



Wroclaw, 31 grudnia 2021 r.

**Prof. dr hab. inż. Jarosław Myśliwiec**  
Politechnika Wroclawska  
Wydział Chemiczny  
Wyb. Wyspiańskiego 27  
50-370 Wroclaw  
email: jaroslaw.mysliwiec@pwr.edu.pl

## **Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Karoliny Bujak**

pod tytułem:

*„Badania wybranych właściwości polimerów z pierścieniami imidowymi modyfikowanych azochromoforami”*,

wykonanej na Zespole Polimerów i Materiałów Funkcjonalnych Instytutu Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak oraz promotora pomocniczego dr Jolanty Konieczkowskiej.

Celem badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie było określenie wpływu budowy polimerów i azobarwników oraz sposobu ich wzajemnego przyłączenia na wybrane właściwości optyczne i fizykochemiczne. Praca w swoim zakresie obejmowała zarówno zaprojektowanie jak i syntezę zupełnie nowych związków np. azochromoforów będących pochodnymi azopirydyny lub azobenzenu jak i wykorzystanie już wcześniej zsyntezowanych azopoliimidów lub komercyjnie dostępnych polimerów (polistyren).

Praca doktorska, jak sama Autorka już na wstępie wskazuje, składa się z czterech części: literaturowej, badawczej, podsumowania i wniosków oraz części eksperymentalnej. Jest to bardzo przejrzysty układ pozwalający np. na oddzielenie informacji czysto technicznych takich jak rodzaj stosowanej aparatury i technik



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by  
**IEP** INSTITUTIONAL  
EVALUATION  
PROGRAMME  
www.lep-qa.org

Politechnika Wroclawska  
wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wroclaw  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



eksperymentalnych, od części merytorycznej pracy doktorskiej. Bardzo dobrym pomysłem było również spisanie badanych związków w formie tabel już na pierwszych stronach pracy, co w gąszczu nazw stosowanych w części badawczej, znacząco ułatwia zorientowanie się co do rodzaju aktualnie badanego i opisywanego materiału.

Część literaturowa stanowi bogaty zbiór informacji dotyczących aktualnego stanu wiedzy w zakresie klasyfikacji azozwiązków, mechanizmu fotoizomeryzacji oraz sposobów syntezy poliimidów i azopoliimidów. Kolejny fragment pracy to opis fotoindukowanych zjawisk w poliimidach takich jak fotoindukowana dwójłomność czy zapis siatek dyfrakcyjnych. W obu tych częściach zabrakło mi niestety trochę szerszego opisu teorii dotyczącej tych procesów w szczególności, że oba zjawiska należą do trzeciorzędowych nieliniowych zjawisk optycznych. Z pomiarów fotoindukowanej dwójłomności można wyznaczyć chociażby takie parametry jak nieliniowy współczynnik załamania światła czy podatność nieliniową trzeciego rzędu, co z punktu widzenia inżynierii materiałowej nowych związków, może nieść ze sobą istotną informację. Przy okazji wstępu do rozdziału 3.3. w ostatnim zdaniu Autorka stwierdza, że wszystkie indukowane światłem procesy mają charakter odwracalny i nie powodują degradacji materiału. Mam tutaj pewne wątpliwości biorąc pod uwagę chociażby wytwarzanie siatek typu SRG, czy proces tzw. fotowysparzenia (z j. ang. photobleaching) często obserwowanego w przypadku generacji siatek dyfrakcyjnych. W Rozdziale 3.3.1 brakuje mi również informacji, dlaczego akurat kąt  $45^\circ$  jest tym stosowanym w pomiarach, a na Rysunku 7 pojawia się drobna nieścisłość, gdzie zamiast „polaryzator  $45^\circ$ ” powinno być „półfalówka  $45^\circ$ ”. Pewne nieścisłości pojawiają się również na Rysunku 20, gdzie zabrakło symetrii w dyfrakcji dla poszczególnych rzędów, charakterystycznych dla siatek powstających w reżimie Ramana-Natha. Przegląd literaturowy dla części 3.3.1 i 3.3.2 jest bardzo bogaty, natomiast brakuje mi w nim trochę szerszego spojrzenia na literaturę przedmiotu tak aby zacytować prace również innych grup naukowych badających wspomniane powyżej fotoindukowane procesy. Na wyróżnienie zasługuje natomiast podejście do tematyki efektów fotomechanicznych. Załedwie



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by  
**IEP** INSTITUTIONAL  
EVALUATION  
PROGRAMME  
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska  
wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434





kilka stron opisu pozwala na bardzo dobre zorientowanie się w temacie zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia.

