



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Kraków, 30.08.2025

dr hab. Ewa Juszyńska-Gałązka, prof. IFJ PAN
Instytut Fizyki Jądrowej PAN
ul. E. Radzikowskiego 152
31-342, Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sary Izabeli Zimny
zatytułowanej „Badania dynamiki molekularnej wybranych polisiloksanów o różnych
topologiach w zmiennych warunkach termodynamicznych”

Rozprawa doktorska mgr Sary Izabeli Zimny pt. „Badania dynamiki molekularnej wybranych polisiloksanów o różnych topologiach w zmiennych warunkach termodynamicznych”, przygotowana pod kierunkiem prof. dr. hab. Kamila Kamińskiego, została zrealizowana na Uniwersytecie Śląskim, na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych, w Instytucie Chemii, przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 17.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska ma charakter pracy złożonej i obejmuje trzy publikacje opublikowane w recenzowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Całość została uzupełniona częścią opisową (przewodnikiem), w której autorka przedstawia cel badań oraz problematykę naukową rozwiązana w poszczególnych artykułach, opartą na bogatym materiale eksperymentalnym. Przewodnik stanowi układ treści rozprawy, obejmujący wykaz stosowanych skrótów, zestawienie rysunków i tabel (17 rysunków i 1 tabela), wprowadzenie (rozdział I), określenie celu pracy (rozdział II) oraz przegląd uzyskanych wyników badań (rozdział III), które w formie zbioru publikacji przedstawiono w rozdziale IV. Każda z trzech publikacji została poprzedzona oświadczeniem doktorantki dotyczącym jej indywidualnego wkładu w powstanie danej pracy. Rozdział ten zawiera również oświadczenia współautorów. Całość materiału zamyka rozdział V – Podsumowanie i wnioski, a rozprawę wieńczy obszerna bibliografia (rozdział VI, który zawiera 75 pozycji). Mgr Zimny jest współautorką łącznie pięciu publikacji naukowych, których wyniki zaprezentowane zostały na jednej międzynarodowej prestiżowej konferencji oraz pięciu ogólnopolskich seminariach tematycznych.

Trzy publikacje autorstwa Sary Zimny i współpracowników, tworzą spójny, pogłębiony cykl badawczy poświęcony analizie dynamiki molekularnej polimerów opartych na poly(mercaptopropyl)methylsiloxane (PMMS), modyfikowanych poprzez przyłączanie (szczepienie metodą fotopolimeryzacji) bocznych łańcuchów (graftów), czyli układów o architekturze rozgałęzionej. Każda z prac koncentruje się na innym aspekcie wpływu struktury chemicznej i geometrii układu na właściwości dynamiczne, ze szczególnym uwzględnieniem badań w warunkach wysokiego ciśnienia. Eksperymentalne badania dynamiki molekularnej, koopolimerów PMMS szczepionych monomerami akrylanów oraz metakrylanów, przeprowadzono z wykorzystaniem trzech uzupełniających się metod:



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS, ang. *Broadband Dielectric Spectroscopy*), dynamiczno-mechaniczno-termicznej analizy (DMTA, ang. *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) oraz kalorymetrii różnicowej skaningowej (DSC, ang. *Differential Scanning Calorimetry*).

Zastosowanie BDS umożliwiło identyfikację relaksacji segmentalnej oraz ruchów sub-Rouse, związanych z lokalną mobilnością segmentów łańcucha polimerowego, obserwowanych w szerokim zakresie częstotliwości. Uzupełniając, DMTA pozwoliła na analizę odpowiedzi mechanicznej próbki w funkcji temperatury i częstotliwości, co umożliwiło obserwację relaksacji mechanicznych odpowiadających zjawiskom molekularnym w dłuższych skalach czasowych. Z kolei klasyczna (nienodulowana) DSC dostarczyła informacji o temperaturze przejścia szklistego oraz zmianach ciepła właściwego, jednak nie pozwalała na jednoznaczne określenie, jaka część tego sygnału wynika z dynamiki molekularnej, a jaka ze zmian strukturalnych. Aby rozdzielić te dwa wkłady, wskazane byłoby zastosowanie modulowanej kalorymetrii różnicowej (MDSC, ang. *Modulated Differential Scanning Calorimetry*), która pozwala wydzielić komponenty odwracalne (związane z równowagą termiczną i strukturą) oraz nieodwracalne (związane z ruchem molekularnym). Nasuwa się pytanie, jakie dodatkowe analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych w badanych polisiloksanach byłyby potrzebne, aby pełniej odnieść dynamikę sub-Rouse do przewidywań teorii sprzężenia modów (ang. *Mode-Coupling Theory*).

