



CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
Polskiej Akademii Nauk
Dział Funkcjonalnych Polimerów i Materiałów Polimerowych

ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Profesor dr hab. Stanisław Słomkowski

Telefon: (42)-680-3253

Fax: (42)-680-3261

E-mail: stanislaw.slomkowski@cbmm.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej

Macroscopic rheological properties of macromolecular solutions

Informacje ogólne i dotyczące aspektów formalnych rozprawy

Rozprawa doktorska o wymienionym wyżej tytule powstała na podstawie badań przeprowadzonych przez Panią mgr inż. Agnieszkę Wiśniewską pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Hołysta, kierownika *Zespołu fizykochemii materii miękkiej* w Międzynarodowym Studium Doktoranckim Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

Rozprawa została napisana w języku angielskim. Jej integralną częścią są streszczenia w językach polskim i angielskim. Forma rozprawy jest tradycyjna, to znaczy, ma charakter opracowania zwartej a nie „spinki” oddzielnych publikacji. Osobiście wolę recenzować rozprawę przygotowaną w takiej formie, bowiem ułatwia ona ocenę wkładu Doktorantki w prowadzone prace. Pragnę jednocześnie zauważyć, że wybrana forma rozprawy nie oznacza, że Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska nie ma w swoim dorobku prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych. Wprost przeciwnie, na Jej dorobek naukowy składają się nie tylko trzy publikacje ściśle związane z tematyką rozprawy lecz również szesnaście innych.

Zasadniczą część rozprawy stanowią:

- Wprowadzenie wyjaśniające wybór tematyki badawczej.
- Przegląd literatury ilustrujący stan wiedzy w zakresie związanym z planowanymi badaniami.
- Badania własne.
- Podsumowanie.

Rozprawa zawiera również inne istotne elementy, do których odniosę się w dalszej części recenzji.

W zasadniczej części recenzji postaram się przedstawić odpowiedzi na następujące pytania:

- Czy znaczenie dokonanego wyboru celu badań jest wystarczająco ważne aby poświęcić im czas?
- Czy Doktorantka potrafiła prawidłowo opisać przeprowadzone badania i przedstawić ich wyniki w formie naukowego opracowania?
- Czy dysponuje aktualną wiedzą w zakresie prowadzonych badań dotyczących rozprawy?
- Czy w zostały zastosowane właściwe metody badawcze oraz czy opisy doświadczeń są prawidłowe i wystarczające?
- Czy badania odprowadziły do rozwoju wiedzy w obszarze tematyki doktoratu?
- Czy interpretacja uzyskanych wyników odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy?

Uwagi dotyczące wyboru tematyki badawczej

W obecnych czasach wybór tematyki i zakresu prac badawczych stanowiących podstawę pracy doktorskiej musi uwzględniać kilka czynników niejednokrotnie trudnych do jednoczesnego spełnienia. Powinny one wносить istotny wkład do rozwoju nauki mając w miarę możliwości charakter ogólny a jednocześnie odpowiadać potrzebom związanym z zastosowaniami praktycznymi a także być możliwe do wykonania w czasie związanym z reżymem przewidzianym przez system studiów doktoranckich. Doktorantka, w porozumieniu z promotorem postawiła przed sobą trudne zadanie znalezienia równań opartych na możliwie prostych modelach teoretycznych pozwalających na przewidywanie właściwości reologicznych roztworów liniowych polimerów syntetycznych i naturalnych w zależności od rodzaju i parametrów charakteryzujących makromolekuły obecne w układzie, jakości rozpuszczalnika, temperatury i stężenia makromolekuł bądź cząstek. Wybór powyższej tematyki Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska uzasadniła przekonująco rolą zjawisk transportu w układach ciekłych występujących zarówno w procesach technologicznych jak i w organizmach żywych. Uzasadnieniem dokonanego wyboru był również brak równań o wystarczająco szerokim zakresie stosowalności w odniesieniu do mas molowych i dyspersji mas molowych makromolekuł, jednorodności składu chemicznego i przestrzennej skali wielkości badanych zjawisk. Doktorantka postanowiła sprawdzić stosowalność tych równań na przykładach kilku układów należących do bardzo różnych klas. Były to roztwory poli(tlenku etylenu) o masach molowych od kilku tysięcy do miliona oraz o monomodalnych

i bimodalnych rozkładach tych mas a także roztwory o złożonym składzie, których podstawą były lizaty bakterii *Escherichia coli*. Badała zarówno ciecz newtonowskie jak i nienewtonowskie. Badania dotyczyły układów makroskopowych jak i obiektów w skali nano (model sond molekularnych „odczuwających” lepkość otaczającego je środowiska). Rozwiązywane problemy miały więc znaczenie ogólne, odnoszące się do układów o dużym znaczeniu praktycznym. Jestem przekonany, że powodzenie w realizacji zaplanowanych badań wniesie istotny i trwały wkład do rozwoju wiedzy o reologii roztworów związków wielkocząsteczkowych. Wybór tematyki pracy doktorskiej uważam za niezwykle trafny.