Część badawcza to niewątpliwie najistotniejszy fragment doktoratu w pełni pokazujący ogrom wykonanej pracy. Ilość zsyntezowanych związków jak i ich opis robi naprawdę wrażenie i w moim odczuciu jest kompletny. Praktycznie dla każdego z chromoforów jak i polimerów mamy podane informacje o jego rozpuszczalności, właściwościach termicznych, strukturalnych jak i mechanicznych.

Rozdział 4.4 poświęcony jest opisowi kinetyki reakcji fotoizomeryzacji w roztworach jak i w ciele stałym. W tym drugim przypadku należy również rozróżnić układy typu polimerowego jak i „gość-gospodarz”. Jest to o tyle istotne, że jak zostało to zresztą udowodnione, ten drugi rodzaj systemu, w którym azochromofor nie jest kowalencyjnie połączony z łańcuchem polimerowym, charakteryzuje się krótszymi czasami fotoizomeryzacji i jej odwracalnością co ma znacznie z aplikacyjnego punktu widzenia.

W rozdziale 4.3 opisane są wyniki fotoindukowanej dwójłomności. Na uwagę zasługuje fakt uzyskania  $\Delta n = 0.08$  dla związku PI-3 co jest imponującą wartością. Pokazane zostało również, że dla układów „gość-gospodarz” te wartości są znacznie mniejsze, aczkolwiek nie zaniedbywalnie małe, a co ważne mogą być w pełni odwracalne. Brakuje mi tutaj natomiast opisu/porównania wpływu stężenia chromoforu na wielkość  $\Delta n$  i czas narastania/relaksacji. Również opis samego mechanizmu fotoindukowanej dwójłomności nie jest do końca jednoznaczny. Pojawia się pytanie czy mamy tutaj do czynienia tylko z izomeryzacją *trans-cis* czy też np. dodatkowo z reorientacją molekularną? W literaturze można spotkać teorie mówiące o możliwości istnienia tych dwóch procesów jednocześnie, aczkolwiek w różnych skalach czasowych. Czy próby tego typu eksperymentów były wykonywane?

Niezwykle ciekawy jest rozdział 4.4 pokazujący właściwości fotomechaniczne badanych związków, w szczególności możliwość uzyskanie tego efektu w układach typu „gość-gospodarz”. Dodatkowo w rozdziale 4.5 pokazano potencjał aplikacyjny wybranych azopolimerów np. do wytwarzania struktur



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by  
**IEP** INSTITUTIONAL  
EVALUATION  
PROGRAMME  
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska  
wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



fotonicznych (generacji siatek reliefowych), fotoporzadkowania cieklych kryształów i kontrolowanej separacji gazów.

Na rozdział 5 sklada się bardzo obszernie podsumowanie przeprowadzonych badan. Jest to bardzo istotny fragment pracy. Na kilku stronach mamy zebrane najwazniejsze informacje dotyczace stworzonych związków oraz ich wlasciwosci. Czytelnik stosunkowo szybko moze uzyskac podstawowe dane dotyczace danego zagadnienia.

Rowniez rozdział 6 dotyczacy czesci eksperymentalnej nie budzi zastrzezeń. W bardzo przejrzysty sposob mamy przedstawiony opis poszczegolnych eksperymentów jak i samej syntezy czy spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR. Ostatnie czesci doktoratu to bogaty spis literaturowy, spis rysunków i tabel umieszczonych w pracy oraz opis dorobku naukowego Autorki pracy doktorskiej. Z tego ostatniego fragmentu mozemy rowniez wyczytac, ze na dorobek naukowy wchodzacy w sklad rozprawy doktorskiej wchodzi 6 publikacji, co jest niewatpliwie wyrozniajacym się wynikiem.

Podsumowujac stwierdzam, ze przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Bujak zawiera niezwykle bogaty material doswiadczalny, który daje duzy wkład w tematyke nowych związków organicznych o fotoindukowanych wlasciwosciach. Zastosowanie komplementarnych metod pozwolilo Doktorantce znacząco poszerzyc zakres wiedzy o tych materialach. Strona edytorska rozprawy doktorskiej jest bardzo staranna, a ilosc wykonanej pracy robi ogromne wrazenie. Wskazane w recenzji komentarze merytoryczne i uwagi edytorskie nie umniejszaja bardzo wysokiej oceny rozprawy. Recenzowana rozprawa doktorska speinia zwyczajowe i ustawowe wymogi, zatem wnosze o dopuszczenie Pani mgr Karoliny Bujak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na szeroki material eksperymentalny oraz poziom jego opisu, wnosze wniosek o wyroznienie niniejszej pracy doktorskiej.

*Jarostaw Mysliwiec*



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by  
**IEP** INSTITUTIONAL  
EVALUATION  
PROGRAMME  
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska

wybrzeze Wyspianskiego 27  
50-370 Wroclaw

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434