



Politechnika
Wrocławska

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

tel./fax (071) 320-24-27

Wrocław, 4.03.2016

Prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk
Zakład Technologii Organicznej i Farmaceutycznej
e-mail: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl
tel. 071 320 28 28, 696 613 668

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Grzegorza Babiara

pt. *Wpływ modyfikacji szkieł użytkowych na ich właściwości optyczne i powierzchniowe*

Promotor: prof. dr hab. Lucyna Hołysz

WSTĘP

Współczesne badania w zakresie technologii układów dyspersyjnych i inżynierii powierzchni na granicach faz dotyczą w dużej mierze procesów restrukturyzacji powierzchni międzyfazowych poprzez ich modyfikację fizyczną lub chemiczną, nadającą im zadane właściwości użytkowe. Powstają w ten sposób produkty specjalistyczne (ang. *custom-designed products*) i stanowią one aktualnie bardzo nowoczesną branżę szeregu wyrobów małotonażowych. Jednym z kierunków takiej aktywności jest projektowanie i wytwarzane transparentnych oraz wielofunkcyjnych powłok na szkło – superhydrofilowych, superhydrofobowych, antyrefleksyjnych czy przeciwmgielnych, mogących znaleźć zastosowanie w gospodarce jako przednie szyby pojazdów, tzw. „szyte na miarę” elementy w optyce i fotowoltaice, kolektory słoneczne, czy okna niskoemisyjne i elewacje budynków.

Bez wątpienia możliwość wykorzystania potencjału badawczego, jaki daje fizykochemia i inżynieria powierzchni, do rozwiązywania problemów na granicach faz, zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak i aplikacyjnych, jest dużym wyzwaniem dla wielu zespołów na uczelniach, ale i w badawczych jednostkach przemysłowych. Najtrudniejszym elementem tych badań jest nie tylko koszt produkcji procesu restrukturyzacji powierzchni szkła, ale i etap przeskalowania (ang. *scaling up*) osiągnięć laboratoryjnych na format przemysłowy. Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Grzegorza Babiara, wykonanej w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii UMCS przy współpracy z firmą D.A. Glass w Rzeszowie, dotyczy badań nad właściwościami optycznymi i powierzchniowymi szeregu modyfikowanych szkieł użytkowych. Zamyśl pracy bardzo dokładnie wpisuje się w zasygnalizowany obszar badań i jest integralnie związany z tematyką badań, uprawianych przez prof. dr hab. Lucynę Hołysz.

Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska ma nie tylko elementy nowości naukowej, ale też i ważne znaczenie dla gospodarki. Jej materia treściowa stanowi cenny wkład do nowych koncepcji opracowywania niedrogich sposobów obróbki szkła, tj. modyfikacji jego powierzchni, w celu otrzymania produktów specjalistycznych, umożliwiających stosowanie ich w obszarach dotąd nieopłacalnych. Jako pokłosie zrealizowanych celów, mgr Grzegorz Babiaryz jest współautorem 3 patentów, 3 artykułów w czasopiśmie branżowych, 5 komunikatów konferencyjnych. Był wykonawcą w dwóch projektach użytkowych.

OPINIA MERYTORYCZNA

Zamysł kompozycyjny rozprawy jest tradycyjny; obejmuje ona 236 strony i jest to praca z zachowaniem właściwej proporcji fragmentu opisującego badania własne w stosunku do całej rozprawy. Biografia obejmuje 328 pozycji literaturowych, w większości anglojęzycznych. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktoranta. W części teoretycznej Autor pracy w sposób wyczerpujący i kompetentny dokonał opisu zagadnień, związanych ze strukturą szkła, stanem szklistym i powierzchnią szkła, właściwości optyczne i aspekty zwilżalności powierzchni szkła. Szczegółowo omówił technologie produkcji i właściwości szkła płaskiego typu float. Duży fragment przeglądu literaturowego traktuje o modyfikacjach właściwości powierzchniowych szkła w wyniku (i) usunięcia warstwy powierzchniowej (np.: szlifowanie, polerowanie, matowienie, trawienie); (ii) zmiany (wymiany) powierzchni (barwienie, chemiczne hartowanie), a także (iii) nanoszenia nowych warstewek (modyfikacja plazmą, nanoszenie powłok, malowanie). Ten fragment części teoretycznej dysertacji jest napisany fachowo i z entuzjazmem. Ogólnie część literaturowa dowodzi dobrej znajomości omawianych zagadnień przez Autora. Założenia i zadania badawcze dysertacji są opisane we wstępie i konsekwentnie pozostałe rozdziały – część eksperymentalna, omówienie wyników wraz z dyskusją - są do nich dostosowane metodologicznie (procedury modyfikacji, techniki pomiarowe i badawcze) i merytorycznie (właściwości optyczne, parametry zwilżania, topografia powierzchni).