Umiejętności przygotowania opracowania naukowego w formie pisemnej

Wspominałem już wcześniej, że forma rozprawy jest tradycyjna. Jej treść została uporządkowana w sposób konsekwentny i logiczny. Zasadniczą część rozprawy zawiera uzasadnienie wyboru tematyki badań. Z jej zawartości wynika, że Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska, świetnie rozumie na czym polega znaczenie pracy i potrafi to przekonywająco uzasadnić. Na tej podstawie uważam, że nie była zwykłą wykonawczynią „zleconych” badań a realizatorką przedsięwzięcia badawczego w pełni przekonaną o wartości prowadzonej pracy. Kolejną część stanowi przegląd literatury. Muszę przyznać, że gdy zaczynałem go czytać zaskoczył mnie podręcznikowy charakter jego początku. Wydawało mi się, że omówienie wielu podstawowych zagadnień mogło być pominięte. Po zastanowieniu uznałem jednak, że taka forma wprowadzenia do przeglądu jest bardziej jego zaletą niż wadą. Uczy bowiem czytelnika początkującego w tej dziedzinie a czytelnikowi lepiej zorientowanemu może służyć jako pomocny poradnik.

Mimo, że przegląd literatury Doktorantka zawarła na zaledwie siedemnastu stronach to obejmuje on najważniejsze prace opublikowane od pierwszej połowy XX wieku (to jest od początku nauki o polimerach) do prac opublikowanych w ostatnich dziesięciu latach. Odnosi się do prac przedstawiających opisy fenomenologiczne zależności makroskopowej lepkości mierzonej od lepkości właściwej i stężeń jak i zależności budowanych na podstawie modeli roztworów polimerów o różnym stopniu złożoności. Z przyjemnością pragnę zauważyć, że ta część została bardzo dobrze napisana.

Podobnie jak w wypadku przeglądu literatury część trzecią poświęconą materiałom i metodom doświadczalnym rozpoczyna przypomnienie pojęć podstawowych, niejednokrotnie o charakterze definicji. Należą do definicje średnich mas molowych polimerów, średniego promienia żyrcji makromolekuł, ich promienia hydrodynamicznego i definicja kłębka statystycznego. Doktorantka poinformowała, że do badań stosowała roztwory poli(tlenku

etylenu) o masach molowych w zakresie od 10^3 do 10^6 g/mol. Nie podała jednak jak masy te były wyznaczone (przypuszczam, że były podane przez producentów) ani, co w wypadku polimerów o małych masach molowych mogło być istotne, jakie były ich grupy końcowe.

Rozprawa zawiera natomiast wyczerpujące informacje o lizatach *Escherichia coli*, wraz z obszernymi komentarzami.

Opis zasady pomiarów i konstrukcji reometru rotacyjnego z elementami rotacyjno-stacjonarnymi typu stożek-płytki i płytki-płytki jest bardzo dobry. Natomiast uważam, że opis badań metodą fluorescencyjnej spektroskopii korelacyjnej byłby lepszy po dodaniu przykładowych wykresów z pomiarów.

Badania własne Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska opisała bardzo dobrze. Opis jest na tyle szczegółowy aby czytelnik mógł zorientować się, jak doświadczenia zostały wykonane i w jaki sposób Doktorantka interpretowała ich wyniki. Przekonała mnie również, że zaproponowana interpretacja była prawidłowa.

Rozprawę kończy obszerne podsumowanie i konkluzje poparte wynikami badań. Dysertacja zyskała w wyniku zamieszczenia licznych wykresów i rysunków bardzo dobrych pod względem formy. Towarzyszą im dobrze przygotowane komentarze. Dużym ułatwieniem dla czytelnika było zamieszczenie w rozprawie spisu stosowanych symboli, skrótów i akronimów z odpowiednimi wyjaśnieniami. Bardzo użyteczne w „nawigowaniu” w rozprawie było zamieszczenie spisu tabel i rysunków wraz z odpowiednimi podpisami. Praca zawiera niewiele niezręczności językowych i drobnych błędów redakcyjnych. Ze względu na niewielkie znaczenie, postanowiłem ich nie omawiać.

