

Warszawa, 10.06.2022

Dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW
Politechnika Warszawska
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY WYDZIAŁU FIZYKI, ASTRONOMII i INFORMATYKI STOSOWANEJ
UNIwersYTETU Jagiellońskiego**

Tytuł rozprawy:

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

Autor rozprawy: mgr Patryk Fryń

1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy/teza pracy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?

Rozprawa doktorska mgr. Patryka Frynia koncentruje się na zagadnieniach wytwarzania i badania właściwości fizyko-chemicznych materiałów kompozytowych na bazie polimerów z domieszką ciekłych kryształów i nanorurek węglowych do zastosowań w elastycznych urządzeniach optoelektronicznych.

Głównym celem pracy, zdefiniowanym przez Autora, było wytworzenie elastycznego materiału kompozytowego o dobrych właściwościach przewodnictwa elektrycznego charakteryzującego się przy tym dobrą biodegradowalnością.

Jako materiał bazowy Autor wybrał dobrze znane polimery biodegradowalne – polilaktyd (L,D-PLA), polikaprolakton (PCL) oraz poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy) (PBAT) – mające zapewnić odpowiednie parametry mechaniczne opracowywanych kompozytów. Dodatek jednościennych nanorurek węglowych (SWCN) oraz ciekłego kryształu 4-cyjano-4'-pentylbifenylu (5CB) miał na celu poprawienie parametrów elektrycznych i mechanicznych wytworzonych kompozytów dwu- i trój-składnikowych.

Autor stawia tezę, że poprzez optymalizację składu i stosunku wagowego kompozytów hybrydowych możliwe jest wytworzenie elastycznych i biodegradowalnych elektrod, co sprawia wrażenie stwierdzenia w pewnym stopniu oczywistego, ale dobrze definiuje problem badawczy i określa zakres niezbędnych do przeprowadzania badań właściwości mechanicznych, chemicznych i elektrycznych.

2. Czy w rozprawie przeprowadzono analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle) w sposób właściwy, świadczący o dostatecznej wiedzy autora? Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

Muszę stwierdzić z pewnym zaskoczeniem, że całą analizę źródeł definiującą stan wiedzy w obszarze tematycznym rozprawy zawarł Autor na niespełna dwóch stronach wstępu, przywołując w nim 70 pozycji literaturowych i konkludując, że układy trójskładnikowe stanowią „szerokie i niezapełnione pole badawcze”. Zakładam, że Autorowi znany jest stan wiedzy – dowodzi tego zresztą wyraźna swoboda terminologiczna, widoczna w dalszej części pracy, ale przeprowadzona z taką dezygnacją analiza źródeł pozostawia wrażenie znaczącego niedosytu.

Wyraźnie lepsze wrażenie sprawiają rozdziały poświęcone właściwościom materiałów składowych kompozytów oraz metodom badawczym wykorzystywanym w pracy, również kontrybuujące do przedstawienia stanu wiedzy. W pierwszym z nich Autor opisuje podstawowe właściwości fizykochemiczne trzech polimerów, nanorurek węglowych oraz ciekłego kryształu. W drugim przedstawia metody badawcze zastosowane w dalszej części pracy – różnicową kalorymetrię skaningową, mikroskopię polaryzacyjną, mikroskopię sił atomowych, spektroskopię absorpcyjną i spektroskopię FTIR, termografię, spektroskopię dielektryczną, profilometrię oraz metody badań przewodności elektrycznej i wytrzymałości mechanicznej. Te są opisane w sposób jasny i klarowny, potwierdzający znajomość materiałów i metod badawczych.

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?

Najważniejszą część pracy i jednocześnie rozwiązanie postawionego zagadnienia badawczego zawierają rozdziały od piątego do czternastego, zawierające wyniki badań Autora.

Rozdział piąty zawiera zwięzły opis procedury wytwarzania warstw kompozytów hybrydowych, badanych w dalszej części pracy. W kolejnych przedstawia Autor wyniki badań właściwości termicznych, obrazowania AFM, spektroskopii dielektrycznej w domenie częstotliwości, mikroskopii polaryzacyjnej, spektroskopii w zakresie UV-VIS, właściwości mechanicznych, przewodnictwa elektrycznego, spektroskopii FTIR oraz degradacji w środowiskach o różnym pH. Cały ten program badań aplikuje Autor do szerokiego zestawu materiałów, poczynając od polimerów bazowych (L,D-PLA, PCL oraz PBAT), przechodząc przez badania materiałów dwuskładnikowych z domieszką nanorurek węglowych SWCN o różnej koncentracji lub z domieszką ciekłego kryształu 5CB, na koniec przechodząc do materiałów trójskładnikowych, z domieszką SWCN i 5CB.

