentylobifenyl (5CB) będący nematykiem w przedziale 22.4°C do 34.5°C. Ten wybór trochę mnie zdziwił, bo dwie przemiany fazowe Cr-N i N-I występują w tym związku w zakresie temperatur pracy praktycznie wszystkich urządzeń elektronicznych i mogą wywoływać niepożądane efekty w czasie ich pracy w temperaturze bliskiej temperaturze pokojowej. Natomiast wybór jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT) jako domieszki mogącej zmienić izolatory w materiały przewodzące prąd elektryczny wydaje mi się bardzo trafny i szeroko obecnie badany w literaturze światowej. Odpowiednio dobrane proporcje mieszanin tych trzech składników: polimeru, ciekłego kryształu i nanorurek węglowych stanowiły bazę wszystkich badanych w rozprawie materiałów. Badania prowadzono wyłącznie standardowymi metodami fizykochemicznymi, takimi jak: skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), mikroskopia polaryzacyjna (POM), mikroskopia sił atomowych (AFM), profilometria, spektroskopia w zakresie światła UV-Vis, spektroskopia w podczerwieni (FT-IR), termografia, spektroskopia dielektryczna, przewodnictwo elektryczne, badania mechaniczne oraz badania procesów degradacji wytworzonych materiałów hybrydowych (polimerowych kompozytów trójskładnikowych). To bardzo szeroko zakrojony zakres badań jak na jedną osobę i okres 4 lat.

Dorobek publikacyjny Pana mgr Patryka Frynia związany ściśle z tą rozprawą obejmuje w sumie 4 wieloautorskie (od 5 do 9 autorów) publikacje naukowe umieszczone na liście Journal Citation Reports. Pierwszym autorem każdej z tych publikacji jest Pan mgr Fryń. Publikacje ukazały się w czasopiśmie *Materials* w roku 2020 i 2021 oraz w czasopiśmie *Polymers* w 2018 i 2019 roku. Chciałbym jednak zaznaczyć, że aktywność naukowa doktoranta jest znacznie bogatsza, gdyż jest on współautorem aż 10 publikacji naukowych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach branżowych, jak *Journal of Physical Chemistry B* (2020), *Polymer Testing* (2019), *Journal of Molecular Structure* (2019), *Liquid Crystals* (2017, 2019, 2019), *Journal of Molecular Liquids* (2019), *Beilstein Journal of Nanotechnology* (2018), *Phase Transitions* (2014, 2018). Według bazy Scopus, prace wchodzące w skład doktoratu do dnia 3 maja 2022 roku były cytowane **21** razy a wszystkie razem **96**. Indeks Hirsh'a Pana mgr Patryka Frynia wynosi obecnie **6**. W mojej opinii, jest to bardzo dobry dorobek naukowy, jak na doktoranta broniącego doktorat. Dorobek ten dobrze świadczy o talencie i pracowitości doktoranta. Pan mgr Patryk Fryń brał udział w 4 konferencjach naukowych międzynarodowych i w jednej krajowej,

wygaszając zarówno komunikat ustny na konferencji 47th German Liquid Crystal Conference 2021, jak i prezentując 4 plakaty dotyczące swoich badań.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 157 stron, zawiera aż 117 rysunków typu: wykres zależności fizycznej, schemat eksperymentu czy zjawiska, zdjęcia topografii powierzchni, tekstur, mapy właściwości dielektrycznych, itp. W rozprawie znajduje się 10 tabel a spis literatury liczy 127 pozycji. Rozprawa podzielona jest na 15 rozdziałów, obejmujących wprowadzenie, cel i zakres pracy, właściwości materiałów, opis metod badawczych, procedurę wytwarzania warstw oraz analizy materiałów hybrydowych wieloma technikami badawczymi. Pracę kończy podsumowanie oraz spis literatury zawierający bardzo wiele pozycji z ostatnich pięciu lat. Charakter tej rozprawy jest typowo doświadczalny a jej układ skonstruowany w oparciu o wyniki eksperymentów prowadzonych różnymi metodami.

