

Dr hab. inż. Beata Łuszczynska  
Katedra Fizyki Molekularnej  
Politechnika Łódzka  
90-924 Łódź  
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 06. 12. 2023

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Jeeny Varghese  
pt: „Mechanical properties of polymer colloidal crystals  
exposed to supercritical fluids”**

**(„Właściwości mechaniczne polimerowych kryształów koloidalnych  
poddanych działaniu płynów nadkrytycznych”)**

wykonanej pod kierunkiem dr. hab. Bartłomieja Graczykowskiego,  
profesora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Biofizyki Molekularnej  
Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Tematyka badań opisanych w pracy doktorskiej dotyczy właściwości mechanicznych polistyrenowych kryształów koloidalnych i wpisuje się w trend badań nad nanomateriałami pod kątem ich potencjalnych zastosowań w różnych technologiach. Doktorantka w swojej pracy wykorzystwała, do badań właściwości mechanicznych nanokryształów koloidalnych, metodę rozpraszania światła Brillouina (BLS). Metoda ta jest bezkontaktowa i nieinwazyjna, co jest szczególnie ważne w badaniach nanomateriałów, w tym kryształów koloidalnych, które charakteryzują się kruchością.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Jenny Varghese ma układ klasyczny i liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury oraz oświadczeniami współautorów prac Doktorantki, 124 strony. Praca doktorska została napisana w języku angielskim. Tekst został podzielony na siedem głównych rozdziałów. W pierwszym rozdziale Autorka zamieściła wprowadzenie dotyczące właściwości i

struktury kryształów koloidalnych, metod stosowanych do otrzymywania odpornych mechanicznie kryształów koloidalnych oraz ich potencjalnych zastosowań. Rozdział ten zawiera również podstawy teorii sprężystości i kończy się przedstawieniem struktury doktoratu oraz informacją, że rozdziały od trzeciego do siódmego stanowią rozbudowaną dyskusję wyników opublikowanych w roku 2023 w czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu ( $IF=9,965$ ), w *Journal of Colloid and Interface Science*. W publikacji tej Doktorantka jest pierwszym autorem. Chociaż lektura pierwszego rozdziału pracy doktorskiej pozwala zrozumieć motywacje Doktorantki do podjęcia opisanych w pracy badań, brakuje mi tutaj jasno sformułowanej tezy oraz celów pracy doktorskiej, których osiągnięcie byłoby weryfikowane w następnych częściach pracy.

Drugi rozdział pracy doktorskiej jest poświęcony wykorzystywanej przez Doktorantkę metodzie badawczej, tj. spektroskopii Brillouina oraz zastosowanemu interferometrowi Farby'ego-Perota, w celu poprawy rozdzielczości otrzymywanych widm badanych kryształów koloidalnych. Rozdział ten jest bardzo dobrze napisany i ułatwia zrozumienie prezentowanych wyników.

W pierwszej części trzeciego rozdziału pracy doktorskiej Autorka przedstawiła procedurę syntezy nanocząstek polistyrenowych, które były wykorzystane do otrzymania polistyrenowych koloidalnych kryształów. Po syntezie nanocząstki były zawieszane w wodzie i etanolu jako rozpuszczalnikach. W pracy brakuje informacji czy i w jaki sposób kontrolowane było stężenie nanocząstek polistyrenowych i czy miało ono wpływ na opisaną dalej procedurę otrzymywania koloidalnych kryształów. W tym rozdziale Doktorantka przedstawiła wyniki pomiarów przy użyciu spektroskopii BLS, które pozwoliły jej określić wartości efektywnego modułu sprężystości dla badanych nanocząstek i zaobserwować, że wraz ze wzrostem średnicy nanocząstek do 610 nm, wartość efektywnego modułu sprężystości rośnie. Doktorantka wykazała także, że średnice nanocząstek uzyskane na podstawie wyników z BLS są zbliżone do tych wyznaczonych przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej.

Czwarty rozdział pracy doktorskiej jest poświęcony badaniom właściwości akustycznych gazów: helu, argonu i azotu pod różnym ciśnieniem, w celu wyznaczenia dla nich wartości: współczynnika załamania światła, prędkości

rozchodzenia się fali akustycznej oraz impedancji akustycznej. Wyniki te zostały wykorzystane w analizie właściwości mechanicznych koloidalnych kryształów.

Piąty, szósty i siódmy rozdział pracy doktorskiej zawierają zasadnicze wyniki badań polistyrenowych kryształów koloidalnych, które to kryształy poddawano działaniu cieczy w stanie nadkrytycznym. W tym celu zastosowano, w kolejności: hel, argon i azot, aby określić warunki, w jakich nastąpi efekt tzw. zimnego lutowania, który prowadzi do silnego oddziaływania pomiędzy nanocząstkami, a w efekcie do poprawy właściwości mechanicznych polistyrenowych kryształów koloidalnych. W przeprowadzonych badaniach Doktorantka wykazała użyteczność metody BLS do oceny *in situ* właściwości mechanicznych badanych kryształów koloidalnych, poprzez wyznaczenie ich efektywnego modułu sprężystości przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury gazu.