Chociaż zastosowane techniki dostarczyły istotnych informacji o dynamice molekularnej w zakresie od średnich do długich czasów relaksacji, pełniejszy obraz można by uzyskać poprzez rozszerzenie badań o dodatkowe metody eksperymentalne. Rozpraszanie neutronów o quasi-elastycznym charakterze (QENS, ang. *Quasi-Elastic Neutron Scattering*) oraz rozpraszanie nieelastyczne (INS, ang. *Inelastic Neutron Scattering*) pozwalają na analizę szybkich, lokalnych ruchów molekularnych, zachodzących w skali pikosekund i nanometrów. Rezonans magnetyczny jądrowy (NMR, ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) umożliwia badanie ruchów translacyjnych i rotacyjnych w zakresie mikrosekund do sekund.

Oprócz badań eksperymentalnych, istotnym uzupełnieniem w analizie dynamiki molekularnej są symulacje komputerowe, w szczególności symulacje dynamiki molekularnej (MD, ang. *Molecular Dynamics*). Pozwalają one śledzić ewolucję układów molekularnych w czasie na poziomie atomowym lub segmentowym, a także dostarczają szczegółowych informacji na temat mechanizmów ruchu, których obserwacja eksperymentalna może być trudna lub niemożliwa. Połączenie danych eksperymentalnych z wynikami symulacji umożliwia lepsze zrozumienie złożonych procesów molekularnych, takich jak relaksacje, dyfuzja, przejścia fazowe czy reorganizacja strukturalna w cienkich warstwach, materiałach amorficznych lub w układach o ograniczonej geometrii. Zintegrowanie wyników pochodzących z różnych metod pozwala na kompleksowe opisanie dynamiki molekularnej, obejmujące szeroki zakres czasów relaksacji oraz skal przestrzennych, a także głębsze zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za przejście szkliste i inne zjawiska dynamiczne w badanym układzie.



Celem pracy pt. *Studies on the Molecular Dynamics at High Pressures as a Key to Identify the Sub-Rouse Mode in PMMS*, było określenie dynamiki molekularnej poly(mercaptopropyl)methylsiloxane (PMMS) – polimeru zdolnego do tworzenia wiązań wodorowych – badanego w szerokim zakresie temperatur i pod wysokimi ciśnieniami (do ~1 GPa), z użyciem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS). Szczególny nacisk położono na identyfikację dodatkowego procesu relaksacyjnego, który może być interpretowany jako ruch sub-Rouse, tj. ruchy łańcucha pośrednie między relaksacją segmentalną a ruchem całych łańcuchów polimerowych. Ruch sub-Rouse odnosi się do szczególnego zakresu ruchów segmentowych w polimerach, które występują w skali czasowej i przestrzennej pomiędzy lokalnymi drganiem segmentów łańcucha a relaksacją Rouse’a (czyli ruchem całych segmentów łańcucha polimerowego w modelu Rouse’a).

Badania wykazały, że oprócz klasycznej relaksacji segmentalnej, w PMMS występuje dodatkowy, dobrze wyodrębniony proces relaksacyjny, który zachowuje się odmiennie pod względem zależności od temperatury i ciśnienia. Analiza charakterystyk tego procesu – takich jak jego zależność od objętości, energii aktywacji i mechanizmu relaksacyjnego – wskazuje, że odpowiada on właśnie *sub-Rouse mode*, wcześniej postulowanemu teoretycznie, ale rzadko jednoznacznie identyfikowanemu eksperymentalnie w polimerach. Dodatkowo wykazano, że wysokie ciśnienie znacząco wpływa na dynamikę molekularną PMMS, modyfikując zarówno położenie, jak i intensywność obu obserwowanych procesów relaksacyjnych. Wyniki te stanowią dowód, że ciśnienie może być skutecznym narzędziem do wydzielania i opisu subtelnych mechanizmów ruchu molekularnego w amorficznych polimerach.

Praca ta wnosi istotny wkład w zrozumienie złożonych mechanizmów dynamiki molekularnej w polimerach, zwłaszcza tych, w których występują interakcje międzycząsteczkowe, takie jak wiązania wodorowe. Otwiera również nowe możliwości eksperymentalnej identyfikacji ruchów sub-Rouse, istotnych m.in. dla zrozumienia mechaniki polimerów, przejścia szklistego oraz właściwości transportowych. Kluczowymi wynikami badań było: (i) identyfikacja dodatkowego procesu relaksacyjnego w PMMS, który nie był wcześniej opisany w literaturze, (ii) charakterystyka procesu sub-Rouse poprzez określenie specyficznych zależności od temperatury i ciśnienia, (iii) wykazano, że wysokie ciśnienie wpływa na dynamikę molekularną PMMS, modyfikując zarówno relaksację segmentalną, jak i dodatkowe procesy relaksacyjne.