Szata graficzna rozprawy jest przyjemna w odbiorze a język rozprawy jest na ogół poprawny choć zdarzają się błędy gramatyczne i literówki. Kolorowe zdjęcia i wykresy ułatwiają analizę omawianych wyników ale nie wszystkie z nich są klarowne i dobrze opisane, co często utrudnia zrozumienie ilustrowanych zjawisk czy ocenę wielkości parametrów, np. z powodu zbyt małej wielkości czcionki skali jak na rys. 30 i kilku innych, czy opis osi DSC (jednostki umowne) przy prezentacji wykresów kalorymetrycznych.

Opis użytych w badaniach polimerów, nanorurek węglowych i ciekłego kryształu na zaledwie 6 stronach zostawia pewien niedosyt, bo charakterystyka tych materiałów jest fragmentaryczna i brakuje wielu istotnych informacji fizykochemicznych o tych materiałach. Ja nie zdołałem znaleźć w pracy informacji czy te materiały były syntezowane czy kupione. Jeśli kupione, to w jakiej firmie, o jakich masach cząsteczkowych, czystości, polidispersyjności czy innych istotnych informacjach, jakie zwykle wymagane są przy opisie składników kompozytu polimerowego. Na stronie 29 błędnie przetłumaczono angielskie słowo „disproportionation” jako dysproporcja a powinno być dysproporcjonacja. W rozdziale 4 „Opis metod badawczych” opisano, zwięźle 9 standardowych metod pomiarowych związanych z wykorzystywanym firmowym urządzeniem lub aparatem. Zabrakło mi głębszego opisu, kluczowych dla każdej metody, parametrów pracy wykorzystywanych urządzeń. Przy opisie mikroskopii polaryzacyjnej (str. 34) Autor założył, że badane materiały są jednoosiowe optycznie, tzn., że ich anizotropowe właściwości optyczne opisane są przez tylko dwa współczynniki załamania n_o i n_e , ale są również materiały dwuosiowe optycznie i te posiadają trzy główne współczynniki załamania. Na tej samej stronie podany jest wzór opisujący prawo Malusa, ale w pracy nie znalazłem miejsca gdzie ten wzór byłby do czegoś wykorzystany. Autor często robi błąd ortograficzny przy opisie „folii” pisząc wielokrotnie „foli” (przez jedno i). Moim zdaniem zbyt prosto i naiwnie opisany jest mikroskop sił

