

Prof. dr hab. Agnieszka Iwan

Wrocław, 26.02.2024

Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej im. prof. Józefa Kosackiego
ul. Obornicka 136,
50-961 Wrocław

Recenzja

**w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego
Panu dr Konstantinosowi Raftopoulosowi
w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne**

Uwagi ogólne

Warunki nadania stopnia doktora habilitowanego określone zostały w art. 219 i obejmują:

- 1) posiadanie stopnia doktora;
- 2) posiadanie w dorobku osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny, w tym co najmniej:
 - a) 1 monografię naukową wydaną przez wydawnictwo, które w roku opublikowania monografii w ostatecznej formie było ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. a, lub
 - b) 1 cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych lub w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b, lub
 - c) 1 zrealizowane oryginalne osiągnięcie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne lub artystyczne;
- 3) wykazuje się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

1. Posiadanie stopnia doktora

Habilitant otrzymał w roku 2011 tytuł doktora Narodowej Politechniki „Metsoveio” w zakresie fizyki w Atenach (Grecja) na podstawie rozprawy doktorskiej *Zależności typu struktura-właściwości w nanostrukturalnych materiałach polimerowych*. Tym samym wymóg określony w art. 219 ust. 1 punkt 1 ustawy został spełniony.

2. Ocena osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny o których mowa w art. 219 ust. 1 punkt 2 ustawy

Habilitant jako osiągnięcie naukowe stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauki fizyczne przedstawił cykl tematycznie powiązanych 11 artykułów, które w autoreferacie zatytułował *Mikromorfologia i przejście szkliste w układach hybrydowych poliuretan-POSS*.

Iwan
...miervinej im. prof. Józefa Kosa
Publikacje A1-A11 stanowiące osiągnięcie naukowe opublikowano w okresie 2013-2023 (wszystkie o tzw. współczynniku wpływu IF = 2,014- 25,766). Został zatem w tym zakresie spełniony wymóg określony w art. 219 ust. 1 punkt 2 lit. b ustawy.

Tytuł autoreferatu trafnie określa zakres prac badawczych prowadzonych przez Habilitanta podczas jego pracy naukowo-badawczej i jest poparty publikacjami w tym zakresie. W ośmiu artykułach Habilitant jest autorem do korespondencji. Dwa artykuły z przedstawionego do oceny cyklu publikacyjnego to prace o charakterze przeglądowym (review) (A4 i A5). Według informacji podanych w otrzymanych dokumentach do recenzji, z przedstawionych do oceny publikacji największą ilość cytowań mają prace A4 (134 cytowania praca przeglądowa w Progress in Polymer Science), A1 i A2 (63 i 55 cytowań, Macromolecules 2013 i 2015) i A5 (29 cytowań w Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2018). Pozostałe prace mają A6 i A8 (16 w Polymer 2018 i 15 w Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2019), A7 i A9 (po 6 w Polymer Bulletin 2019 i w Molecules 2020), A10 (1 w Polymer 2022) cytowań. Praca A11 z 2023 w Polymer ma 2 cytowania według Scopus na 20.02.2024.

Habilitant skupił się na interesującym poznawczo i ważnym dla praktyki zagadnieniu związanym z modyfikacją poliuretanów głównie na bazie izocyjanianów w postaci elastomerów za pomocą poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów POSS w celu szczegółowej analizy morfologii układu i przejścia szklistego. Analizowane są także poliuretany bezizocyjanianowe, ale w znacznie mniejszym stopniu niż izocyjanianowe, podobnie jak pianki poliuretanowe i poliuretany z ciekłokrystalicznymi segmentami. Habilitant przeanalizował szereg materiałów hybrydowych poliuretan-POSS pod kątem ich termicznego i dynamicznego przejścia szklistego, i przedstawił szeroką i oryginalną interpretację własną zależności pomiędzy strukturą chemiczną, mikromorfologią i dynamiką popartą analizą teoretyczną. Wykazał, że POSS wpływają na dynamikę poliuretanów na różne sposoby i w różnych zakresach w zależności od rodzaju i składu matrycy i architektury badanego układu.

Zakres osiągnięcia Habilitanta ma charakter interdyscyplinarny i obejmuje zagadnienia z zakresu chemii, fizyki i inżynierii materiałowej. Bez wątpienia Habilitant jest doświadczonym naukowcem w zakresie interpretacji zagadnień fizyko-chemicznych, w tym przejścia szklistego w materiałach polimerowych i układach hybrydowych o różnej architekturze, co nie jest zagadnieniem łatwym i wymaga wiedzy zarówno z zakresu polimerów, kopolimerów, kompozytów jak i nanomateriałów, ciekłych kryształów oraz oddziaływań kowalencyjnych i niekowalencyjnych zachodzących pomiędzy nimi. Kompleksowo przedstawiona w autoreferacie we wstępie wiedza odnośnie termicznego i dynamicznego przejścia szklistego z wykazaniem istotnych różnic i relacji między nimi z podkreśleniem zarówno istotnej roli warunków prowadzonego eksperymentu jak i możliwych zjawisk takich jak relaksacja czy plastyfikacja układu świadczą definitywnie o bogatym doświadczeniu badawczym Habilitanta w zakresie opisywanego osiągnięcia naukowego. Pytania oraz problemy badawcze, które Habilitant formułuje w autoreferacie stają się podstawą sformułowania celu głównego osiągnięcia. A są to zagadnienia dotyczące zarówno

PUR jak i POSS, w tym: w jaki sposób separacja mikrofaz w PUR wpływa na przejście szkliste fazy elastycznej oraz domen sztywnych? W jaki sposób POSS wpływa na przejście szkliste PUR w ujęciu analizy rozmiarów POSS? W jaki sposób mikromorfologia determinuje właściwości kopolimerów PUR?