W części badań własnych Doktorant podjął się dobrze zaplanowanych zadań wieloetapowych i bardzo wielopłaszczyznowych, zaawansowanych metodycznie pod względem fizykochemicznym, i w aspekcie technologicznym. Badania mgr Babiaryza obejmowały zarówno pełną charakterystykę spektralną, jak i właściwości powierzchniowe (topografia, zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa) zwykłego i niskożelazowego szkła płaskiego typu float,

modyfikowanego powierzchniowo w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych w firmie D.A. Glass w Rzeszowie (szkło antyrefleksyjne, dyfuzyjne rozpraszające, „samoczyszczące”) i w skali laboratoryjnej w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii UMCS (szkła z powłokami hydrofobowymi). Bardzo interesującym naukowo zagadnieniem w dysertacji Autora jest ocena topografii powierzchni wybranych szkieł (w szczególności z dwóch stron płytek) czyli obrazowanie struktury powierzchni z zastosowaniem profilometru optycznego, następnie wyznaczenie z nich parametrów amplitudowych szorstkości powierzchni. Rozdział 11 („Wybrane właściwości optyczne i powierzchniowe szkieł modyfikowanych polimerami”) uznaję za najciekawszy pod względem i poznawczym, i technologicznym. W szczególności warto zwrócić uwagę na fragment badań, dotyczący wpływu plazmy powietrznej i argonowej na adhezję warstewek wybranych transparentnych polimerów: poli(etylen-co-octanu winylu) (EVA), poli(styren-co-akrylonitrylu) (SAN), polisulfon (PSU), poliftalamid (PPA), elastomer poliolefinowy (POE), polimetakrylan metylu (PMMA)), których zadaniem jest ochrona przed szkodliwym działaniem warunków atmosferycznych.

W moim przekonaniu zamysł badań został wykreowany zbyt ambitnie. Zbyt wiele gatunków i typów szkła zostało przebadanych bez podania jednoznacznego kryterium ich doboru; brak parametru kontrolnego pozwalającego porównać otrzymane rezultaty. Jednakże muszę przyznać, że realizacja tak szeroko zakrojonego zamysłu świadczy o sporej wiedzy Doktoranta z zakresu fizykochemii i inżynierii powierzchni, ale i technologii chemicznej. Osiągnięcia Autora są istotne w świetle nowego wkładu do literatury przedmiotu, w tym główne w znaczeniu aplikacyjnym. Reasumując są to następujące wyróżniki:

- Wykazanie różnic we właściwościach powierzchniowych obu stron tafli szkła (od strony cyny i powietrza) na podstawie analizy parametrów chropowatości powierzchni, wartości kąta zwilżania cieczy próbnych (wody, formamidu i diiodometanu) oraz wyznaczonych na ich podstawie składowych i całkowitej swobodnej energii powierzchniowej.
- Weryfikacja dwóch teoretycznych koncepcji do opisu oddziaływań międzyfazowych: podejścia kwasowo-zasadowego (LWAB) oraz modelu opartego na histerezie kąta zwilżania (CAH), umożliwiającego ocenę charakteru hydrofilowo-hydrofobowego szkieł w wyniku ich modyfikacji w różnych warunkach.
- Uzyskanie dobrej zgodności wielkości oddziaływań specyficznych (polarnych) w swobodnej energii powierzchniowej badanych szkieł, które określono na podstawie składowej kwasowo-

zasadowej wyznaczonej z podejścia LWAB oraz całkowitej swobodnej energii powierzchniowej obliczonej z histerezy kąta zwilżania (CAH) cieczy apolarnej i dwóch cieczy polarnych.

