

Prof. dr hab. Jacek Ulański
Katedra Fizyki Molekularnej
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 04. 09. 2025

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Sary Izabeli Zimny pt.
„Badanie dynamiki molekularnej wybranych polisiloksanów o różnych
topologiach w zmiennych warunkach termodynamicznych”**

Recenzja została przygotowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. Kamil Kamiński. Pani mgr Sara Zimny ubiega się o doktorat w dziedzinie nauki ścisłe i przyrodnicze, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest zbiorem trzech opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, do których jest dołączony ponad 30-stronicowy tekst w języku polskim oraz oświadczenia współautorów publikacji określające ich wkład w powstanie tych prac. Stwierdzam zatem, że recenzowana praca spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim.

Tematyka pracy doktorskiej jest bardzo aktualna i ważna, zarówno od strony poznawczej jak i aplikacyjnej. Tytuł pracy dobrze odzwierciedla charakter badań prowadzonych przez Doktorantkę, która skupiła się na analizie mechanizmów relaksacji molekularnych w okolicach przejścia szklistego w serii polisiloksanów z modyfikowaną strukturą.

Wybrane do badań materiały – polisiloksany – należą do grupy polimerów krzemooorganicznych, których właściwości fizyczne i chemiczne w wielu aspektach istotnie różnią się od bardziej rozpowszechnionych polimerów węglowych, dzięki czemu znajdują różne, bardzo ważne zastosowania, niedostępne dla polimerów węglowych.

Wyjaśnienie natury przejścia szklistego w polimerach jest celem badań prowadzonych na całym świecie od kilkudziesięciu lat i postęp wiedzy w tym zakresie jest olbrzymi, ale ze względu na złożoność tego zjawiska oraz różnorodność struktur polimerów i nieskończone możliwości syntezy nowych polimerów, tematyka ta jest i

zawsze będzie aktualna. Do zaplanowanych badań została właściwie dobrana główna technika badawcza – szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna BDS (z ang. *Broadband Dielectric Spectroscopy*) – z powodzeniem stosowana od wielu lat do badania dynamiki molekularnej w materii skondensowanej. Zespół kierowany przez prof. dr. hab. Mariana Palucha ma w takich badaniach znakomite osiągnięcia i świetnie wyposażone laboratorium, posiada m.in. unikatowy układ do badań dielektrycznych materiałów poddanych wysokim ciśnieniom, co mgr Sara Zimny z powodzeniem wykorzystwała w swoich badaniach.

Recenzowanie doktoratów będących zbiorem publikacji, które ukazały się w renomowanych czasopismach jest z jednej strony ułatwione, bo można założyć, że przed opublikowaniem prace były wnikliwie oceniane przez wysokiej klasy anonimowych recenzentów. Z drugiej strony, gdy publikacje są wieloautorskie, to czasem trudno jest określić wkład doktoranta/doktorantki w ich powstanie. Pani Sara Zimny jest pierwszym autorem we wszystkich publikacjach będących podstawą pracy doktorskiej i z jej oświadczeń oraz z oświadczeń współautorów wynika, że Doktorantka miała istotny, twórczy wkład w sformułowanie koncepcji badań, ich realizację oraz analizę wyników.

Recenzent powinien jednak także ocenić zdolność Doktorantki do samodzielnej prezentacji koncepcji badań, uzasadnienia przyjętej metodologii, opisu wyników i ich analizy oraz sformułowania wniosków, należy więc pod tym kątem ocenić tekst w języku polskim będący syntetycznym opisem wyników zawartych w publikacjach. Od strony edytorskiej rozprawa doktorska jest przygotowana starannie. Tekst w języku polskim jest logicznie podzielony na rozdziały, poszczególne zagadnienia są prezentowane w sposób przejrzysty i spójny, a całość czyta się z zainteresowaniem. Rozdział I (Wstęp) jest w istocie przeglądem stanu wiedzy, opartym na cytowanych siedemdziesięciu pozycjach literaturowych i stanowi uzasadnienie dla sformułowanych w rozdziale drugim celów pracy. Na końcu rozprawy umieszczone jest zwięzłe podsumowanie i wnioski oraz bibliografia. Warto podkreślić, że Doktorantka zadała sobie trud podania tytułów cytowanych publikacji, co podnosi wartość i przydatność spisu literatury.