atomowych. Nie podano jakich sond używano (materiał, rozmiar, częstość rezonansowa sondy), jaka była maksymalna rozdzielczość mikroskopu w osi z, czy używano innych niż standardowych modów pracy, np. modu obrazowania fazowego (jest to mod istotny w przypadku badania kopolimerów i układów wielofazowych), modu obrazowania przewodzenia i innych, które byłyby istotne w trójskładnikowych układach zawierających i różne fazy a także fazę przewodzącą (aglomeraty SWCNT). Przy opisie spektroskopii optycznej, Autor dokonuje zbyt dużych uproszczeń, pisząc np. na stronie 36, że cyt. „Metoda ta pozwala ocenić przydatność nowego materiału lub kompozytu w konkretnych rozwiązaniach, które wymagają braku oddziaływania ze światłem widzialnym...”. Moim zdaniem takich materiałów nie ma, gdyż fala elektromagnetyczna zawsze oddziałuje z materia, choć czasami to oddziaływanie polega tylko na refrakcji a nie na absorpcji. Przy opisie spektroskopii w podczerwieni wkradł się błąd, który fizykowi nie powinien się zdarzyć, mianowicie na str. 37, Autor napisał, że cyt. „Energia ta jest liniowo związana z długością fali relacją: $E = h\lambda$, gdzie h to stała Plancka a λ to długość fali.” To oczywiście słynny wzór na energię fotonu $E = hv$, gdzie v oznacza częstotliwość fali wyrażoną w Hz. W następnym zdaniu Autor przeliczając długość fali 50 μm na liczbę falową podaje błędnie wynik 700 cm^{-1} zamiast 200 cm^{-1} . Przy opisie metody dwusondowej przewodnictwa elektrycznego warstwy Autor posługuje się klasycznym rysunkiem (Rys. 16) pomiaru konduktywności drutu o przekroju A i długości L. Na stronie 43, Autor pisze, że cyt. „Metodą spektroskopii dielektrycznej można pośrednio wyznaczyć ...współczynnik załamania światła,...”, jak to możliwe dla częstości fal z zakresu 10^{14} - 10^{15} Hz? Chciałbym też zapytać Autora, co rozumie pod pojęciem dyspersji i absorpcji dielektrycznej. W wielu miejscach pracy używa On pojęcia dyspersja odnosząc się do względnej przenikalności elektrycznej ośrodka $\epsilon'(\omega)$ a absorpcją nazywa urojoną część względnej przenikalności elektrycznej ośrodka $\epsilon''(\omega)$. Dyspersja to zależność wielkości fizycznej od częstości kołowej lub częstotliwości, niekoniecznie przenikalności elektrycznej, np. mówi się o dyspersji współczynnika załamania światła. Można w pracy używać skrótów, ale trzeba najpierw je wprowadzić i zdefiniować co pod danym skrótem rozumiemy, a tego zabrakło. W podsumowaniu na str. 140 Autor napisał, cyt. „...słabą zależność dyspersji od częstotliwości pola elektrycznego,...” co jest stwierdzeniem niezrozumiałym.

Nie rozumiem też, dlaczego Autor definiując odkształcenie względne ϵ_f wzorem (14) dodaje, że jest to wydłużenie względne przy zerwaniu. Ten wzór dotyczy każdego wydłużenia zarówno w reżimie sprężystym, gdzie obowiązuje prawo Hooke'a, jak i przy odkształceniu plastycznym. Na stronie 46 przy opisie profilometru Dektak XT firmy Bruker Autor pisze o trybie pracy „N-little”, czy to nie pomyłka z nazwą firmy N-Lite?

Tezą pracy doktorskiej, jaką chciał udowodnić doktorant było wykazanie, że cyt. „*Poprzez optymalizację składu i stosunku wagowego kompozytów hybrydowych możliwe jest wytworzenie elastycznych i biodegradowalnych elektrod*”. Tak postawiona teza jest nowatorska i oryginalna, jednakże w mojej opinii jest to teza podobna tym stawianym w pracach z dyscypliny inżynieria materiałowa a nie w dyscyplinie nauki fizyczne. Nie jest to zarzut, bo praca opiera się o badania fizyczne i ich interpretację ale rozprawa fizyczna powinna mieć tezę bliżej związaną z jakimś zjawiskiem bądź teorią fizyczną. Pomimo tej uwagi mogę stwierdzić, że teza rozprawy została udowodniona. Autor rozprawy, przeprowadzając dziesiątki różnych pomiarów, wyselekcjonował jeden z badanych układów: L,D-PLA:5CB:SWCNT, który posiada wymagane cechy, tzn. jest materiałem przewodzącym, biodegradowalnym i elastycznym a przy tym można go otrzymywać w postaci warstw metodą wylewania. Ten wynik, można również uznać jako najważniejsze osiągnięcie rozprawy doktorskiej.

Do innych znaczących osiągnięć ocenianej rozprawy doktorskiej niewątpliwie należą: (i) opracowanie procesu wytwarzania hybrydowych trójskładnikowych warstw polimerowych na bazie polimerów biodegradowalnych z dodatkiem nematycznego ciekłego kryształu i przewodzących nanorurek węglowych; (ii) opracowanie skutecznej metody degradacji polimeru L,D-PLA w środowisku zasadowym; (iii) zaproponowanie zestawu eksperymentów do charakteryzacji istotnych parametrów wytworzonych warstw, w tym przewodnictwa elektrycznego, właściwości mechanicznych, optycznych i elektrycznych a także termicznych.