Uważam jednak za konieczne poświęcenie większej uwagi kilku istotnym błędom dotyczącym terminologii. Jestem przekonany, że nie są one wynikiem niestaranności Pani mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej a zostały spowodowane dość powszechnym nieporządkiem w pracach publikowanych w różnych czasopismach. Błędy w terminologii nie są czymś błahym, bowiem utrudniają komunikację między autorem i czytelnikiem. W naukach ścisłych, do których bez wątpienia należy chemia, zakres pojęciowy poszczególnych nazw i terminów powinien być jednoznaczny i nie pozostawiać miejsca na wątpliwości. Poniżej kilka przykładowych błędów, których nie ustrzegła się również Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska. Na stronach 23 i 26 rozprawy zauważyłem zdania „A polymer (or macromolecule) is a chemical compound consisting of multiple repeating structural units.” oraz “The physical quantities characterizing polymer chains are averaged over the set of

possible polymer conformations. To define the size of the polymer, a contour length is used.”, które sugerują, że terminy „polymer” i „macromolecule” są synonimami i w związku z tym polimerowi zostały przypisane takie cechy jak „size” i „conformation”. Jest to nieprawidłowe, bowiem odpowiednie definicje to:

2.2 polymer

Substance composed of *macromolecules*.

1.1 macromolecule

polymer molecule

Molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass.

(powyższe definicje pochodzą z Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008, International Union of Pure and Applied Chemistry 2009, Published by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK)

Ponieważ „polymer” (jako rzeczownik) oznacza substancję, to będąc substancją nie może mieć ani wielkości (size) ani konturowej długości (contour length).

W rozprawie Doktorantka stosowała termin „molecular mass” i terminy pochodne. Jest to nieprawidłowe. Terminy prawidłowe (z informacją, które z nich mają miana, a które są wielkościami bezwymiarowymi) podaję poniżej.

1.1 relative molecular mass, M_r

molecular weight

Ratio of the average mass per formula unit of a substance to 1/12 of the mass of an atom of nuclide ^{12}C .

Note: See Definition 1.2.

1.2 molar mass, M

Mass divided by amount of substance.

Note 1: Molar mass is usually expressed in g mol^{-1} or kg mol^{-1} units. The g mol^{-1} unit is recommended in polymer science, since then the numerical values of the molar mass and the relative molecular mass of a substance are equal.

(powyższe definicje pochodzą z wspomnianego wcześniej Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008).

Kolejna grupa nieprawidłowych terminów powszechnie obecnych w publikacjach to „polydispersity”, „polydisperse”, „polydispersion polymer”, „polydispersive”, „polydispersity index” oraz „monodispersive” i podobne. W rozprawie zauważyłem je co najmniej na stronach: 18,24,25,39, 43,50 i kilku innych. Wszystkie one są nieprawidłowe z powodów językowych. Wyrazy zawierające „poly” i „dispersity” to przykłady tautologii a „monodispersive” to oksymoron. W 2009 IUPAC usunął problem wprowadzając terminy „dispersity” i „dispersity index”. Pełne omówienie zagadnienia w artykule: R.F. Stepto, dispersity in polymer science (IUPAC Recommendations 2009), *Pure Appl. Chem.*, **81** (2009) 351–353; DOI:10.1351/PAC-REC-08-05-02). Ostatni krytyczny komentarz dotyczy nazw polimerów stosowanych w badaniach przez Doktorantkę. Nazwy „polyethylene glycol” i „polyethylene oxide” są nieprawidłowe mimo to, że spotyka się je tysiące razy w literaturze (według Web of Science „polyethylene glycol” w około sześćdziesięciu tysiącach a „polyethylene oxide” w blisko dwudziestu tysiącach prac). Przyczyny, dla których należy je uznać za nieprawidłowe łatwiej zauważyć po przetłumaczeniu na język polski. „Polyethylene glycol” to po przetłumaczeniu „polietylen glikol”, „polietylenowy glikol”, „glikolowy polietylen” lub „polietylen glikolu”. A przecież żaden polimer, do którego się odnoszą nie zawiera ani polietylenu ani glikolu. Podobnie „polyethylene oxide” to nie „tlenek polietylenu”.

Nazwy polimerów powinny być tworzone na następującej zasadzie. Nazwę rozpoczyna przedrostek poli (poly), po nim otwarcie nawiasu, nazwa powtarzalnej jednostki konstytucyjnej i zamknięcie nawiasu. W wypadku omawianego polimeru byłoby to „poly(oxyethylene)” (po polsku poli(oksyetylen)). Jest to tak zwana „structure-based name”. Nazwę polimeru można tworzyć również na podstawie nazw monomerów, z których zostały otrzymane (source-based names). W tym wypadku prawidłowe byłyby również nazwy poly(oxirane) i poly(ethylene oxide). Zgodnie z rekomendacją IUPAC nazwy „poly(ethylene glycol) i polyethylene oxide” są nieakceptowalne. (W. Mormann, K.-H. Hellwich, J. Chen, E.S. Wilks, Preferred names of constitutional units for use in structure-based names of polymers (IUPAC Recommendations 2016), *Pure Appl. Chem.* **89** (2017) 1695–1736; DOI: 10.1515/pac-2016-0502). Sytuację komplikuje dodatkowo powszechne stosowanie terminu „polyethylene glycol” w publikacjach z obszaru nauk biologicznych gdzie stosowanie poprawnych nazw chemicznych często nie jest przestrzegane.