Ten szeroko zakrojony program badań z pewnością pozwolił Autorowi na wszechstronne scharakteryzowanie badanych materiałów kompozytowych, choć z punktu widzenia planowanych zastosowań (biodegradowalne elektrody elastyczne do zastosowań optoelektronicznych) niektóre z badań mogą wydawać się nadmiarowe. Najbardziej zastanawia mnie użyteczność spektroskopii dielektrycznej w domenie częstotliwości. Badane materiały wg intencji Autora mają być rozwiązaniami dla elektrod (czyli o charakterze przewodników), a metody spektroskopii dielektrycznej (o czym Autor wspomina na wstępie rozdziału 8), raczej nie znajdują zastosowania w badaniach takich materiałów. Jestem jednak przekonany, że moje wątpliwości zostaną łatwo rozwiane przez Autora podczas publicznej obrony rozprawy.

Niezależnie jednak od tej uwagi uważam, że zastosowany program badań pozwolił na rozwiązanie postawionego problemu badawczego i realizację celu pracy, a przy tym udowodnienie postawionej przez Autora tezy rozprawy.

Rekapitulując, uważam, że uzyskane wyniki potwierdzają rozwiązanie zagadnienia badawczego postawionego w rozprawie. Nie mam większych zastrzeżeń co do poprawności przyjętych założeń ani

metod zastosowanych do rozwiązania problemu naukowego, szczególnie, że pozwoliły one na uzyskanie wyników, opublikowanych w recenzowanych artykułach o cyrkulacji międzynarodowej.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Do najważniejszych i całkowicie oryginalnych wyników rozprawy zaliczyć można z pewnością otrzymanie i wszechstronne zbadanie właściwości optycznych, elektrycznych, mechanicznych i strukturalnych kompozytów trójskładnikowych do zastosowań w materiałach na biodegradowalne elektrody elastyczne. Ponieważ prace Autora mają charakter pionierski w tym obszarze, to uzyskane wyniki mają istotny wkład do stanu wiedzy, definiując bazę materiałów i danych pomiarowych pozwalających na dalszy rozwój technologii biodegradowalnych elektrod elastycznych, interesujących, jak się wydaje, z punktu widzenia aplikacyjnego. Stanowią też obiecujące i inspirujące wprowadzenie do zagadnienia optymalizacji właściwości materiałów optoelektronicznych poprzez zastosowanie wieloskładnikowych materiałów kompozytowych o odpowiednio dobranej kompozycji.

Dodatkowym potwierdzeniem oryginalności wyników przedstawionych w rozprawie jest dorobek naukowy mgr. Patryka Frynia, na który składają się 4 prace opublikowane w recenzowanych czasopismach z listy JCR (MDPI Materials i MDPI Polymers), część z nich już wysoko cytowanych, oraz 5 komunikatów konferencyjnych, prezentowanych na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Należy tu również wymienić 10 prac niezwiązanych bezpośrednio z tematyką rozprawy doktorskiej, które traktuję jako dowód na szersze zainteresowania naukowe Autora i dodatkowe potwierdzenie jego potencjału badawczego.

5. Czy autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Rozprawa została zredagowana w sposób przejrzysty i staranny, z dużą dbałością o szczegóły edycyjne – formatowanie tekstu, jakość rysunków, układ graficzny, co sprawia, że czyta się ją z dużą łatwością. Wывód prowadzony jest w sposób jasny i spójny. Wysoko oceniam również jakość językową pracy, kilka niewartych wzmiankowania niezręczności językowych czy drobnych błędów nie psuje ogólnego dobrego wrażenia.

Szkoda jedynie, że Autor zrezygnował z bardziej obszernego wprowadzenia teoretycznego do swojej rozprawy – jak wspominałem w punkcie 2 recenzji, odczuwam zdecydowany niedosyt analizy stanu wiedzy, pokazującej pozycję badań prowadzonych przez Autora na szerszym tle prac innych zespołów badawczych.