Na stronie 12-13 autoreferatu Habilitant jako cel cyklu habilitacyjnego wskazuje, cytując: „*Podsumowując, zrozumienie mechanizmów, za pomocą których POSS wpływają na zeszklenie poliuretanu oraz w jakich okolicznościach dany mechanizm jest dominujący, jest pożądane i było celem prowadzonych badań...*”. Zabrakło argumentacji dlaczego prowadzone na szeroka skale badania i dogłębna interpretacja otrzymanych wyników jest jak określa Habilitant pożądana. Co jest oczywiste biorąc pod uwagę wybrane obiekty badań o bardzo dużych możliwościach zastosowań.

Wiadomym jest, iż możliwości aplikacyjne POSS są bardzo szerokie, od chemii biomateriałów (systemy dostarczania leku, powłoki przeciwbakteryjne, nanokompozyty dentystyczne), poprzez optykę i elektronikę (materiały wykazujące właściwości kropek kwantowych, diody OLED, elektrolity, ogniwa paliwowe, lasery) do przemysłu kosmicznego (materiały ognioodporne i odporne na warunki panujące w przestrzeni kosmicznej). Poliedryczne silseskwioxany mogą być stosowane również w kosmetykach, tuszach drukarskich, czy do modyfikowania powierzchni materiałów w celu uzyskania właściwości hydrofobowych, samoczyszczących i zwiększonej odporności na ścieranie. Znane są również rozwiązania obejmujące wytwarzanie nanokompozytów i polimerów hybrydowych otrzymywanych z zastosowaniem POSS (termoplasty, elastomery, tworzywa: termoutwardzalne, biodegradowalne, dentystyczne i medyczne czy ablacyjne w silnikach rakietowych, dendrymery, hologramy, rezysty, oraz środki międzyfazowe zwiększające mieszalność polimerów).

Prowadzone prace badawcze/naukowe w relacji budowa chemiczna-właściwości-oddziaływania powinny być ukierunkowane na choćby potencjalne zastosowania. Dlatego pytanie, które nasuwa się podczas czytania autoreferatu brzmi: Jak można praktycznie wykorzystać opracowane przez Habilitanta rozwiązania dla aplikacji w przemyśle? Bezwzględnie osiągnięcia zaprezentowane w autoreferacie mają charakter badań podstawowych i nie wykraczają poza poziom gotowości technologicznej TRL3. Należałoby się zastanowić dlaczego Habilitant prowadząc przez dekadę badania nad układami hybrydowymi PUR-POSS nie zmierza w kierunku zastosowań praktycznych pomimo znanych aplikacji zarówno PUR jak i POSS i układów hybrydowych. O modyfikacji PUR za pomocą POSS pisał już jeden z współautorów prac Habilitanta (prof. K. Pielichowski) w: CHEMIK 2011, 65, 10, 1035-1040 (Nowoczesne elastomery poliuretanowe modyfikowane poliedrycznymi silseskwioxanami) oraz w POLIMERY 2013, 58, nr 10 w artykule pt. Poliuretany modyfikowane funkcjonalizowanym silseskwioxanem - synteza i właściwości, analizując także właściwości mechaniczne kompozycji oraz akcentując ich duży potencjał aplikacyjny, jako atrakcyjne materiały dla mikroelektroniki, optyki czy inżynierii materiałowej, a także jako implanty medyczne o wzmocnionej odporności biologicznej.

I pomimo, iż w pracy [A8] i w autoreferacie na stronie 25 Habilitant wzmiankuje, iż podejście wbudowania cząstek POSS in situ podczas syntezy matrycy PU ma mniejszą

wartość z perspektywy przemysłowej, gdy potrzebne są duże ilości materiału do produkcji to nie kontynuuje tego wątku (choć w A8 do wytworzenia PUR-POSS stosuje wyłaczarkę laboratoryjną), a odpowiedź na nurtujące mnie pytanie znajduję w pracy [A10] gdzie otrzymano i analizowano poliuretany bezizocyjanianowe modyfikowane POSS, w aspekcie hydratacji i plastyfikacji wodą, oraz w najnowszych pracach Habilitanta z 2023 i 2024, które nie zostały włączone do cyklu publikacyjnego, a w których są już prowadzone badania dla potencjalnych zastosowań praktycznych.

Należy wyróżnić, iż podjęcie przez Habilitanta tematyki związanej z otrzymaniem PUR bezizocyjanianowych jest zagadnieniem aktualnym w ujęciu ochrony środowiska i zdrowia, o czym Habilitant wspomina na stronie 27 autoreferatu. Wiadomym, jest iż przeważająca ilość materiałów poliuretanowych otrzymywana jest z użyciem surowców petrochemicznych (nieodnawialnych). Dodatkowo na kanwie zasad Zielonej Chemii należy wziąć pod uwagę substraty (fosgen) i produkt uboczny (chlorowodór) stosowane podczas syntezy izocyjanianów.

Część merytoryczna autoreferatu (str. 5 – 35) składa się z wstępu obejmującego bardzo podstawowe informacje z zakresu PUR i POSS dotyczące głównie ich syntezy i zastosowania przykładowego dla PUR. Następnie Habilitant już znacznie szerzej opisuje zagadnienia dotyczące termicznego i dynamicznego przejścia szklistego, które można stwierdzić są głównym punktem zainteresowań Habilitanta także w ujęciu morfologii układu (domeny elastyczne i sztywne) i stanowią podstawowy cel pracy, którym było zrozumienie mechanizmów, za pomocą których POSS wpływają na zeszklenie poliuretanu oraz w jakich okolicznościach dany mechanizm jest dominujący.

