

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina
ul. Krakowska 401,
35-213 Rzeszów

RECENZJA

osiągnięcia naukowego pt. *Dynamika molekularna i oddziaływania na granicy pomiędzy żelatorami polimerowymi i o małej masie molekularnej a rozpuszczalnikami w żelach molekularnych* oraz dorobku naukowego i organizacyjnego dr Joanny Aleksandry KOWALCZUK w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Dr Joanna Kowalczuk w 2000 r. ukończyła studia magisterskie na kierunku *fizyka* w Wyższej Szkole Pedagogicznej im. Tadeusza Kotarbińskiego w Zielonej Górze. Dalsza jej kariera zawodowa i naukowa przebiegała w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. W 2005 r., po ukończeniu studiów doktoranckich, obroniła pracę doktorską pt. *Kinetyka powstawania warstwy żelowej w matrycy hydroksypropylo-metylocelulozy badana metodą tomografii magnetyczno-rezonansowej*. Promotorem pracy była prof. Jadwiga Tritt-Goc. W dossier Kandydatki nie ma informacji o odbyciu długoterminowego stażu poza macierzystym Instytutem; uczestniczyła ona wszakże w sześciotygodniowym szkoleniu na temat wykorzystania techniki Fast Field Cycling Nuclear Magnetic Resonance w Uniwersytecie Technicznym w Darmstadt, prowadzonym w zespole prof. Franza Fujary oraz przebywała na dodatkowej miesięcznej praktyce w tymże zespole.

Przedmiotem badań Kandydatki były żele fizyczne, tj. układy, zwykle dwuskładnikowe, powstałe wskutek samoorganizacji molekularnej tzw. żelatora w rozpuszczalniku. Żelatorami są najczęściej substancje wielkocząsteczkowe, ale znanych jest coraz więcej żelatorów małocząsteczkowych, o masie cząsteczkowej nie przekraczającej ok. 2000 Daltonów. Już ponad 60 lat temu Paul J. Flory, laureat nagrody Nobla stwierdził, że żele są to substancje znacznie łatwiejsze do opisanego, niż zdefiniowania (P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1953). W szczególności żele można traktować jako roztwory, które są substancjami elastycznymi, a nie lepкими. W tym kontekście niezwykle trudne do precyzyjnego zdefiniowania są, przykładowo, fazy składników tworzących żel. Z kolei, warunkiem zachowania sprężystości żelu jest istnienie sieci rozprzestrzeniającej się na całą objętość żelu. Przyjmuje się zatem w pewnym uproszczeniu, że żelator tworzy coś w rodzaju silnie porowatej fazy, w porach której znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika. Jako żele traktowane są także kserożele i aerożele powstałe w

wyniku usunięcia rozpuszczalnika z typowego dwuskładnikowego żelu. Rzadko jednak usunięciu rozpuszczalnika nie towarzyszy zmiana struktury, jaką tworzy żelator. Stanowi on, zgodnie z nazwą, stosowaną przez Autorkę, strukturę sztywną żelu. Zwykle, podczas usuwania rozpuszczalnika ma miejsce zmniejszenie wymiarów próbki żelu. Jedynie w przypadku aerożeli krzemionkowych, makroskopowa struktura utworzona z ditlenku krzemu zmienia się nieznacznie, będąc, podczas usuwania rozpuszczalnika, nadkrytycznego CO₂, w temperaturze poniżej przejścia szklistego. Wspomniane zmiany kształtów i struktury szkieletu żelu podczas eliminacji jednego ze składników w istotny sposób zafałszowują wyniki badania porowatej struktury żelu. Stąd potrzeba stosowania do tego celu metod nieinwazyjnych.