Zadaniem recenzenta rozprawy doktorskiej jest krytyczna lektura treści rozprawy wymagana nie tylko do oceny samego dzieła, ale również pomocna w wyrobieniu sobie opinii o poziomie naukowym doktoranta - Autora dzieła naukowego - promującego Go do dalszej kariery zawodowej, w tym naukowej. Czytając rozprawę zwracałem uwagę na uchybienia merytoryczne i techniczne. Poniżej przedstawiam listę wybranych uwag krytycznych do części eksperymentalnej w kolejności Rozdziałów 6 - 14.

1. Uwagi do Rozdziału 6: Analiza właściwości termicznych wytworzonych warstw hybrydowych metodą DSC.

1.1 W tym rozdziale Autor posługuje się terminem domieszki na określenie 5% zawartości nanorurek węglowych czy 50 % zawartości ciekłego kryształu 5CB. Moim zdaniem tworzą się układy trójfazowe i poprawniej należy używać słowa składniki lub komponenty, tym bardziej że w wielu wypadkach następuje separacja faz (tak jest np. w układach PDLC – polimerach z dyspergowaną fazą ciekłokrystaliczną).

- 1.2 Na wykresach kalorymetrii skaningowej (rys. 23 do 27), na osiach rzędnych znajduje się opis DSC (j.u.), a nie pojemność cieplna C_p lub strumień ciepła. Z wykresów nie wynika jaka była powtarzalność przy kilku cyklach grzania i chłodzenia co powinno być pokazane, gdyż warstwy były wlewane i mogły zawierać rozpuszczalnik. W podpisie pod rysunkiem Autor na określenie szybkości grzania lub chłodzenia używał terminu zmiana temperatury, co nie jest właściwe.
- 1.3 Na krzywych DSC dla polimeru PCL (rys. 28) nie widać anomalii związanych z przejściem fazowym w 5CB gdy stanowi on 10% wagowych i ten fakt nie jest skomentowany.

2. Uwagi do Rozdziału 7: Obrazowanie metodą AFM.

- 2.1 Ze względu na czytelność Rys. 30 powinien mieć opis przy użyciu znacznie większej czcionki.
- 2.2 Przy przedstawianiu wyników AFM nie podano modu pracy, nie zrobiono analizy przekroju topografii powierzchni dla żadnej z badanych próbek ani nie użyto modu obrazowania fazowego.
- 2.3 Obliczanie chropowatości powierzchni jest dobrą miarą jej jakości ale nie sprawdza się w układach wielofazowych z którymi Autor ma do czynienia. Czy stosowano inne obszary skanowania np. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ i obliczano parametr chropowatości dla wybranych jednorodnych obszarów fazowych (np. do analizy polimeru PCL)?
- 2.4 Mimo wysiłku nie odnalazłem na Rys. 30 c, jednomikrometrowych prostych struktur pochodzących od nanorurek węglowych. Czy to była typowa długość użytych w badaniach nanorurek węglowych?
- 2.5 Moim zdaniem analiza wyników AFM mogłaby być znacznie głębsza, gdyż w przypadku elektrod to właśnie powierzchnia odgrywa decydującą rolę w procesach wstrzykiwania ładunku do ośrodka z którym jest w fizycznym kontakcie.

3. Uwagi do Rozdziału 8: Spektroskopia dielektryczna w domenie częstotliwości.

- 3.1 Doktorant wykorzystał impedancyjny spektrometr dielektryczny z funkcją grzania i chłodzenia próbek co pozwoliło na rejestrację map prezentujących wartości przenikalności elektrycznej względnej rzeczywistej ϵ' i urojonej ϵ'' w funkcji temperatury. To bardzo mocne narzędzie badawcze. Mapy te pokazują wiele ciekawych procesów w badanych próbkach w tym procesów relaksacyjnych. Niestety nie wykorzystał do końca tej metody pogłębiając analizę o znane podejścia teoretyczne i modele relaksacji, jak: równanie Havriliak-Negami (N-H), model Cole-Cole, czy Cole-Davidson.