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Po stronie słabszych stron rozprawy, oprócz wymienionego już wyżej braku głębszego odniesienia do stanu wiedzy, wskazałbym pewien niedosyt pogłębionego wnioskowania, widoczny w braku komentarzy czy dociekań Autora dotyczących przyczyn fizyko-chemicznych obserwowanych efektów oraz ich konsekwencji dla wskazanych zastosowań, przez co praca sprawia po części wrażenie rozbudowanego raportu z badań, w tle którego przeczuwa się jedynie głębsze wnioski. Kilka przykładów podaję poniżej.

W części dotyczącej obrazowania AFM Autor stwierdza, że każdy z badanych polimerów wykazuje inną morfologię powierzchni, ale pozbawia czytelnika komentarza czy to dobrze czy źle dla planowanych

zastosowań. Stwierdza również zwiększenie chropowatości powierzchni przy domieszkowaniu nanorurkami, ale również pozostawia ten fakt bez komentarza (jako nieistotny?).

W części dotyczącej mikroskopii polaryzacyjnej Autor stwierdza, że niektóre warstwy polimerów (PBAT i PCL) wykazują właściwości dwójłomne, a niektóre nie (L,D-PLA), ale również pozostawia czytelnika bez komentarza, czy to źle, czy dobrze dla planowanych zastosowań.

W części poświęconej badaniom mechanicznym warstw dwuskładnikowych L,D-PLA z domieszką nanorurek węglowych Autor nie komentuje zaskakującego wyniku trzykrotnego zmniejszenia wartości naprężenia zrywającego dla najniższego poziomu domieszkowania nanorurkami (odbiegającego wyraźnie od trendu i sprawiającym wrażenie błędu pomiarowego lub technologicznego). Autor stwierdza również wzrost wartości naprężenia zrywającego dla koncentracji SWCN na poziomie 0.5, będący w istocie w zakresie wartości błędów wskazanych na rysunku 79.

Zaskakujący jest dla również brak szerszego komentarza do wyników pokazanych na rysunku 81, ilustrującego wyraźny wzrost naprężenia zrywającego dla kompozytów trójskładnikowych z dodatkiem ciekłego kryształu i nanorurek węglowych. Autor tłumaczy to wpływem ciekłego kryształu, choć dane przedstawione dla kompozytu dwuskładnikowego z dodatkiem 5CB (rys. 80a), nie wydają się tego potwierdzać.

Ponadto, w rozdziale 12, dotyczącym właściwości elektrycznych warstw trójskładnikowych Autor pisze o wykładniczej zależności rezystancji od stężenia nanorurek węglowych, podczas gdy przywoływany przez niego rysunek 85 wskazuje na zależność silniejszą niż wykładnicza (zależność wykładnicza na takim wykresie stanowiłaby linię prostą). Autor stwierdza również, że obecność ciekłego kryształu 5CB ułatwia przepływ prądu przez kompozyt trójskładnikowy (co potwierdzają wykresy przedstawione na rysunkach 86 i 82), nie podejmując jednak próby wytłumaczenia natury efektów odpowiedzialnych to taki wynik.

Zdając sobie sprawę, że być może znalezienie odpowiedzi na sformułowane wyżej pytania wymagałoby znacznego rozbudowania rozprawy i dodatkowego wysiłku badawczego (być może niewspółmiernie dużego), byłbym jednak zobowiązany za możliwość poszerzonej dyskusji tych zagadnień, szalenie zresztą interesujących, podczas obrony rozprawy.

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla dyscypliny?

Rozprawa doktorska Pana mgr. Patryka Frynia, skoncentrowana na zagadnieniach kształtowania właściwości elektrycznych, optycznych i mechanicznych materiałów kompozytowych na biodegradowalne elektrody elastyczne stanowi z pewnością istotny wkład w stan wiedzy i dostarczając solidnego fundamentu zarówno w obszarze technologii wytwarzania, jak i danych eksperymentalnych pozwalających na dalsze prace nad optymalizacją tej technologii. Szybko rosnące wskaźniki cytowania opublikowanych prac Autora potwierdzają dodatkowo przydatność rozprawy dla dyscypliny Nauki Fizyczne.

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a) Nie spełniająca wymagań stawianych rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy
- b) Wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania
- c) Spełniająca wymagania
- d) Spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem
- e) Wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie

9. Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Patryka Frynia spełnia kryteria oryginalności rozwiązania problemu naukowego i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej sformułowane w wymaganiach ustawowych. Autor wykazał się odpowiednio wysokim poziomem wiedzy, umiejętnościami technologicznymi i pomiarowymi, a także kompetencjami badawczymi. Mając powyższe na uwadze wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr. Patryka Frynia do publicznej obrony.

Dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW

