



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

Gdańsk, 03.05.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Karoliny Anny Kowalewskiej

pt. „Reakcje polikondensacji prowadzone na spolaryzowanych granicach fazowych
typu ciecz-ciecz”

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Pani Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, prof. Sławomiry Skrzypek z dnia 22 lutego 2023 r. (RPW/9066/2023 N). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii WCh UŁ, pod opieką dr hab. Łukasza Półtoraka, prof. UŁ. Rolę promotora pomocniczego w rozprawie pełniła dr Karolina Kwaczyński.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór pięciu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, prezentujących oryginalne rozwiązania postawionego wcześniej problemu badawczego, przy czym cztery opublikowane artykuły znajdują się w wykazie czasopism naukowych MEiN, a piąty artykuł opublikowano w otwartym repozytorium Zenodo. We wszystkich tych artykułach mgr Karolina Kowalewska jest pierwszym autorem, czym dowodzi swojej istotnej roli w ich powstanie. Indywidualny, wiodący wkład Doktorantki, potwierdzają dalej oświadczenia współautorów publikacji. Łączny współczynnik oddziaływania IF publikacji w czasopismach indeksowanych to 17.745. Zbiór uzupełniony jest opisem definiującym zagadnienia badawcze, postawione hipotezy badawcze, oryginalność i sposób ich rozwiązania oraz najważniejsze wnioski.

W rozprawie doktorskiej Pani mgr Karolina Kowalewska podjęła się zrozumienia i opisu zjawisk zachodzących na granicy faz ciecz-ciecz. Problematyka związana z tym obszarem elektrochemii jest rzadziej podejmowana od układów ciało stałe-ciecz, co wynikać może z istotnych wyzwań natury technicznej i idącej z tym w parze konieczności zastosowania specjalistycznych technik i narzędzi. Zjawiska przeniesienia ładunku na granicy faz ciecz-ciecz mają jednak bardzo duże znaczenie praktyczne i są powszechnie wykorzystywane m.in. w analizie i separacji związków chemicznych oraz w elektrosyntezie do kontrolowanego prowadzenia procesów utleniania i redukcji. Reakcje polikondensacji są szeroko stosowane m.in. w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym czy tekstylnym, gdzie powszechnie wykorzystywany jest jeden z obiektów badań Pani Kowalewskiej – Nylon-6,6. Wspomniany wyżej obszar badawczy jest z wieloma sukcesami realizowany przez grupę z Zakładu Elektroanalizy i Elektrochemii Uniwersytetu Łódzkiego, gdzie Doktorantka miała możliwość rozwijania swojego warsztatu pod okiem wybitnych specjalistów.

Motywacją realizacji pracy doktorskiej była weryfikacja trzech hipotez naukowych, dotyczących w szczególności możliwości kontrolowania elektrochemicznych procesów zachodzących na granicy faz ciecz-ciecz, w tym zjawisk polikondensacji międzyfazowej poliamidów, możliwości modyfikowania ww. granic faz ciecz-ciecz materiałami poliamidowymi oraz nanocząstkami metalicznymi. Powyższe hipotezy Autorka potwierdziła w cyklu publikacji naukowych, załączonych do dysertacji. Kolejne dwie hipotezy badawcze dotyczyły możliwości kontrolowania reakcji polikondensacji międzyfazowej ditlenku tytanu na granicy faz ciecz-ciecz oraz możliwości wykorzystania dendrymerów do indukowania porowatości ditlenku tytanu. Hipotezy te również zostały przez Autorkę zweryfikowane, a następnie obalone w wyniku braku możliwości kontroli ww. reakcji.

W opisie załączonym do publikacji Pani Karolina Kowalewska wyjaśnia typy zjawisk zachodzących na spolaryzowanych granicach faz ciecz-ciecz oraz metody modyfikacji ww. granic fazowych wraz z przykładami literaturowymi. Następnie, przechodzi do opisu stosowanych przez siebie narzędzi pomiarowych, gdzie na szczególną uwagę w mojej opinii zasługują opracowane rozwiązania zminiaturyzowanych granic cieczowych (mikroITIES). Autorka szczegółowo opisuje kolejne kroki wykonania wspomnianych układów. Prostota postulowanych rozwiązań, np. zastosowanie polipropylenowej końcówki do pipet z zatopioną kapilarą krzemionkową, znacznie zwiększa ich przystępność oraz obniża koszty wytworzenia. Głównym narzędziem elektrochemicznym, sprawnie wykorzystywanym w dysertacji, jest woltamperometria przeniesienia jonu, której wyniki uzupełnione są analizą w oparciu o narzędzia spektroskopowe i mikroskopowe.