3.2 Bardzo dziwne i dla mnie niezrozumiałe są wyniki zaprezentowane na Rys. 40 dla związku ciekłokrystalicznego 5CB. Z mapy można odczytać, że dla temperatury ok. 40°C wartość przenikalności elektrycznej ϵ' wynosi ponad 180, jak to możliwe skoro z danych literaturowych wiadomo, że $\epsilon_{\parallel} \sim 20$ i $\epsilon_{\perp} \sim 6$, więc w fazie izotropowej można się spodziewać wartości ok. 10. Ja oczywiście nie wierzę w ten wynik ale dziwi mnie fakt, że doktorant przechodzi nad tym do porządku dziennego i nie komentuje tej ogromnej rozbieżności. W takim wypadku, należy wynik skomentować i zaproponować jakieś wytłumaczenie lub uznać, że przyrząd nie działa prawidłowo i przeprowadzić jego kalibrację a wyniku nie pokazywać publicznie (Rys. 42b). Sugeruję rozważenie wkładu przewodnictwa jonowego ciekłego kryształu.

3.3 Omawiając wpływ domieszki SWCNT w polimerze L,D-PLA czy PCL zaobserwowano ogromne wartości ϵ' i ϵ'' w obszarze badanych częstotliwości. Takie zachowanie świadczy o metalicznym przewodnictwie warstwy i w pewnych układach było opisane, np. w publikacji APL 106, 182905 (2015), choć tylko dla wysokich częstości 8 – 13 GHz. W rozpatrywanym przypadku, świadczy tylko o zmianie charakteru izolatora w przewodnik. To jest ciekawy problem badawczy, bo pozwala zauważyć od jakiej koncentracji nanorurek węglowych zaczyna się próg perkolacji. Podobne badania były w przeszłości prowadzone dla izolatorów domieszkowanych sadzą, później innymi formami węgla: grafenem, fullerenami czy nanorurkami węglowymi. Tu warto by też przygotować warstwy z niższymi stężeniami nanorurek węglowych i zbadać właściwości dielektryczne w funkcji napięcia stałego ale znacznie wyższego niż 0.5 V używanego w pomiarach dielektrycznych.

3.4 Polimer PBAT z domieszką SWCNT wykazuje (Rys. 66) wartości ϵ' (1Hz) rzędu 30000, taki materiał, jeśli to prawda, byłby nadzwyczaj silnym magazynem energii elektrycznej (por. *Carbon* 116 (2017) 648). Porównywalne wartości przenikalności elektrycznej względnej osiągają tylko najlepsze ferroelektryczne materiały i to w pobliżu częstości rezonansowej.

4. Uwagi do Rozdziału 9: Mikroskopia polaryzacyjna.

4.1 Na rysunku 68 pokazano tekstury warstw L,D-PLA:SWCN 10:0,01. W skrzyżowanych polaryzatorach widzimy rozmyte ale przepuszczające światło obszary, bez analizatora te obszary stają się ciemne, a obszary uprzednio ciemne stają się jasne. Czy to oznacza to, że po dodaniu niewielkiej ilości nanorurek polimer stał się dwójłomny optycznie? Proszę o komentarz na czym taka indukcja dwójłomności mogłaby polegać?

4.2 Obecność krzyży Maltańskich na Rys. 80 sugeruje wypacanie nematyka z polimeru L,D-PLA następujące po jego uprzednim ogrzaniu. Taka separacja fazy prawdopodobnie zachodzi także w temperaturach niższych, tylko wolniej. To zjawisko może zmieniać w czasie pracy właściwości elektrody powstałej z tego polimeru.