Luką badawczą, którą Habilitant zaobserwował w bardzo szerokiej analizie danych dla hybryd PUR-POSS było niejednoznaczne/dwukierunkowe podejście do wypełniacza jakim jest POSS wynikające z jego sztywno-elastycznej struktury w ujęciu rdzeń-powłoka i co z tym jest związane niejednoznaczna interpretacja wyników badań. Habilitant zatem poddaje pod wątpliwość sposób kwalifikacji POSS ze względu na rozmiar: jako duże cząsteczki, czy jako nanocząstki, w ujęciu ich wpływu na przejście szkliste. Dodatkowo Habilitant podkreśla tendencję POSS do organizowania się w nanometryczne kryształy co także wpływa na otrzymane wyniki i ich interpretację.

O dobrej znajomości tematyki świadczy zamieszczenie w autoreferacie 80 pozycji literaturowych z lat 1921-2022, w tym 6 prac Habilitanta z poza cyklu habilitacyjnego. Habilitant na podstawie analizy literatury tematu i badań własnych stwierdza, że POSS wpływają na mobilność makrocząsteczek również poprzez inne mechanizmy, wśród których wyszczególnia: immobilizację wokół sztywnych struktur, tworzenie mikrometrycznych agregatów przez cząsteczki POSS lub segmenty bogate w POSS oraz wpływ na strukturę chemiczną końcowego materiału bezpośrednio poprzez udział w reakcjach chemicznych lub poprzez zmianę kinetyki reakcji.

W dalszej części autoreferatu znajduje się opis głównych osiągnięć naukowych Habilitanta, omówienie mniej lub bardziej szczegółowo prowadzonych badań i otrzymanych wyników oraz podsumowanie. Na podkreślenie zasługuje fakt bardzo rzetelnego podejścia do przygotowania autoreferatu, który czyta się dobrze. Aczkolwiek w pracy Habilitant popełnił

wiele niezgrabności językowych (czy kolokwializmów) wynikających prawdopodobnie z bezpośredniego tłumaczenia określeń i sformułowań z języka angielskiego, ale nie mają one zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy.

Cykl omawianych artykułów Habilitant podzielił na 6 podrozdziałów obejmujących takie zagadnienia jak:

- Analizę wpływu sposobu wiązania POSS w elastomerach poliuretanowych z aromatycznymi segmentami, gdzie POSS jest wprowadzany na etapie prepolimeryzacji [A1, A2, A3, A5], w tym w szczególności przeanalizował trzy warianty umiejscowienia POSS: wzdłuż głównego łańcucha [A1], jako wiązania krzyżowe [A2] oraz polimery gwiaździste na bazie POSS zmieszane w matrycy [A3].
- Analizę wpływu sposobu wiązania POSS w elastomerach poliuretanowych z alifatycznymi segmentami [A6, A9], gdzie jako matryce zastosowano diizocyjanian heksametylenu (HDI) zamiast zastosowanego uprzednio diizocyjanianu metylenodifenyłu (MDI). Do badania wybrano dwa sposoby inkorporacji POSS, a mianowicie konfigurację, w której POSS stanowi grupę boczną łańcucha polimerowego [A6] i kompozyt (blenda) polimer-POSS [9].
- Analizę dynamiki tworzenia struktur uporządkowanych w zależności od stężenia POSS dla blendy poliuretan-POSS otrzymanej w stanie stopionym [A8].
- Analizę sieci bezizocyjanianowych poliuretanów modyfikowanych POSS, gdzie maksymalna zawartość POSS wynosiła 15 %wag. w tym analizowano: mobilność w suchych materiałach, oraz hydratację i plastyfikację wodą [A10]. I jest to moim zdaniem najbardziej wartościowa praca z całego przedstawionego cyklu publikacji.
- Analizę wpływu POSS w poliuretanach z ciekłokrystalicznymi segmentami sztywnymi [A11].
- Wzmianka o piankach poliuretanowych modyfikowanych POSS [A7], bardzo krótko opisany temat – tylko dwa akapity (pół strony, 18 wierszy).

Habilitant syntetycznie i klarownie przedstawił w autoreferacie analizowane procesy fizyko-chemiczne, które szczegółowo opisał w przedstawionych do oceny pracach. Jako obiekty badań wybrał atrakcyjne materiały dla zastosowań użytkowych PUR i POSS. Bezwzględnie analizę danych ułatwiłoby podczas czytania autoreferatu zamieszczenie wzorów chemicznych dla każdego analizowanego związku, a nie tylko ich szczegółowy opis, biorąc pod uwagę także fakt, iż w kilku przypadkach artykuły z cyklu habilitacyjnego są rozwinięciem wcześniejszych prac Habilitanta (A3 i 52, 72, 73; A7 i 87; A11 i 88 (prof. K. Pielichowski)). Autoreferat wzbogaciły by też bez wątpienia tabele przedstawiające zbiorcze podsumowanie analizy wybranych parametrów fizyko-chemicznych dla wszystkich badanych układów.

Habilitant udowodnił, iż w badanym układzie współistnieje więcej niż jeden mechanizm wpływu POSS na ruchliwość układu, który jest zależny zarówno od rodzaju analizowanego układu jak i dominacji w danym układzie konkretnego mechanizmu. Sformułowany wniosek końcowy osiągnięcia może w pierwszym momencie wydawać się

oczywisty, ale dogłębna analiza toku rozumowania Habilitanta pozwala na stwierdzenie, iż złożoność rozpatrywanych układów w aspekcie badań termicznych i dielektrycznych w korelacji do struktury chemicznej układów dwuskładnikowych jest właściwa i spójna. Habilitant dostarczył dowodów na to, że relaksacja (α') towarzysząca dynamicznemu przejściu szklistemu (relaksacja α) poliuretanów jest związana z dynamiką „uwięzienia” elastycznych łańcuchów w przestrzeni międzyfazowej wokół sztywnych domen.

Habilitant sformułował hipotezę, że w dynamicznym przejściu szklistym segmenty o różnych czasach relaksacji mogą wykazywać różnice w odpowiedziach termicznych, dielektrycznych i mechanicznych. Zabrakło w postawionej hipotezie konkretnych wartości liczbowych podobnie jak w szczegółowym opisie w autoreferacie osiągnięć w poszczególnych artykułach jak przedstawiam poniżej uwypuklając istotne osiągnięcia Habilitanta.

Analiza badań Habilitanta opisanych w [A1, *Macromolecules*, 2013, 9 stron; A2, *Macromolecules*, 2015, 13 stron; A3, *Macromolecules*, 2016, 11 stron] pozwala na stwierdzenie, iż w zakresie wpływu sposobu wiązania POSS w elastomerach poliuretanowych z aromatycznymi segmentami, Habilitant poprzez zastosowanie metod SEM (*scanning electron microscopy*), AFM (*atomic force microscopy*), SAXS (*small-angle X-ray scattering*), NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), DSC, MDSC (*conventional and modulated differential scanning calorimetry*), TSDC, DRS (*thermally stimulated depolarization currents, dielectric relaxation spectroscopy*) i DMA (*dynamic mechanical analysis*) udowodnił, iż:

- wprowadzenie POSS wpływa na dynamikę molekularną poliuretanów za pomocą więcej niż jednego mechanizmu.
- Dla matrycy i innych poliuretanów opartych na aromatycznych, sztywnych izocyjanianach, obecny jest tryb relaksacji α' (wolniejszy niż główne dynamiczne przejście szkliste - relaksacja α), który według Habilitanta należy przypisać spowolnionej dynamice segmentów polieterowych zakotwiczonych na sztywnych mikrodomenach.
- relaksacja α' ma ewentualnie tylko minimalny wkład w termiczne i mechaniczne przejście szkliste, co przypomina zachowanie tak zwanej sztywnej frakcji amorficznej (ang. rigid amorphous fraction, RAF) wokół krystalitów lub nanocząstek.

Analiza badań Habilitanta opisanych w [A6, *Polymer*, 2018, 12 stron i A9, *Molecules*, 2020, 21 stron] pozwala na stwierdzenie, iż w zakresie wpływu sposobu wiązania POSS w elastomerach poliuretanowych z alifatycznymi sztywnymi segmentami [A6, A9], gdzie jako matryce zastosowano diizocyjanian heksametylenu (HDI), zaś jako nanomateriał POSS i PEG-POSS, Habilitant poprzez zastosowanie metod SAXS/WAXS (*small/wide-angle X-ray scattering*), ATR-FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*), DSC, DRS, SEM, AFM, udowodnił, iż:

- mikrodomeny matrycy na bazie HDI są częściowo krystaliczne, zaś na bazie MDI są w pełni amorficzne.
- Kalorymetryczny etap zeszklenia (DSC) jest wyraźnie widoczny tylko dla matrycy na bazie HDI.

- Niższą temperaturę zeszklenia ma matryca na bazie HDI niż na bazie MDI, co jest związane z pełniejszą separacją mikrofaz na bazie HDI, oraz zdaniem Habilitanta może być również związane ze zwiększoną ruchliwością segmentów na bazie HDI w porównaniu do segmentów na bazie MDI.
- W matrycy na bazie HDI występuje bardzo słaba relaksacja (α') towarzysząca głównej relaksacji (α). Ilościowa charakterystyka relaksacji α' została zaproponowana przez Habilitanta w [A9]. Dynamiczne przejście szkliste (relaksacja α) jest symetryczne.
- POSS ma bardzo ograniczony wpływ na kalorymetryczną temperaturę zeszklenia matrycy, pomimo wyraźnego ograniczającego wpływu na stopień separacji mikrofazowej.
- Wartość ciepła właściwego ΔC_p podczas przejścia szklistego silnie maleje wraz ze wzrostem stopnia separacji mikrofazowej. Rozbieżność polega na tym, że dynamiczne przejście szkliste (relaksacja α) znacznie zwalnia wraz ze wzrostem zawartości POSS, jak przedstawiono na wykresie Arrheniusa i jak określono ilościowo przez pomiar dielektrycznej temperatury zeszklenia. Rozbieżność tę Habilitant wyjaśnia, analizując kształt relaksacji α , która staje się stopniowo asymetryczna wraz ze wzrostem zawartości POSS, z wyraźnym poszerzeniem po stronie wysokich częstotliwości.
- Model zaproponowany w [A6] zakłada, że podczas gdy dynamiczne przejście szkliste obserwuje się w niższych częstotliwościach, wolniejsze procesy mają coraz słabszą odpowiedź termiczną, co wyjaśnia również malejąca wartość ΔC_p . Podobne obserwacje otrzymano dla matrycy opartej na MDI z tą różnicą, że rozkład czasów relaksacji w układach opartych na HDI jest ciągły, w przeciwieństwie do stosunkowo gwałtownej zmiany ruchliwości w przypadku układu na bazie MDI (dwie różne relaksacje).
- Wprowadzenie do matrycy PU podczas syntezy PEG-POSS (poly(ethylene glycol) tak jak w [A3]) wpłynęło na zmianę zeszklenia kompozytów w związku ze zmianą morfologii układu w skali poniżej μm . Zaobserwował domeny typu rdzeń-powłoka.
- Przejście szkliste zachodzi w węższym zakresie temperatur: temperatura początkowa przejścia szklistego pozostaje praktycznie stała, podczas gdy temperatura końcowa wyraźnie się obniża. Jednocześnie obserwowany jest silny spadek wartości ΔC_p .
- Skala czasowa relaksacji α jest podobna we wszystkich materiałach, ale jej siła wzrasta wraz z zawartością POSS, co Habilitant wyjaśnił poprzez odniesienie się do modelu, w którym przejście szkliste (kalorymetryczne i dielektryczne) stanowi ciągłe spektrum procesów o radykalnie różnych odpowiedziach dielektrycznych i termicznych. Stwierdził, iż POSS najprawdopodobniej tłumi odpowiedź termiczną wolnych procesów i zwiększa odpowiedź dielektryczną.
- Habilitant zaproponował dopasowanie modelu Wübbenhorsta i Van Turnhouta opartego na pierwszej pochodnej $\epsilon'(f)$ w celu obserwacji dynamiki w wyższych temperaturach, w obszarze, w którym efekty przewodnictwa prądu stałego zazwyczaj przysłaniają zjawiska dipolarne.
- Zaobserwował bardzo słabą relaksację α' w szerokim zakresie temperatur i dostarczył dowodów na to, że można ją opisać zależnością temperaturową Vogela – Fulchera – Tammana. Co potwierdza, że jest związana z dynamiką łańcuchów unieruchomionych na sztywnych strukturach.

- Wraz ze wzrostem zawartości POSS wzrasta również przewodnictwo układu, pomimo minimalnego wpływu na dynamikę segmentów, co zdaniem Habilitanta jest związane ze znacznie wyższą przewodnością POSS w porównaniu do matrycy poliuretanowej, ale nie rozwija tego zadnienia w autoreferacie.

Analiza badań Habilitanta opisanych w [A8, J. Polym. Sci. Part B, 2019, 10 stron] pozwala na stwierdzenie, iż w zakresie dynamiki tworzenia struktur uporządkowanych w zależności od stężenia POSS dla blendy poliuretan-POSS otrzymanej w stanie stopionym w wylączarce laboratoryjnej poprzez fizyczne zmieszanie komponentów, i precyzyjne wyżarzanie w różnych temperaturach, Habilitant poprzez zastosowanie metod SEM, TEM, TGA (*thermogravimetric analysis*), X-ray, DSC, DMA (*dynamic mechanical analysis*) udowodnił, iż:

- Uporządkowanie w mniejszej skali długości powstaje wewnątrz sztywnych mikrodomen z uwagi na fakt, iż zastosowany poliuretan miał krystaliczne sztywne domeny.
- Zdaniem Habilitanta POSS spowalnia zarodkowanie sztywnych domen w jednorodnie zmieszonym stopie w wysokich temperaturach, w odróżnieniu do wyników badań Kobersteina i wsp. [78], którzy stwierdzili, iż sztywne segmenty krystalizują z jednorodnego stopu zawierającego zarówno sztywne, jak i elastyczne segmenty.
- Zaobserwował, iż w niższych temperaturach POSS przyspiesza proces, choć według modelu Kobersteina, krystalizacja twardych segmentów zachodzić powinna w już oddzielonych fazowo sztywnych domenach.
- POSS wpływa na wewnętrzny stopień krystaliczności w sztywnych domenach w zależności od historii termicznej materiałów. Zaobserwował, iż podczas procesu wylączania prowadzonego do schłodzonego stopu POSS hamuje krystalizację sztywnych domen, odwrotne zachowanie zaobserwowano podczas kontrolowanego chłodzenia ze stopu, co jest zgodne z modelem Kobersteina.
- Zaobserwował zwiększenie ruchliwości fazy elastycznej przez dodanie niewielkich ilości POSS (od 0,5 do 2 wt %), o czym świadczy spadek T_g o 5 K do 1 %wag. POSS, ale następnie ponownie wzrasta. Obserwowane zachowanie Habilitant wyjaśnia interakcją między trzema przeciwstawnymi mechanizmami: wzrostem stopnia separacji mikrofaz i objętości swobodnej oraz ograniczeniem mobilności przez agregaty POSS.

Analiza badań Habilitanta opisanych w [A10, Polymer, 2022, 16 stron] pozwala na stwierdzenie, iż w zakresie sieci bezizocyjanianowych poliuretanów (poli(hidroksyuretanów)) modyfikowanych POSS (z jedną i trzema grupami glicydylowymi (1ep-POSS i 3ep-POSS, gdzie maksymalna zawartość POSS wynosiła 15 %wag.), Habilitant poprzez zastosowanie metod SEM, DSC, DRS udowodnił, iż:

- Otrzymane układy są bardzo higroskopijne, co jest nieco zaskakującym wynikiem, gdyż wiadomym jest, iż wadą izocyjanianów jest ich duża wrażliwość na wilgoć, dlatego alternatywą są bezizocyjanianowe układy. Bezizocyjanianowe poliuretany wykazują zwiększoną odporność chemiczną, stabilność termiczną, zmniejszoną podatność na hydrolizę oraz porównywalne właściwości mechaniczne w stosunku do konwencjonalnych

poliuretanów. W celu przeprowadzenia badań i określenia mobilności w suchych układach materiały osuszano za pomocą P_4O_{10} .