Rozdział piąty niniejszej pracy doktorskiej prezentuje wyniki uzyskane dla polistyrenowych kryształów koloidalnych poddawanych działaniu helu pod różnym ciśnieniem. Odwracalny charakter widm uzyskiwanych ze spektroskopii rozpraszania Brillouina, wskazuje, że w badanym zakresie zastosowane wartości ciśnienia helu nie spowodowały wzrostu kontaktu pomiędzy nanocząstkami, co zostało przypisane słabej rozpuszczalności nadkrytycznego helu w polistyrenie. Zastosowanie helu nie doprowadziło do „zimnego lutowania” polistyrenowych nanocząstek i w efekcie nie zaobserwowano zmian w wartościach efektywnego modułu sprężystości. Na podstawie uzyskanych wyników można opracować układ modelowy służący do badania odkształceń sprężystych wywoływanych ciśnieniem hydrostatycznym.

W rozdziale szóstym pracy Autorka przedstawiła wyniki pokazujące wpływ nadkrytycznego argonu na polistyrenowe kryształy koloidalne. Zastosowanie argonu do otrzymywania wzmocnionych mechanicznie kryształów koloidalnych, w procesie „lutowania na zimno”, dało najlepsze efekty. Wartość efektywnego modułu sprężystości kryształów koloidalnych po procesie zimnego lutowania wzrosła o ponad 90% w stosunku do wartości wyznaczonej dla próbki odniesienia (przed procesem lutowania).

Opisane w rozdziale siódmym wyniki dotyczące efektu ekspozycji na nadkrytyczny azot demonstrują umiarkowany efekt „zimnego lutowania” polistyrenowych kryształów koloidalnych. Doktorantka zaobserwowała, że podobnie

jak w przypadku ekspozycji kryształów koloidalnych na nadkrytyczny argon, kształt widma BLS jest determinowany konkurencją pomiędzy procesami zwiększenia kontaktu nanocząstek przez uplastycznienie, zwiększenie kontaktu nanocząstek przez kompresję hydrostatyczną, nieliniowe usztywnienie oraz wyciek energii akustycznej z nanocząstek do otoczenia.

Ponadto doktorantka dokonała ciekawych obserwacji dotyczących wpływu zanieczyszczeń na niemonotoniczny charakter zależności wzmocnienia oddziaływań międzycząsteczkowych od wielkości nanocząstek. W przypadku nanocząstek o najmniejszych rozmiarach, mostki utworzone początkowo z zanieczyszczeń poprodukcyjnych zmniejszają powierzchnię swobodną, a tym samym tłumią dyfuzję gazu i plastyfikację. Natomiast w przypadku nanocząstek polimerowych o dużych rozmiarach wpływ obecności zanieczyszczeń na proces plastyfikacji, jest raczej nieznaczny. Tutaj mam pytanie: jakiej natury mogą być opisane zanieczyszczenia poprodukcyjne i czy można ograniczyć obecność zanieczyszczeń w procesie wytwarzania nanokryształów koloidalnych, np. na etapie syntezy?

Rozprawę doktorską zamykają wnioski oraz pespektywy pokazujące znaczenie wykonanych badań w zakresie projektowania właściwości mechanicznych struktur 2D oraz 3D wykorzystując do tego celu polimerowe kryształy koloidalne.

Podsumowując uważam, że temat badań podjęty przez Doktorantkę jest bardzo interesujący, a zaprezentowane wyniki stanowią istotny wkład w stan wiedzy dotyczący optymalizacji wytwarzania trwałych struktur o pożądanymi właściwościami mechanicznymi, o czym najlepiej świadczy wysoka ranga czasopism, w których zostały opublikowane dwie z czterech publikacji Doktorantki. Struktura rozprawy została logicznie zaplanowana. Autorka wykazała się umiejętnością prowadzenia badań z wykorzystaniem spektroskopii Brillouina oraz wiedzą na temat właściwości mechanicznych materiałów.

Chciałabym podkreślić, że moje nieliczne pytania i uwagi krytyczne zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w niczym nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Jeeny Varghese pt.: „Mechanical properties of polymer colloidal crystals exposed to supercritical fluids” spełnia wymogi formalne stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ust. 1 i 2 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. oraz

wnioskuje o dopuszczenie pani mgr Jenny Varghese do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Dr hab. inż. Beata Łuszczyńska, profesor uczelni*