- Wykazanie, że modyfikacja powierzchni szkła antyrefleksyjnego warstewkami hydrofobowymi politetrafluoroetylen (PTFE) i PTFE-SiO₂ (modyfikowany krzemionką) wpływa na zmniejszenie ilości zasadowych i kwasowych centrów adsorpcyjnych, wyznaczonych na podstawie składowych swobodnej energii powierzchniowej, co istotnie wpływa na obniżenie adsorpcji cząsteczek wody oraz zwilżalność powierzchni.
- Niewątpliwym osiągnięciem Doktoranta, ważnym z punktu widzenia zastosowań praktycznych, jest optymalizacja warunków procesu wytwarzania warstw zabezpieczających powierzchnię szkła niskożelazowego z warstwą antyrefleksyjną w oparciu o kompleksową analizę widm absorpcyjnych, topografii powierzchni (tutaj: szorstkości powierzchni), zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej.
- Badania wykazały, że przy wyborze transparentnego polimeru do zabezpieczania powierzchni szkła, należy wziąć pod uwagę nie tylko wzrost hydrofobowości powierzchni (tutaj: zmiana współczynnika rozprzeczania wody), ale również trwałość takiego pokrycia (tutaj: wzrost termodynamicznej pracy adhezji) oraz przepuszczalność światła.
- Na przykładzie polimeru EVA wykazano, że aktywacja szkła plazmą przed naniesieniem jego warstewki na powierzchnię wpływa na polepszenie transmitancji światła oraz pracy adhezji na granicy szkło/polimer, co ma istotne znaczenie przy wykorzystaniu tego polimeru np. do zabezpieczania paneli fotowoltaicznych.

Z obowiązku Recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy. Poniżej wykaz moich pytań (*stricte* o charakterze dyskusyjnym), wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktoranta w trakcie obrony:

1. W rozdziale „Wstęp i cel pracy” są opisane założenia dysertacji, zrealizowane kierunki badawcze, etapy i typy eksperymentów, ale brak jednoznacznie podanego celu ogólnego i celów szczegółowych. Proszę o uzupełnienie.
2. Przedmiotem badań Autora było niskożelazowe szkło płaskie typu float, pochodzące od różnych producentów takich, jak: Firma Pilkington Polska, Huta szkła Guardian Częstochowa Sp. z o.o., Saint-Gobain Glass Polska, Firma Euroglas. Firma Sangalii, Jin Jing (Group) Co. Ltd.. Co było kryterium doboru produktów w/w firm? Dlaczego Autor nie

skoncentrował się na 2-3 wybranych produktach w zależności od założonego parametru kontrolnego – specyficznego składnika, określonej charakterystyki spektralnej, zwilżalności?

3. Tematowi topografii powierzchni szkieł są poświęcone rozdziały: 8.3.1. („Topografia powierzchni szkieł niskożelazowych typu float”); 9.3.1. (w którym zobrazowano strukturę powierzchniowych szkieł płaskich modyfikowanych); 10.3.2. („Topografia powierzchni modyfikowanego niskożelazowego szkła Eurowhite”);. Uprzejmie proszę Autora o omówienie na jednym zbiorczym przeźroczu, jakie czynniki wpływają na otrzymane wartości parametrów chropowatości oraz na rozkład wysokości nierówności na powierzchni badanych rodzajów szkła.

4. Który produkt dysertacji Autora (wskazać tylko jeden) jest najlepszy pod względem osiągnięć naukowych (tj., z zakresu badań podstawowych), a który stanowi osiągnięcie na płaszczyźnie technologicznej i dlaczego?

W obszernym tekście pracy Doktorant nie ustrzegł się usterek redakcyjnych, gramatycznych czy stylistycznych. Fragmentami praca jest napisana „po inżyniersku” – zbyt lakonicznie i stylowo bardzo skromnie, brak prawidłowej interpunkcji. Wspomniane usterki to – według mnie - przeważnie mało konstruktywne i pozamerytoryczne spostrzeżenia, których postanowiłam w niniejszej recenzji szczegółowo nie przytaczać.

PODSUMOWANIE I WNIOSEK KOŃCOWY

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera elementy nowości naukowej i wnosi duży pierwiastek aplikacyjny do rozwiązań technologicznych z zakresu produktów specjalistycznych. Doktorant ma w dorobku 3 patenty oraz kilka prac opublikowanych w materiałach jazdowych. Dodatkowo wykazuje aktywność w zakresie rozpowszechniania własnych wyników badań na forum krajowym. Stwierdzam niniejszym, że praca doktorska mgr Grzegorza Babiara pt. *Wpływ modyfikacji szkieł użytkowych na ich właściwości optyczne i powierzchniowe* spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