Metody wykorzystujące technikę magnetycznego rezonansu jąderek protonów zastosowała Kandydatka w swoich badaniach. Wśród technik NMR stosowanych przez Nią były, m.in. FFC NMR (Fast Field Cycling NMR), pozwalająca na pomiar rozkład czasów relaksacji T_1 w próbkach żeli oraz mikroobrazowanie z wykorzystaniem dwuwymiarowych rozkładów wartości współczynnika dyfuzji, czasu relaksacji T_2 i gęstości spinów. Mapy współczynników dyfuzji uzyskiwała Autorka stosując technikę PFG SE (Pulse Field Gradient Spin Echo). Uśrednione współczynniki dyfuzji rozpuszczalnika w żelach wyznaczone były klasyczną metodą dyfuzjometrii NMR. Ponadto, Kandydatka wykorzystwała mikroskopowe metody wizualizacji sztywnej struktury żelu: mikroskopie skaningową i polaryzacyjną. Dodatkowo badane były fizyczne właściwości układów żelujących, temperatura przejścia żel-zol i entalpia tego przejścia w funkcji stężenia żelatora. Cechy strukturalne żeli badane były także metodami spektroskopowymi. Kandydatka stosowała spektroskopie Ramana, FT-IR, UV-Vis i fluorescencyjną.

W rezultacie dr Kowalczyk uzyskała szereg interesujących wyników rzucających nowe światło na strukturę żeli otrzymywanych z udziałem polimerów o różnej masie cząsteczkowej (w mojej opinii poddawanie hydroksypropylometylocelulozy działaniu mikrofal skutkowało degradacją polimeru, odpowiedzialną za zwiększenie współczynników dyfuzji cząsteczek wody w żelu, a nie, jak stwierdziła Habilitantka, osłabieniem wiązań wodorowych – wskazówkę, czy też dowód, stanowi obniżenie lepkości roztworów polimeru, poddanemu działaniu mikrofal, przed ich zżelowaniem). Prace dotyczące wspomnianych hydrożeli stanowiły kontynuację badań prowadzonych przez Kandydatkę w ramach pracy doktorskiej. Całkowicie nowy kierunek badań podjętych przez dr Kowalczyk stanowiły badania żeli otrzymywanych z udziałem trzech małocząsteczkowych żelatorów, będących pochodnymi glukozy lub morfoliny. Jako chemik zwróciłem uwagę na pewne niedostatki w nazewnictwie związków chemicznych w języku polskim. Dla przykładu, żelator G3 wywodzi

się z kwasu tereftalowego, *p*-benzenodikarboksylowego i nazwa tego żelatora powinna brzmieć: 4,6,4',6'-O-tereftalideno-bis(metylo- α -D-glucopiranozyd).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że metodą dyfuzjometrii NMR udało się Kandydatce oszacować rzeczywiste wymiary porów w jednym z żeli utworzonym z udziałem małowcząsteczkowego żelatora G1. Autorka zaobserwowała także różnice w strukturze tego żelatora w różnych rozpuszczalnikach: glikolu 1,3-propylenowym i 1-butanolu. W analizie tej z powodzeniem zastosowała Ona model RMTD (*Reorientation Mediated by Translational Displacements*) do interpretacji wyników uzyskanych w relaksometrii NMR. Podobne różnice sztywnej struktury zaobserwowała dla żeli utworzonych z użyciem żelatora G2 (4-(4-morfolinylo)-3-nitro-benzoilohydrazidu) w prostych rozpuszczalnikach aromatycznych: benzenie, toluenie i *p*-ksylenie: Kserożele otrzymane po usunięciu rozpuszczalników z żeli, w których fazę ciągłą stanowiły benzen i *p*-ksylen, o symetrycznej budowie cząsteczki, miały budowę fibrylną, natomiast w przypadku niesymetrycznego toluenu, strukturę lamelarną. W przypadku żelu utworzonego z żelatora G3 i glikolu 1,3-propylenowego (PG) zaobserwowana została anomalna dyfuzja rozpuszczalnika w żelu o zawartości żelatora 1%. Jeżeli nie jest to błąd pomiaru, wyjaśnieniem mogłaby być teza o większej homogeniczności żelu, w porównaniu z żelami o większym stężeniu G3. Pośrednio potwierdza to zresztą Autorka autoreferatu stwierdzając, że „w procesie żelowania molekuly rozpuszczalnika PG oddziałują z molekułami żelatora G3 uniemożliwiając im swobodną agregację przy niskich jego stężeniach w roztworze”.