Celem pracy pt. *Wpływ struktury bocznych łańcuchów na zachowanie szczotek polimerowych opartych na PMMS. Badania pod wysokim ciśnieniem* było określenie, w jaki sposób struktura bocznych łańcuchów (tzw. „graftów”) wpływa na właściwości dielektryczne i dynamikę molekularną szczotek polimerowych opartych na polimerze PMMS (poly(mercaptopropyl)methylsiloxane). Szczotki te, różniące się długością i typem przyłączonych łańcuchów bocznych, zostały poddane badaniom zarówno w warunkach atmosferycznych, jak i pod wysokim ciśnieniem (sięgającym setek MPa). Do analizy procesów relaksacyjnych wykorzystano szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS), pozwalającą na określenie wpływu modyfikacji chemicznej na ruchliwość molekularną w funkcji częstotliwości, temperatury i ciśnienia. Badania wykazały, że:



(i) Struktura graftów ma istotny wpływ na dynamikę segmentalną i relaksację bocznych grup – różnice w długości łańcuchów i ich charakterze (polarnym lub o niższej polarności) prowadzą do zauważalnych zmian w zakresie temperatury i szybkości relaksacji. (ii) Wysokie ciśnienie wpływa różnie na szczotki w zależności od ich struktury chemicznej, co może wskazywać na odmienne mechanizmy pakowania, kompresji i interakcji molekularnych. (iii) Obserwowane zmiany pozwalają na identyfikację procesów charakterystycznych dla ruchów subsegmentalnych, związanych z ograniczoną geometrią i przyłączonymi grupami funkcyjnymi.

Kluczowe wyniki otrzymane przez dyplomantkę to: (i) potwierdzenie, że struktura bocznych łańcuchów znacząco wpływa na dynamikę molekularną szczotek PMMS; (ii) wykazanie, że zmiany w strukturze graftów prowadzą do modyfikacji procesów relaksacyjnych, co ma istotne znaczenie dla właściwości dielektrycznych materiału; (iii) obserwacja, dodatkowego wpływu wysokiego ciśnienia na dynamikę molekularną, modyfikując zarówno położenie, jak i intensywność obserwowanych procesów relaksacyjnych.

Celem pracy pt. *Wpływ sztywności bocznych łańcuchów na zachowanie dynamiczne szczotek polimerowych opartych na PMMS w warunkach normalnych i pod wysokim ciśnieniem*” było określenie, w jaki sposób sztywność bocznych łańcuchów (graftów) wpływa na dynamikę molekularną szczotek polimerowych opartych na poly(mercaptopropyl)methylsiloxane (PMMS), zarówno w warunkach normalnych, jak i pod wysokim ciśnieniem. Szczotki te różniły się strukturą bocznych łańcuchów, co pozwoliło na analizę wpływu ich sztywności na właściwości dynamiczne materiału.

Badania wykazały, że: (i) Sztywność bocznych łańcuchów znacząco wpływa na dynamikę segmentalną i relaksację bocznych grup – różnice w sztywności prowadzą do zauważalnych zmian w zakresie temperatury i szybkości relaksacji. (ii) Wysokie ciśnienie wpływa różnie na szczotki w zależności od ich struktury chemicznej, co może wskazywać na odmienne mechanizmy pakowania, kompresji i interakcji molekularnych. (iii) Obserwowane zmiany pozwalają na identyfikację procesów charakterystycznych dla ruchów subsegmentalnych, związanych z ograniczoną geometrią i przyłączonymi grupami funkcyjnymi.

Wyniki dostarczają cennych informacji dotyczących regulacji dynamiki molekularnej poprzez projektowanie architektury bocznych łańcuchów, co może być wykorzystane w dalszych pracach nad dostosowywaniem właściwości materiałów do specyficznych zastosowań.

W przedstawionych do oceny publikacjach, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, zachowany jest bardzo dobry stosunek liczby autocytaowań zespołu, w którym prowadzono badania, do ogólnej liczby cytowań, co świadczy o niezależnym wpływie wyników na środowisko naukowe. Analiza cytowań potwierdza ponadto trafność i adekwatność odniesień bibliograficznych, co wskazuje na wysokie kompetencje merytoryczne pierwszej autorki oraz jej znakomitą orientację w literaturze przedmiotu.

Wyniki przedstawione w rozprawie mają istotną wartość poznawczą i aplikacyjną. Świadczą o wysokim poziomie kompetencji eksperymentalnych autorki, umiejętności samodzielnej analizy danych i dobrej znajomości współczesnych zagadnień z zakresu fizyki i inżynierii



**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

materiałów polimerowych. Rozprawa powstała pod opieką naukową prof. dr hab. Kamila Kamińskiego (promotora) to cykl prac o wysokiej jakości merytorycznej, dobrej organizacji badań i spójności tematycznej. Zasadne wydaje się pytanie o to, jakie dalsze etapy badań doktorantka przewiduje w celu weryfikacji i pogłębienia opisu procesów dynamiki polisiloksanów. Ponadto, jakie są największe ograniczenia zastosowanych metod eksperymentalnych i jak można je przezwyciężyć w przyszłych badaniach?

Uważam, że rozprawa w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ust. 1 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w tym w zakresie oryginalności rozwiązywanego problemu naukowego, znaczenia wyników dla rozwoju dyscypliny oraz samodzielności doktoranta. W związku z powyższym wnoszę do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego, w Katowicach o dopuszczenie mgr Sary Zimny do dalszych etapów postępowania w procedurze dotyczącej nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych.

Ewa Juszyńska-Gałązka