Biorąc pod uwagę powszechność występowania w literaturze błędnych nazw niektórych polimerów powodującą dezorientację wielu chemików, a w szczególności zazwyczaj mniej

doświadczonych doktorantów omówiłem przykładowe błędy w zakresie terminologii lecz nie będę ich brał pod uwagę oceniając wartość rozprawy.

Ocena wiedzy doktorantki w dziedzinie w jakiej prowadziła prace badawcze

Ocenę wiedzy mogę dokonać głównie podstawie dostarczonych mi materiałów w wśród nich przygotowanego przez nią przeglądu literatury. Przegląd ten, który, jak wspominałem, liczy co prawda tylko 17 stron i omawia wyniki badań opublikowane w 46 pracach poczynając od klasycznych z pierwszej połowy XX wieku do najnowszych opublikowanych w ostatnich dziesięciu latach, które w sumie dają bardzo dobry wgląd w rozwój wiedzy o roztworach polimerów, ich strukturze i właściwościach. Wiedza Doktorantki pozwala jej z sukcesem proponować możliwie proste modele roztworów polimerów umożliwiające dokładny opis obserwowanych zależności właściwości reologicznych roztworów od stężeń polimerów i od parametrów charakteryzujących tworzących je makrocząsteczek. Ponadto, z opisu badań własnych wnioskuję, że Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska ma dużą wiedzę o metodach doświadczalnych stosowanych w badaniach roztworów polimerowych.

Ocena doboru metod badawczych i stosowanych metod analizy uzyskiwanych wyników

Wybór metod badawczych pod względem ich przydatności do realizacji postawionych zadań był właściwy. Wymagał użycia aparatury (reometria i fluorescencyjna spektroskopia korelacyjna), których obsługa nie nastęczała kłopotów a wyniki potrzeby skomplikowanej interpretacji. Praca doświadczalna w prowadzonych badaniach wymagała zwyczajnie bardzo dużej uwagi i dokładności.

Wyniki badań Pani mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej, jakie uważam za najważniejsze.

Wykonując pracę doktorską w świetnym zespole kierowanym przez prof. dr. hab. Roberta Hołysta Pani mgr inż. Agnieszka Wiśniewska znalazła się w otoczeniu sprzyjającym przeprowadzeniu bardzo dobrych badań i uważam, że możliwości jakie z tego wynikały w pełni wykorzystwała. Za główne osiągnięcia pracy doktorskiej uważam zastosowanie koncepcji stężenia granicznego charakteryzującego przejście od roztworów rozcieńczonych polimerów do roztworów półrozcieżczonych, w których pojawiają się splątania, do sformułowania równań opisujących skalowanie lepkości w zakresach stężeń polimerów obejmujących zarówno roztwory rozcieńczone jak i półrozcieżczone oraz równań opisujących rzeczywiste oddziaływania cząsteczek (lub cząstek) w skali nano-, gdzie mają one charakter dyskretny (oddziaływania z poszczególnymi cząsteczkami otoczenia), oddziaływaniami z hipotetycznym ośrodkiem ciągłym, który charakteryzują właściwości makroskopowe. Jestem

pewien, że opis jaki Doktorantka zaproponowała i sformułowane równania będą stanowiły trwałe elementy wiedzy nie tylko o właściwościach reologicznych roztworów liniowych polimerów syntetycznych lecz również płynów znacznie bardziej złożonych, jakimi jest cytoplazma bakteryjna. Ponadto, pragnę podkreślić, że wyniki badań opisanych przez Panią mgr inż. Agnieszką Wiśniewską stanowią dobry punkt wyjścia do poszukiwań metod skalowania właściwości reologicznych roztworów polimerów składających się z makromolekuł cyklicznych, gwiazdzistych, typu „miktoarm”, „bottle brush” lub należących do innych klas topologicznych niż zwykle polimery o makromolekułach liniowych.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy oceny stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ustawy z 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w dziedzinie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz 595 z późniejszymi zmianami).

W związku z powyższym, z pełnym przekonaniem przedstawiam Wysokiej Radzie Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN wnioski o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Wiśniewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji wysokie oceny wszystkich elementów rozprawy a w szczególności wspomnianą wyżej dużą wagę osiągnięć naukowych opisanych w rozprawie i traktując je jako uzasadnienie wniosku o wyróżnienie tej pracy.

Łódź, 21 maja 2023