Jednym z ważniejszych osiągnięć Kandydatki było wykazanie, że teoria opisująca sztywne materiały porowate może być z powodzeniem zastosowana do opisu struktury wewnętrznej matrycy żelu.

Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że metodyka i wyniki badań Kandydatki, stanowiące osiągnięcie badawcze przedstawione do oceny, spełniają kryteria nowoczesności i niewątpliwie poszerzają stan wiedzy na temat żeli. Osiągnięcie to, moim zdaniem, dowodzi dobrego przygotowania Kandydatki do podejmowania samodzielnych zadań badawczych w obszarze nieinwazyjnych metod badania struktury złożonych materiałów i odpowiada kryteriom, jakie stawia się rozprawom habilitacyjnym.

Przechodząc do oceny całościowego dorobku publikacyjnego dr Kowalczuk stwierdzam, że nie jest on szczególnie obszerny, ale spełnia, moim zdaniem, ustawowe i zwyczajowe kryteria przyjęte dla kandydatów do stopnia doktora habilitowanego. Całość dorobku liczy 20 publikacji o łącznym IF ponad 40, a indeks Hirscha wynosi 10. Wśród publikacji Kandydatki tylko jedna jest publikacją Jej wyłącznego autorstwa, zaś w trzech jest

autorem tzw. korespondencyjnym. We wszystkich opublikowanych artykułach, za wyjątkiem dwóch, współautorem jest promotor pracy doktorskiej Kandydatki, prof. Tritt-Goc. Publikacje składające się na monotematyczny cykl, będący przedmiotem oceny (7 artykułów) ukazały się w ostatnich 7 latach. W skład dorobku naukowego dr Kowalczuk wchodzi także 31 prezentacji na konferencjach międzynarodowych, w tym 21 przedstawianych osobiście oraz 11 wystąpień na konferencjach krajowych (8 komunikatów i 3 plakaty) Uczestniczyła, jako wykonawca, w trzech projektach badawczych. Aktualnie realizuje badania jako kierownik projektu *Miniatura*, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Zważywszy na miejsce zatrudnienia Kandydatki nie prowadziła Ona typowej, akademickiej działalności dydaktycznej. Wygłaszała jednak wykłady seminaryjne, zarówno w Swojej macierzystej jednostce, jak i poza nią. Sprawowała także opiekę naukową nad pięciorgiem studentów odbywających praktyki badawcze. Uczestniczyła w pracach na rzecz popularyzacji fizyki poprzez udział w organizacji konferencji naukowych. Dwukrotnie pełniła rolę recenzenta publikacji dla *Journal of Colloid and Interface Science*.

Reasumując uważam, że dorobek naukowy dr Joanny Aleksandry Kowalczuk, zebrany w formie osiągnięcia badawczego o tytule *Dynamika molekularna i oddziaływania na granicy pomiędzy żelatorami polimerowymi i o małej masie molekularnej a rozpuszczalnikami w żelach molekularnych*, a także całokształt dorobku naukowego dydaktycznego i organizacyjnego spełnia kryteria ustawowe i zwyczajowe, jakie formułuje się wobec kandydatów do stopnia doktora habilitowanego. Realizuje Ona nowoczesną tematykę badawczą, doskonaląc fizyczne metody nieinwazyjnego charakteryzowania złożonych materiałów. Wnioskuje zatem o nadanie Kandydatce stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk fizycznych w dyscyplinie fizyka.

Rzeszów 18 kwietnia 2018 r.



prof. dr hab.inż. Henryk Galina