

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina
emerytowany profesor zwyczajny
Politechniki Rzeszowskiej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej pt. *Macroscopic rheological properties of macromolecular solutions*

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest drukiem zwartym wydanym przez Instytut Chemii Fizycznej PAN. Liczy ona 94 strony plus 18 stron wstępnych, oddzielnie ponumerowanych cyframi rzymskimi. Część wstępna zawiera strony tytułowe, podziękowania, spis treści, wykaz stosowanych skrótów oraz streszczenia: polsko- i angielskojęzyczne. Właściwa rozprawa została zredagowana w języku angielskim i składa się z pięciu rozdziałów noszących nazwy: *Introduction and the purposes of the Ph.D. dissertation* (4 str.), *Literature review* (17 str.), *Materials and methods* (15 str.), *Experimental results* (30 str.) oraz *Summary and conclusions* (4 str.). Ponadto Autorka zamieszcza wykaz rysunków, tabel oraz spis cytowanej literatury, liczący 120 pozycji.

Moja ocena pracy obejmuje trzy zagadnienia:

1. Znaczenie i aktualność podjętej tematyki badawczej.
2. Fachowość wykonanych badań i interpretacji uzyskanych wyników.
3. Sposób zredagowania rozprawy.

Ad 1.

Makroskopowa lepkość roztworów polimerów jest przedmiotem zainteresowania od zarania badań nad fizycznymi właściwościami roztworów i stopów polimerów. Już twórca nauki o polimerach Hermann Staudinger zauważył związek pomiędzy lepkością roztworu, a masą cząsteczkową rozpuszczonego polimeru. W latach 40-tych, 50-tych i 60-tych ubiegłego wieku ukazało się wiele prac teoretycznych, opisujących ciętne właściwości roztworów i stopów polimerów. Niektóre prowadziły do niezwykle złożonych zależności, które najczęściej upraszczano do wyrażeń, takich, jak przedstawione przez Doktorantkę w rozdziale 2. punkt 2. Dzisiaj powiedzielibyśmy, że mają one formę mniej lub bardziej zgodną z koncepcją skalowania. Przykładem jest fundamentalny wzór Marka-Houwinka-Sakurady. O ile jednak dość dobrze rozumiemy od czego zależy makroskopowa lepkość roztworów polimerów, o tyle w skali mikro i nano, relacje łączące budowę środowiska, w którym porusza się obiekt, na opór jego płynięcia lub obrotu wciąż jest przedmiotem dociekań. Te właśnie zagadnienia są przedmiotem rozprawy przedłożonej do oceny. A zatem, w mojej opinii, rozprawa podejmuje ważne i aktualne zagadnienia badawcze.

W istocie oceniana praca doktorska składa się z dwóch odrębnych części, których wspólnym mianownikiem, oprócz dociekań dotyczących lepkości złożonych cieczy w różnych skalach długości, są metody badawcze: pomiary reometryczne oraz badania z zastosowaniem korelacyjnej spektroskopii fluorescencyjnej (Fluorescence Correlation Spectroscopy). W pierwszej części Autorka analizuje lepkość wodnych roztworów poli(tlenku etylenu) oraz bada opór dla ruchu cząstek, jaki stawiają te roztwory. W drugiej opisuje reologiczne właściwości lizatów bakterii *Escherichia Coli* oraz weryfikuje tezę, wg której lizaty te są przykładem tzw. aktywnej materii.

Reasumując, uważam, że tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej jest aktualna i nowoczesna.

Ad 2.

Doktorantka wykorzystała w swoich eksperymentach dwie instrumentalne metody badawcze. Po pierwsze reometrię rotacyjno-oscylacyjną z wykorzystaniem geometrii płyta-stożek lub płytka-płytki. Przy użyciu reometru prowadziła pomiary ze zmienną amplitudą lub zmienną szybkością ścinania. Drugą stosowaną metodą badawczą była korelacyjna spektroskopia fluorescencyjna służąca do pomiarów ruchu translacyjnego lub obrotowego sond dekorowanych fluorescencyjnie o różnej wielkości. Jak można wnioskować z tytułów publikacji, których współautorką jest Doktorantka, stała się Ona specjalistką w stosowaniu tej drugiej metody badawczej. Z tego względu oceniam, że eksperymenty wykonane przez p. Wiśniewską nie budzą zastrzeżeń, a wyniki pomiarów oboma stosowanymi metodami zostały fachowo zinterpretowane. Doktorantka wykazała, że lepkość makroskopowa wodnych roztworów poli(tlenku etylenu) w temperaturze 25°C może być opisana prostym równaniem (równanie 4.1) z wykorzystaniem dwóch parametrów molekularnych: promienia hydrodynamicznego R_h i długości korelacji ξ w wersji niezależnej od masy cząsteczkowej, a jedynie od stężenia. Tylko jeden parametr we wspomnianym równaniu, wykładnik a zmienia wartość po przekroczeniu stężenia, powyżej którego kłębki polimeru wzajemnie się przenikają. Na podstawie danych literaturowych i zależności lepkości od temperatury możliwe stało się określenie wartości współczynnika oddziaływań segment-segment i segment-rozpuszczalnik oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia roztworu względem rozpuszczalnika, a także wyrażenia opisującego graniczną liczbę lepkościową roztworów (równanie 4.19). Zaproponowana w pracy teoria została ponadto rozszerzona na roztwory poli(tlenku etylenu) o różnych masach cząsteczkowych i o różnych stężeniach, dając dobrą zgodność danych eksperymentalnych z obliczonymi, bez konieczności stosowania dodatkowych parametrów dopasowania. W pomiarach oporu, jaki dla ruchu translacyjnego sondy molekularnej o wymiarach w skali nano stawiają roztwory polimeru, dobrą zgodność eksperymentów z obliczeniami uzyskała Doktorantka, stosując taką samą relację skalowania, jak dla lepkości makroskopowej. W tych przypadkach promień

hydrodynamiczny makrocząsteczek w roztworze zastąpiony został promieniem efektywnym. Ten ostatni, a raczej kwadrat jego odwrotności, był sumą kwadratów odwrotności R_h i promienia sondy. Również w tym przypadku zaproponowana została relacja o ogólnym charakterze, opisująca lepkość efektywną, jaką napotykają sondy o różnych wymiarach w złożonych cieczach, w tym przypadku w mieszanych roztworach polimerów. Niestety, otwarty pozostaje, jak rozumiem, problem opisu oporów dla ruchu obrotowego sondy z uwagi na powstawanie warstwy wyczerpania (depletion layer).

Jak już wspomniałem, druga część rozprawy ma nieco inny charakter. Jest w zasadzie raportem z przeprowadzonych reologicznych badań lizatów *E.Coli*. Wprawdzie Autorce udało się metodą skalowania uzyskać relację opisującą wartość modułu zachowawczego w funkcji stężenia, z jednym tylko parametrem nastawnym (wzór 4.31), ale nie jestem przekonany o jego szerokiej stosowalności.

Konkluzjami z tej części pracy są, w mojej opinii, fakt, że lizaty są cieczami pseudoplastycznymi typu żelu (w technice określa się tę cechę jako tiksotropię) oraz, że właściwości reologiczne lizatów zależą od sposobu ich preparacji. Zapewne środowisko, jakie tworzą badane przez Doktorantkę ciecze nienewtonowskie, wobec obecności sztywnych cząsteczek - fragmentów DNA i RNA - różni się od środowiska cieczy gęstych, ale zawierających łańcuchy giętkie.

Pozytywnie zakończyła się podjęta przez Doktorantkę próba wykazania, że lizaty *E.Coli* można traktować jako materię aktywną, w której, przez wprowadzenie dodatkowej energii, ułatwione jest płynięcie. Podsumowując tę część recenzji uznaję, że mgr inż. Agnieszka Wiśniewska wykazała w trakcie Swojej pracy bardzo dobre merytoryczne przygotowanie do planowania i interpretacji eksperymentów fizycznych i ma kwalifikacje do podejmowania samodzielnych zadań badawczych.

Ad 3.

Rozprawa doktorska Pani Wiśniewskiej została zredagowana w języku angielskim. Oprócz kilku nieznaczących tzw. literówek nie stwierdziłem w tekście uchybień logicznych lub gramatycznych (uwzględniając mój własny poziom znajomości angielskiego). Z obowiązku recenzenta mam jednak kilka uwag, które w żaden sposób nie zmieniają mojej pozytywnej oceny rozprawy.

- a. Dane, dotyczące promienia bezwładności, jak i promienia hydrodynamicznego, jakie zostały wykorzystane przez Doktorantkę (wzory 3.5 i 3.6 wzięte z poz. [53] i [54]), a także użyte w oryginalnej publikacji (poz. [92]) podane są bez komentarza. Zachowanie rzetelności naukowej powinno, moim zdaniem, skłonić Doktorantkę do uzasadnienia takiego wyboru, gdyż pierwszy ze wzorów pochodzi z pomiarów prowadzonych w 30°C (do źródła wzoru 3.6 nie zdążyłem

dotrzeć). Wyobrażam sobie, że brakujący komentarz Autorki miałby postać typu: wprowadzie temperatury pomiarów R_G i R_h były różne, ale wykładniki w tych wzorach są w zasadzie takie same.

- b. Wiadomo, że rozwiązanie jakiegoś problemu naukowego rodzi kolejne pytania. Czy Doktorantka nie powinna pokusić się o próby weryfikacji Swojej teorii do roztworów innych polimerów z giętkimi molekułami, choćby wykorzystując dane literaturowe, np. wobec roztworów wzorców polistyrenowych? Zwłaszcza, że oryginalna publikacja zawierająca kluczowe rozwiązanie ukazała się już w 2017 r. Roztwory poli(tlenku etylenu) są jednak dość specyficzne, głównie z uwagi na łatwość kontrolowanej syntezy, relatywnie małą dyspersyjność i dobrze zdefiniowaną, prostoliniową budowę, bez istotnych „błędów” w łańcuchach makrocząsteczek. Ich wrażliwość na zmiany temperatury jest powszechnie znana i wykorzystywana. Stąd pytanie czy spotkała się Doktorantka z podobnymi badaniami dla innych polimerów? Czy uzyskane wyniki badań i studia literaturowe ułatwiłyby Autorce wyjaśnienie zjawiska „drag reduction”, którym pływając posługują się ryby?
- c. Komercyjne polimery tlenku etylenu, oznaczane przez Autorkę gwiazdką na rysunkach także mają na ogół dyspersyjność niezbyt dużą, gdyż zwykle otrzymywane są w polimeryzacji anionowej, prowadzącej do powstania polimeru o rozkładzie Poissona wielkości cząsteczek, kiedy to relacja pomiędzy wagowo- (P_w) a liczbowo-średnim (P_n) stopniem polimeryzacji ma postać $P_w \approx P_n + 1$.
- d. Nieco raziło mnie stosowanie przez Autorkę poprawnych skądinąd wyrażen »*elastic modulus* G' « i »*viscous modulus* G'' « lub opisowych, np. '*real part of complex modulus*', podczas, gdy przywykłem do określeń, odpowiednio: *storage modulus* i *loss modulus*. Ale być może to jest czeplanie się przez recenzenta, mimo, że nie jest to błąd, ani uchybienie poprawności. *Nota Bene* prowadzę też krucjatę o uznanie propozycji prof. R.F.T. Stepto (*Polym. Int.* **2010**; 59: 23–24), przyjętej także jako rekomendacja przez Subkomitet Nomenklaturowy Oddziału Makromolekularnego IUPAC, by zrezygnować z określenia *polidispersyjność*, czy też jej miary: *indeksu polidispersyjności*, *PDI*, gdyż, z językowego punktu widzenia, są to ewidentne przykłady tautologii (typu masło maślane). Jeżeli coś jest 'poli', to także 'dyspersyjne', a zupełnym nieporozumieniem wydaje się wewnętrznie sprzeczny termin '*monodispersyjny*'. Stąd rekomendacja, by zamiast terminu '*polydispersity index*, *PDI*' stosować określenie '*dyspersyjność*', zdefiniowane jako $D_M = M_w/M_n$. Termin '*monodispersyjny*' proponuje się zamienić wyrażeniem '*uniform polymer*', czyli '*polimer jednolity*'. Niestety przyznaję, że rekomendacja, o której mowa, jakoś nie znajduje powszechnego uznania, nawet wśród

specjalistów z zakresu chemii i fizyki makrocząsteczek. Na str. 25 Autorka popełniła niezamierzony zapewne błąd w definicji PDI.

- e. We wzorze (4.31) Autorka wykorzystuje jako wartości odniesienia „parametry G_0' i ϕ_0 odnoszące się do najmniejszego udziału objętościowego, dla którego obserwowałam odpowiedź lepkosprężystą” [moje tłumaczenie]. Nie podaje przy tym tych wartości.

Wymienione powyżej uwagi, pytania i komentarze nie wpływają negatywnie rzecz jasna na moją ocenę pracy. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że Doktorantka zgromadziła już bardzo bogaty dorobek naukowy. Dlatego **zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN o nadanie mgr inż. Agnieszce Wiśniewskiej stopnia doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.**

Wrocław, 4 maja 2023 r.



prof. dr hab. inż. Henryk Galina