Jako recenzent czuję się jednak zobowiązany, aby wskazać zauważone w tekście niezręczności językowe, logiczne lub semantyczne. Po uzyskaniu stopnia

doktora pani Sara Zimny być może zostanie nauczycielem akademickim, więc ważne jest, aby prowadząc wykłady posługiwała się poprawnym językiem. Poniżej przytaczam kilka wybranych niewłaściwie sformułowanych stwierdzeń z sugestią, aby w czasie obrony Doktorantka wyjaśniła znaczenie tych sformułowań i jeśli zgadza się z moimi zastrzeżeniami to proszę, aby przedstawiła ich bardziej poprawną wersję.

Str. 16: *„Przede wszystkim główną motywacją niniejszych badań było znalezienie wyjaśnienia dotyczącego natury dodatkowych ruchów molekularnych, jakie obserwuje się w pomiarach dielektrycznych polisiloksanów.”*

Str. 80: *„Przedstawione wyniki przeprowadzonych eksperymentów podkreśliły istotną rolę wysokociśnieniowych badań dielektrycznych w wyjaśnianiu natury dodatkowych procesów relaksacyjnych obserwowanych w polisiloksanach...”*

Str. 81: *„Porównanie danych dielektrycznych z mechanicznymi pozwoliło ustalić, że proces α dla obu grup badanych związków wynika z relaksacji segmentalnej, podczas gdy proces α' nie był widoczny w badaniach reologicznych.”*

Uważam także, że należy unikać kolokwializmów, takich jak *„Dielektryczne badania ... ciśnieniowe ...”* na str. 16; czytelnik rozumie sens tego wyrażenia, ale może się zastanawiać czy podane na str. 19 określenie *„Wysokociśnieniowe badania dielektryczne ...”* nie dotyczy, ze względu na zmianę kolejności przymiotników, jakiejś innej metodyki badań. Takie skrótowe określenia są powszechnie używane w SMS-ach i w mediach społecznościowych, co zapewne tłumaczy coraz częstsze ich używanie także w pracach dyplomowych czy doktorskich. Jednak w rozprawach naukowych zamiast skrótów myślowych lepiej jest używać pełnych określeń, np. *„... analiza danych dielektrycznych uzyskanych w warunkach wysokiego ciśnienia ...”* (cytat z rozprawy doktorskiej pani Magdaleny Tarnackiej z r. 2016).

Najważniejszym elementem recenzji pracy doktorskiej jest oczywiście ocena jej wartości naukowej. Czuję się zwolniony z konieczności przedstawiania szczegółowej analizy badań opisanych w publikacjach stanowiących podstawę rozprawy. Prace te ukazały się w znakomitych czasopismach i nie widzę potrzeby, aby uzasadniać moją wysoką ocenę; stwierdzam, że przedstawiona w tych publikacjach metodyka badań i analiza wyników są poprawne i na wysokim poziomie naukowym. W recenzji zatem skupię się na wskazaniu, które wyniki uważam za nowatorskie i najcenniejsze, sformułuję także pewne uwagi dyskusyjne.

Największą wartością tej pracy doktorskiej jest jej spójność naukowa - sformułowane zostały jasne, ważne i ambitne cele badawcze i przyjęto logiczną metodę osiągnięcia tych celów. Przeprowadzone badania są kompletne –

zaprojektowano serie struktur polisiloksanów, następnie polimery te zostały zsyntezowane i zbadane z wykorzystaniem właściwie dobranych, zaawansowanych technik badawczych, wnikliwie przeanalizowano wyniki badań i sformułowano szczegółowe i uogólnione dobrze uzasadnione wnioski.

Ważnym i oryginalnym wynikiem było wykazanie, że proces relaksacyjny α' w poli(merkaptopropylometylosiloksanie) jest relaksacją typu *sub-Rouse*. Doktorantka przedstawiła przekonujące argumenty dowodzące słuszności tego stwierdzenia na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych w warunkach wysokiego ciśnienia. Podoba mi się entuzjazm Doktorantki, która wyniki tych badań określiła jako niezwykle odkrycie.

Wysoko oceniam także wszechstronne badania dynamiki molekularnej przeprowadzone dla trzech serii kopolimerów polisiloksanów szczepionych monomerami akrylanów, monomerami metakrylanów oraz izomerami akrylanu butylu. Imponująca jest systematyczność oraz ilość wykonanych badań. Na podkreślenie zasługuje wnikliwość Doktorantki w analizie wpływu na procesy relaksacyjne przyłączonych łańcuchów bocznych, które stanowiły różne zawady steryczne, a wywołane zmiany temperatury zeszklenia w niektórych przypadkach nie były łatwe do wyjaśnienia.

Godna pochwały jest także ostrożność w formułowaniu wniosków - takie krytyczne podejście do interpretacji uzyskanych wyników świadczy o dojrzałości pani Sary Zimny jako naukowca. Jednak muszę zwrócić uwagę na zbyt ogólnikowy wniosek przedstawiony na str. 81: *„Najważniejszym wnioskiem wysuniętym z trzeciej pracy (A2) było pokazanie, że modyfikacja polimeru poprzez szczepienie łańcucha bocznego znacząco wpływa na dynamikę molekularną.”* Sądzę, że taki wniosek można byłoby bezpiecznie napisać nie przeprowadzając żadnych badań.

W rozprawie doktorskiej nie znalazłem informacji o historii termicznej badanych próbek; zakładam, że wszystkie próbki były poddane podobnym procedurom podgrzewania, schładzania i kondycjonowania przy stosowaniu tej samej techniki, np. BDS. Ale to pewnie nie było możliwe przy stosowaniu różnych technik, czy zatem brano pod uwagę ten aspekt, np. porównując wyniki badań dielektrycznych i mechanicznych? W pracy doktorskiej głównym przedmiotem badań były procesy relaksacyjne obserwowane w temperaturach powyżej T_g , gdzie „pamięć termiczna” jest wymazana, więc Doktorantka mogła przyjąć, że historia termiczna badanych

próbek nie jest istotna. Jednak historia termiczna polimeru może wpływać na relaksacje segmentalne związane z przejściem szklistym. Dotyczy to w szczególności wyników pomiarów prowadzonych w temperaturach poniżej T_g , gdy schłodzony materiał wielkocząsteczkowy nie jest w stanie równowagi. W zeszklnym materiale mogą wystąpić niejednorodności gęstości energii kohezji, co można zaobserwować w niskoczęstotliwościowych widmach ramanowskich jako tzw. pasmo bozonowe (ang. *boson peak*). Stwierdzono, że starzenie fizyczne polimerów w temperaturach poniżej T_g powoduje stopniowe zmniejszanie się w/w niejednorodności, co przejawia się zanikaniem pasma bozonowego oraz zwężaniem się pasma relaksacji segmentalnej. Można więc zastanowić się, czy różne szerokości procesu relaksacji α w widmach strat dielektrycznych i w widmach modułu stratności z badań mechanicznych widoczne na Rys. 15 (str. 33) mogą wynikać z różnej historii termicznej próbek w tych badaniach. Podobny efekt został pokazany na Fig. S10 w Supporting Information do artykułu A3.

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Sara Zimny w ramach pracy doktorskiej przeprowadziła wszechstronne, dobrze zaplanowane badania szeregu polisiloksanów o różnej strukturze z zastosowaniem właściwie dobranych metod badawczych i uzyskała wiele cennych wyników, które istotnie poszerzyły naszą wiedzę o procesach relaksacji molekularnych w polisiloksanach. Zawarte w recenzji nieliczne uwagi krytyczne mają drugorzędne znaczenie, a wątpliwości mają charakter dyskusyjny i nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny całości pracy doktorskiej.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Sary Izabeli Zimny pt. „Badanie dynamiki molekularnej wybranych polisiloksanów o różnych topologiach w zmiennych warunkach termodynamicznych” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2023 r. poz. 742) i zgłaszam wniosek o dopuszczenie mgr Sary Izabeli Zimny do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto rekomenduję uznanie tej pracy doktorskiej za wyróżniającą. Uzasadniam to przede wszystkim bardzo wysokim poziomem opisanych w pracy badań – eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie, a analiza wyników była bardzo wnikliwa i poprawna. Równie ważną cechą pracy jest jej kompletność – od logicznego zaplanowania struktur nowych polimerów, poprzez ich syntezę, wszechstronne zbadanie, analizę wyników doświadczalnych i teoretycznych do sformułowania wniosków i opublikowania w znakomitych czasopismach. Pani Sara

Zimny była zaangażowana w badania realizowane zespołowo w ramach dwóch projektów NCN pod opieką znakomitych naukowców, w świetnie wyposażonym laboratorium, miała więc stworzone doskonałe warunki do pracy naukowej. Pragnę podkreślić, że Doktorantka potrafiła bardzo dobrze te warunki wykorzystać.

Prof. dr hab. Jacek Ulański