- Główne punkty hydratacji poliuretanów, tj. grupy karbonylowe, zazwyczaj związane są w sztywnych mikrodomenach przez wiązania wodorowe, aczkolwiek w omawianym przypadku tworzenie wewnątrz łańcuchowego wiązania wodorowego jest raczej zdaniem Habilitanta ograniczone ze względu na przeszkody steryczne (grupy uretanowe są blisko węzłów sieci), co powoduje, iż grupy hydrofilowe mają swobodę łączenia się przez wiązania wodorowe z cząsteczkami wody.
- Materiały poddano kondycjonowaniu nad nasyconymi roztworami soli w środowiskach o stopniowo rosnącej wilgotności względnej (max. 97%).
- Udowodniono, iż otrzymane izotermy sorpcji wody pokrywają się z krzywymi opisywanymi w trójwarstwowym modelu Guggenheima Andersona DeBoera.
- Dla wilgotności 97% matryca zaabsorbowała 60 %wag. wody, co spowodowało obniżenie temperatury zeszklenia materiału o 80 K.
- Uplastycznienie opisano w kategoriach modelu Kwei dla mieszanin, wskazującego na oddziaływanie polimer-woda według zasad entalpii.
- Stwierdził, iż obie zastosowane cząsteczki POSS (1-ep-POSS i 3-ep-POSS) ograniczały absorpcję wilgoci i zmniejszały plastyfikację, ale POSS stanowiący węzły sieci ograniczył plastyfikację bardziej, ze względu na zmniejszoną zdolność pochłaniania wody. Efekt ten Habilitant zinterpretował obecnością sztywniejszej struktury sieci i niższej hydrofilowości jej węzłów (POSS) w porównaniu do węzłów sieci tworzonych przez cząsteczki cyklicznego węglanu.
- Lokalna ruchliwość matrycy bezizocyjanianowej nie różni się znacząco od ruchliwości konwencjonalnych poliuretanów, a relaksacje γ i β zgodne są z danymi literaturowymi.
- Relaksacje β obserwował nawet dla osuszonych poli(hydroksyuretanów) - nie obserwował dla PUR izocyjanianowych. Habilitant otrzymane wyniki próbuje interpretować poprzez poszukiwanie zależności relaksacji od grup hydroksylowych, powstających podczas reakcji w pobliżu ugrupowań uretanowych.
- Monofunkcyjny POSS powoduje obniżenie temperatury T_g , co odzwierciedla zwiększenie ruchliwości układu w niskich temperaturach (niskiej częstotliwości). Potwierdza to również fakt, że otrzymane wartości ΔC_p są wyższe niż oczekiwane w przypadku, gdy POSS nie oddziałuje z matrycą, co wskazuje na zwiększenie ilości stopni swobody w ruchliwości polimeru.
- W wyższych temperaturach (wyższych częstotliwościach), badania spektroskopii dielektrycznej wykazały dokładnie odwrotny efekt, tj. spowolnienie relaksacji α , co Habilitant stara się wytłumaczyć poprzez zastosowanie wykresów Arrheniusa i dopasowanie do równania VFT i ekstrapolację do równoważnego czasu relaksacji 100 s. Wówczas wynikowa dielektryczna temperatura T_g wykazuje ten sam trend, co kalorymetryczna.
- Przy dużej zawartości 1-ep POSS, zaobserwowano (DSC, DRS) obecność drugiej, szybszej relaksacji co przypisywane jest segmentom zakończonym POSS, a więc o ruchliwości nie ograniczonej węzłami sieci.

- Wprowadzenie 3-ep POSS w ilości 5 %wag. powoduje wzrost temperatury zeszklenia, co wskazuje na ograniczoną ruchliwość, ponieważ lokalne upakowanie łańcuchów jest wyższe wokół węzłów sieci, a zatem wokół węzłów ruchliwości musi być nieco ograniczona.
- Przy wyższych zawartościach POSS zaobserwował trend odwrotny do powyższego, co z kolei Habilitant przypisuje najprawdopodobniej niepełnemu przereagowaniu POSS (wbudowaniu POSS chemicznie do układu nie jako węzła sieci, ale jako: (a) grupy bocznej lub (b) w strukturę łańcucha).
- Zaobserwował, że ΔC_p maleje wraz ze wzrostem zawartości POSS oraz pojawia się druga relaksacja (α'), wolniejsza niż α , ale łączącej się z nią w niskich częstotliwościach i temperaturach.
- Nie zaobserwował w badanym zakresie temperatur i częstotliwości silnych relaksacji typu Maxwella-Wagnera-Sillarsa. Habilitant stwierdza, iż możliwym jest maskowanie ich przez bardzo silne efekty polaryzacji elektrod konkludując, iż prawdopodobnie POSS ma bezpośredni wpływ na ruchliwość ładunku w kompozytach.

Analiza badań Habilitanta opisanych w [A11, Polymer, 2023, 12 stron] pozwala na stwierdzenie, iż w zakresie wpływu POSS trójfunkcyjnego w poliuretanach z ciekłokrystalicznymi (nematycznymi) segmentami sztywnymi, gdzie matrycą jest elastomer poliuretanowy MDI-PTMG (4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) i poly(tetramethylene ether) glycol), Habilitant poprzez zastosowanie metod SAXS, DSC, DMA, DRS udowodnił, iż:

- Materiały wykazują separację mikrofazową, gdzie rolę domen sztywnych pełnią domeny ciekłokrystaliczne.
- POSS trójfunkcyjny w matrycy polimeru powodował dość luźne sieciowanie bogatej w mezogen części segmentów.
- Obie relaksacje międzyfazowe wykazywały zmianę dynamiki lub intensywności podczas przejść kryształ - nematyk i nematyk - ciecz izotropowa.
- Kalorymetryczna temperatura zeszklenia wzrosła nieznacznie wraz ze wzrostem zawartości POSS, podobnie jak w przypadku temperatury maximum piku relaksacji α (wyznaczonej z krzywych DMA).
- Dielektryczna temperatura zeszklenia była stabilna, co Habilitant argumentuje różną odpowiedzią termiczną i dielektryczną dipoli o różnych czasach relaksacji.
- Wprowadzenie POSS do układów ciekłokrystalicznych powoduje wzrost parametru siły D relaksacji α .

Analiza badań Habilitanta opisanych w [A7, Polymer Bulletin, 2019, 12 stron] pozwala na stwierdzenie, iż w zakresie wpływu POSS w piankach poliuretanowych Habilitant poprzez zastosowanie metod DSC i DMA, udowodnił, iż w badanych układach zachodzi relaksacja segmentów sztywnych i usztywnienie segmentów, którym przypisuje sieciowanie zarówno chemiczne (wielofunkcyjny POSS), jak i fizyczne (agregacja POSS) oraz plastyfikację układu przy zwiększaniu zawartości POSS i stopniowym zakłócaniem integralności sieci chemicznej.

Podsumowując, przedstawione do oceny publikacje są dobrze przemyślane, zawierają logiczne wnioski poparte zarówno teorią jak i eksperymentem opartym na właściwie zastosowanych metodach badawczych. Wśród istotnych elementów nowości należy wyróżnić wręcz detaliczną analizę wpływu bezpośredniego i pośredniego POSS na właściwości PUR jako:

- indywiduala chemiczne, mające wpływ na dynamikę procesów w zależności od roli i umiejscowienia POSS,
- rozcieńczalniki, w rozumieniu modeli mieszania, gdzie kluczową rolę odgrywają niereaktywne grupy wierzchołkowe,
- nanocząstki, nanoaglomeraty ograniczające dynamikę polimeru w otoczeniu nanordzenia, czasami tworząc wokół niego sztywną frakcję amorficzną, o dynamice nieco wolniejszej niż dynamika matrycy (relaksacja α').
- czynnik pośredni wpływający na mikromorfologię (separację faz) układów na którą wpływ mają także mechanizmy związane z zmianą architektury łańcucha, kompatybilności segmentów sztywnych i elastycznych, oraz dynamiki przejścia od nieuporządkowania do uporządkowania.
- czynnik pośredni wpływający na zdolność absorpcji wody przez matrycę i efekt plastyfikacji.

Przedstawione do oceny osiągnięcie opisane w autoreferacie na podstawie cyklu 11 publikacji stanowi znaczący wkład w rozwój dyscypliny fizyka. Tym samym został spełniony zasadniczy warunek ubiegania się o stopień doktora habilitowanego określony w art. 219 ust. 1 punkt 2 lit. b ustawy.

3. Ocena pozostałego dorobku naukowego o których mowa w art. 219 ust. 1 punkt 3 ustawy oraz dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Habilitant oprócz działalności naukowej stanowiącej główne osiągnięcie i poparte 11 artykułami naukowymi wykazywał także istotną aktywność naukową zarówno w zakresie zmiany obiektów badań jak i miejsca ich realizacji, co zasługuje na podkreślenie.

Habilitant przedstawił poza cyklem publikacyjnym inne artykuły stanowiące jego dorobek naukowy. Bliższa ich kwerenda pozwala stwierdzić, że Habilitant opublikował: 1 rozdział w monografii *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites*, Wiley 2016 oraz sumarycznie 47 artykułów (w tym 11 obejmujące cykl habilitacyjny), przy czym 41 zostało opublikowanych po doktoracie. Indeks Hirscha Habilitanta, według bazy Scopus (stan na 18.02.2024) wynosi 19. Habilitant wygłosił wykład plenarny w 2022 na konferencji 1st Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry & Materials Science, Split, Chorwacja, oraz był współautorem po doktoracie 10 prezentacji na konferencjach krajowych i międzynarodowych (3 prezentacje przed doktoratem). Po doktoracie Habilitant odbył dwa długoterminowe staże naukowego (Politechnika Krakowska i Uniwersytet Techniczny w Monachium). Po uzyskaniu stopnia doktora Habilitant uczestniczył jako wykonawca w 3

projektach finansowanych przez NCN czy NCBR. Był recenzentem 58 prac w czasopismach międzynarodowych (Materials Today Communications (1), Macromolecules (1), ACS Applied Materials and Interfaces (9), Biomacromolecules (1), Polymer (6), Colloid and Polymer Science (15), Reactive and Functional Polymers (3), Polymer Bulletin (24), Polymers (13), Materials (2), Molecules (3), Nanomaterials (1), Foods (1), Coatings (2)).

Habilitant aktywnie działa także na niwie popularyzacji nauki w postaci przygotowywania i wygłaszania wykładów, przygotowania ćwiczeń oraz ich praktyczną realizację na Politechnice Krakowskiej, TUM (Monachium) i Narodowej Politechnice „Metsoveio” (Ateny). Otrzymał nagrodę zespołową Rektora Politechniki Krakowskiej w roku 2019, oraz 4 nagrody im. Thomaidis za postępy w nauce, Politechnika „Metsowio” w latach 2007/2008, 2008/2009, 2009/2010, 2010/2011. Habilitant był promotorem 22 prac inżynierskich i magisterskich. Działa także aktywnie na niwie popularyzacji nauki poprzez współudział w organizacji konferencji czy też szkoleń oraz pomocy w tworzeniu laboratorium badawczego na PK poprzez konsultacje w zakresie doboru aparatury rentgenowskiej i SEM.

Podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej w Grecji Habilitant współpracował z Narodowym Centrum Badawczym w Kairze (Egipt) w zakresie hiperrozgałęzionych poliuretanów i nanokompozytów poliamidowych, Leibnitz Centre for Polymer Research w Dreźnie (Niemcy) w obszarze kompozytów PMMA oraz z Uniwersytetem Nauki i Technologii w Pradze (Czechy) w zakresie nanostrukturalnych układów epoksydowych (sumarycznie powstały 4 artykuły).

Po ukończeniu studiów doktoranckich w 2011 roku, Habilitant został wcielony do armii greckiej. Przeszedłem szkolenie żołnierskie w korpusie pancernym, a następnie służył jako ekspert naukowy w biurze standaryzacji w sztabie generalnym armii greckiej (korpus uzbrojenia).

Po doktoracie Habilitant pracował/uje na Politechnice Krakowskiej (2012-2014 post-doc i od 2016 adiunkt) i Uniwersytecie Technicznym w Monachium w Niemczech (TUM, 2014-2016 stypendysta i pracownik naukowo-dydaktyczny). W TUM Habilitant zajmował się analizą morfologii elektrolitów kopolimerowych do baterii litowo-polimerowych na bazie kopolimerów diblokowych polistyren-poli(tlenek etylenu) modyfikowanych nanocząstkami krzemionki, oraz analizą polimerów termoczułych w aspekcie określenia procesu współrozpuszczalności poli-N-izopropylakryloamidu w układach woda-metanol. Prowadzone badania mają duży potencjał aplikacyjny i zaowocowały sumarycznie opublikowaniem 7 artykułów.

Ponadto podczas zatrudnienia w TUM (2014-2016) pracował jako naukowiec ds. instrumentów w laboratorium rentgenowskim Katedry i współpracował z: Narodowym Centrum Badań Grecji nad polimerami termoczułymi, Wydziałem Chemii TUM (Niemcy) nad materiałami nanokompozytowymi, Wydziałem Farmaceutycznym Uniwersytetu Ludwig Maximilian (Monachium, Niemcy) nad nośnikami szczepionek, Centrum Badawczym Juelich (Garching, Niemcy) w zakresie nanokompozytowych poliuretanów z wtrąceniami magnetycznymi (sumarycznie powstało 6 artykułów). Habilitant uczestniczył także w badaniach w synchrotronie (Elettra, Triest, Włochy) i reaktorach (Heinz Maier-Leibnitz Centre, Garching, Niemcy i Institut Laue-Langevin, Grenoble, Francja). Na Uniwersytecie w

Rostocku Habilitant zajmował się kalorymetrią „flash” i chipową, pracując na urządzeniach prototypowych przed ich komercjalizacją, co znacznie poszerzyło jego wiedzę.

W Polsce współpracował/uje z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, Akademią Górniczo-Hutniczą, Warszawskim Uniwersytetem Medycznym i Uniwersytetem Jagiellońskim.

Bezwzględnie, należy stwierdzić, iż Habilitant jest pasjonatem-eksperymentatorem zagadnień w zakresie spektroskopii dielektrycznej i DSC oraz analizy danych dla różnych obiektów badawczych, co świadczy o jego szerokiej wiedzy i umiejętnościach badawczych, czego potwierdzeniem są także odbyte szkolenia z zakresu wybranych metod analizy instrumentalnej oraz jego zaangażowanie w organizację konferencji jako członek komitetu naukowego/programowego/organizacyjnego. Jest także członkiem Polskiego Towarzystwa Kalorymetrii i Analizy Termicznej oraz członkiem Greckiego Towarzystwa Polimerowego. Mam nadzieję, iż dalsze prace naukowe Habilitanta będą ukierunkowane nie tylko na obszerną analizę termiczną i kalorymetrię różnych materiałów, ale, że będą podążały także w kierunku zastosowań praktycznych.

Wobec powyższego należy uznać, iż Habilitant realizuje aktywność naukową w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej w stopniu bardzo dobrym z dużym aspektem aplikacyjnym. Tym samym został spełniony zasadniczy warunek ubiegania się o stopień doktora habilitowanego określony w art. 219 ust. 1 punkt 3 ustawy.

Wniosek

Na podstawie szczegółowej analizy dorobku naukowego, oraz przedstawionego do oceny autoreferatu dr Konstantinosa Raftopoulou można stwierdzić, co następuje:

- ✓ Dr Konstantinos Raftopoulos jest wysoko wykwalifikowanym badaczem-specjalistą w dziedzinie fizyki w zakresie interpretacji zjawisk fizyko-chemicznych, w tym w szczególności przejścia szklistego kompozytów, kopolimerów, nanomateriałów i posiada umiejętności do samodzielnej pracy badawczej.
- ✓ Przedłożony do oceny cykl 11 publikacji jest spójny i monotematyczny.
- ✓ Dr Konstantinos Raftopoulos potrafi nawiązać współpracę z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi poszerzając tym samym zakres prowadzonych prac badawczych o inne zagadnienia.

Stwierdzam zatem, że rozprawa habilitacyjna dr Konstantinosa Raftopoulou spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Agnieszka Lwan