4.3 Wnioski wyprowadzane z badań mikroskopii polaryzacyjnej są dla mnie mało pozytywne bo potwierdzają brak jednorodności fazowej a wręcz odwrotnie wskazują, że układy są wielofazowe. W tym kontekście używanie słowa domieszka dla fazy ciekłokrystalicznej jest chyba nieuzasadnione, bo dyspersja 5CB nie jest jednorodna w całej objętości i z czasem bądź temperaturą ulega zmianom.

5. Uwagi do Rozdziału 10: Badania metodą spektroskopii UV-Vis.

5.1 Przy badaniu warstw metodą spektroskopii UV-Vis istotne są parametry: grubość warstwy, jednorodność tej grubości oraz istnienie obszarów o różnych współczynnikach załamania. Grubość warstwy pozwala obliczyć współczynniki absorpcji danego związku. Jednorodność grubości może być łatwo zmierzona profilometrem lub z pomiaru prążków interferencyjnych poza obszarem absorpcji w różnych miejscach folii. Natomiast istnienie obszarów o różnych współczynnikach załamania, tworzących domeny wpływa znacząco na rozpraszanie światła, co bardzo wyraźnie widać np. na Rys. 78 a dla L,D-PLA:SWCN 10:0,001 lub 10:0,01. W takim wypadku mamy do czynienia z pomiarem ekstynkcji z nie absorpcji. W związku z rozpraszaniem światła obecnym w każdym z tych układów, mam ogólną uwagę czy widma przedstawiane na Rys. 75 i 76 mają odpowiednio wyznaczone linie bazowe. Tak strome przecinanie się linii absorbancji z osią odciętych dla $A = 0$ sugeruje błąd wyznaczenia linii bazowej przy pomiarze widm. Proszę o komentarz w tej sprawie.

6. Uwagi do Rozdziału 12: Badania przewodnictwa.

6.1 Badania przewodnictwa elektrycznego warstw są kluczowe dla tej rozprawy i dla polimeru L,D-PLA proponowanego jako baza dla elastycznej elektrody. Przewodnictwo elektryczne izolatorów powinno być mierzone czułym elektrometrem, np. Keithley, pozwalającym na pomiar prądów o natężeniu 10^{-12} A, dlatego pokazana na Rys. 82a charakterystyka prądowo-napięciowa dla czystego L,D-PLA jest płaska, choć w rzeczywistości dobrze zmierzona charakterystyka I-V płaska nie jest i w sposób istotny zależy od metalu użytego do wstrzykiwania dziur lub elektronów. Z wykresu na Rys. 82a widać, że dopiero domieszka SWCN na poziomie 5% daje mierzalne prądy na poziomie kilkadziesiąt mA.

6.2 Nie znalazłem informacji o grubości warstw mierzonych ani o polach elektrycznych, podany jest tylko zakres napięciowy 0 – 32 V. Rozumiem, że mierzono tylko przewodnictwo stałoprądowe. Tak mierzone przewodnictwo silnie zależy od kontaktu z elektrodą, który powinien być omówiony ale w większości przypadków nie jest. Nie podano co było metalem elektrod użytych w pomiarze przewodnictwa, nie podano czy mierzono przewodnictwo w układzie kanapki „sandwich” czy na powierzchni warstwy, co można wywnioskować ze zdjęć termogramów pokazanych na Rys. 84. Nie podano rozmiarów próbki oraz odległości między elektrodami. W końcu nie wyliczono żadnej wartości przewodnictwa ze wzoru Ohma $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$ dla hybrydowej warstwy elektrodowej i nie podano czy charakter przewodnictwa jest elektronowy czy dziurowy. Ten rozdział powinien być znacznie lepiej opracowany.

6.3. Istnieje dość bogata literatura dotycząca powstawania znaczącego przewodnictwa polimerów w obecności przewodzącego wypełniacza w oparciu o teorię Maxwell-Wagnera, gdy wypełniacz osiąga próg perkolacji. Są też prace dotyczące przewodnictwa ciekłego kryształu z nanorurkami węglowymi (por. *Eur. Phys. J. Plus* (2020) 135:797). Pomimo cytowania kilku prac dotyczących tego problemu w rozprawie Autor w tym opracowaniu nie podjął głębszej dyskusji naukowej otrzymanych wyników w kontekście wcześniejszych badań podobnych systemów i istniejących modeli.

6.4 Zaproponowana na stronie 104 możliwość reorientacji nanorurek w polimerze w polu elektrycznym nie jest podparta żadnym modelem ani oszacowaniem. Do obrotu nanorurek węglowych polem potrzeba by ich moment dipolowy był duży i by sieć polimeru pozwalała na obrót nanorurek na kierunek pola. Ponadto metaliczne nanorurki węglowe m-SWCNT zwykle występują razem z półprzewodnikowymi s-SWCNT i dokładna znajomość tego czym się dysponuje jest dla tej pracy kluczowa. Autor nie przedstawił żadnego dowodu dotyczącego czystości nanorurek czy ich długości.

6.5 Skala temperatur podana na Rys. 87 jest nieczytelna (zbyt mała wielkość czcionki), nie podano także rzeczywistych rozmiarów badanych struktur.

6.7 Czytając oryginalne publikacje Pana mgr Frynia, można się dowiedzieć więcej niż opisano to w doktoracie, zwykle bywa na odwrót – to rozprawa doktorska lepiej opisuje doświadczenia i podaje więcej informacji o zjawisku, wielkościach pomiarowych, trendach i hipotezach.

7. Uwagi do Rozdziału 13: Pomiary ATR FT-IR.

7.1 Analiza widm w podczerwieni wykazuje pewne niewielkie zmiany, ale nie można z nich wyekstrahować pasm charakterystycznych tylko dla m-SWCNT, np. pasma G (1590 cm^{-1}) czy

pasma D (1350 cm^{-1}) dobrze widocznych w widmach rozpraszania światła Ramana. Przydałoby się widmo FT-IR dla czystych nanorurek m-SWCNT.

7.2 Na stronie 112 Autor stwierdza, podsumowując wynik badań L,D-PLA z 5-CB, cyt. „Może to świadczyć o możliwości istnienia niekowalencyjnych oddziaływań między grupami karbonylowymi L,D-PLA oraz nitylowymi 5CB”. Mój komentarz jest następujący, oddziaływania słabe typu CT oraz van der Waalsa zawsze istnieją.

8. Uwagi do Rozdziału 14: Degradacja warstw w środowisku o różnym pH.

8.1 To bardzo ważny rozdział a pokazanie degradacyjnego działania roztworu zasadowego NaOH względem polimeru L,D-PLA wskazuje drogę jego recyklingu.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny tej rozprawy ale mogą być wskazówką czy elementem dyskusji akademickiej, co powinno być uzupełnione bądź wytłumaczone lepiej by praca była czytelniejsza i jeszcze bardziej wartościowa. Pomiarów różnych wielkości fizycznych i ich interpretacja wykonane w czasie trwania doktoratu świadczą o dojrzałości naukowej i szerokim spektrum doświadczenia zdobytego przez Autora rozprawy i stanowią dobrą podstawę do dalszego naukowego rozwoju Pana mgr Patryka Frynia.

Stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr Patryka Łukasza Frynia jest dziełem oryginalnym, wartościowym a uzyskane wyniki stanowią zauważalny wkład w rozwój fizyki materiałów hybrydowych do zastosowań w elektronice a opartych o biodegradowalne polimery, komponent przewodzący – nanorurki węglowe i nematyczny ciekły kryształ, poprawiający właściwości mechaniczne warstw.

Ponadto stwierdzam, że recenzowana rozprawa jak i pokaźny dorobek naukowy jej Autora spełniają warunki przewidziane ustawą o tytułach i stopniach naukowych oraz normy akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Patryka Łukasza Frynia przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Miniewicz

Wrocław, dn. 5.05.2022 r.