Pierwsza praca w cyklu publikacji została wydrukowana w czasopiśmie *Electrochemistry Communications* (DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106732) i skupia się na opisie polikondensacji Nylonu-6,6 na granicy faz. W pracy opisano wpływ pH fazy wodnej, stężenia reagentów procesu oraz warunków polaryzacji na kinetykę procesu. Udowodniono w niej, że proces elektrochemicznie indukowanego międzyfazowego transportu jonów może służyć do kontroli osadzania poliamidu, a krytyczną rolę odgrywa pH, które musi być dobrane tak, aby diamina występowała w postaci sprotonowanej. Udowodniono, że transport diprotonowanej heksametylenodiaminy jest głównym źródłem przepływu ładunku na granicy faz dla pH = 7 fazy wodnej, lecz już dla pH = 12 wyniki wskazują na udział innych jonów tj. 1,6-DAH⁺. Praca przedstawiona jest w postaci krótkiego komunikatu, w którym wyniki badań zostały w sposób obszerny rozbudowane w materiałach uzupełniających.

W kolejnym manuskrypcie, opublikowanym na łamach prestiżowego *Analyst* (DOI: 10.1039/d0an02101f) Autorka wraz z współautorami przedstawia badania nad zachowaniem pięciu dendrymerów karbosilanowych na granicy faz ciecz-ciecz. Artykuł ten uważam za szczególnie interesujący, ze względu na jego wysoką wartość poznawczą i aplikacyjną, płynącą z kontroli zjawiska przenikania przez granicę faz ciecz-ciecz związków, mogących być potencjalnie wykorzystywane jako nośniki substancji medycznych. W pracy wykazano aktywność wszystkich badanych dendrymerów, a w zależności od generacji użytego dendrymeru zmienia się sygnał woltamperometryczny pochodzący od przejścia jego jonowej formy przez granicę faz. Autorka efekt ten tłumaczy jednoczesnym transferem anionu z fazy organicznej do fazy wodnej dla dendrymeru BDTR-5 oraz wskazuje na złożony mechanizm interakcji, wynikający ze współlistnienia zjawisk ograniczonych dyfuzją oraz adsorpcją międzyfazową. Podsumowując, w pracy udowodniono, że za pomocą woltamperometrii przeniesienia jonu można obrazować nawet małe zmiany w strukturze cząsteczkowej dendrymerów, wpływające na ich lipofilowość. Dendrymery karbosilanowe miały posłużyć

Autorce do indukowania porowatości w ditlenku tytanu w trakcie polikondensacji międzyfazowej. Hipoteza ta została jednak obalona, ze względu na brak możliwości kontroli samego procesu polikondensacji ditlenku tytanu.

Kolejna praca, poświęcona polikondensacji ditlenku tytanu na granicy faz ciecz-ciecz, opublikowana została w czasopiśmie *Materials* (DOI: 10.3390/ma15062196). Postawiono w niej hipotezę, że protony obecne na granicy faz i w fazie organicznej przyspieszają procesy hydrolizy i polikondensacji tetrabutoksytytanu. Za optymalne dla zajścia tego procesu wybrano pH = 8 fazy wodnej, ze względu na najwyższą zarejestrowaną wartość pojemności elektrycznej na granicy faz. W efekcie prowadzonych badań udowodniono możliwość spontanicznej polikondensacji ditlenku tytanu oraz zaproponowano, że zależność zmian pojemności elektrycznej na granicy faz w funkcji pH fazy wodnej koreluje z kinetyką reakcji polikondensacji alkoholu tytanu, natomiast stężenie użytego prekursora ma wpływ na strukturę powstającej warstwy TiO₂.

Czwarta z przedstawionych w cyklu prac ukazała się w czasopiśmie *ChemElectroChem* (DOI: 10.1002/celec.202200435). Opisuje ona możliwość modyfikacji wcześniej opisanych warstw Nylonu-6,6 nanocząstkami srebra. Artykuł ten opisuje bardzo ciekawą próbę kontroli kilku niezależnych procesów na granicy faz ciecz-ciecz, tj. międzyfazowy transport jonów soli srebra i ich redukcję z fazy wodnej przy jednoczesnym utlenianiu jonów ferrocenowych w fazie organicznej oraz reakcję polikondensacji międzyfazowej poliamidów. Procesy te prowadzono na dwa sposoby: równoległe oraz szeregowo (polikondensacja, a później redukcja jonów srebra), dowodząc odmienności uzyskanych struktur kompozytowych w obydwu przypadkach. W przypadku współbieżnych procesów, wykazano znacznie większą jednorodność wbudowywania się nanocząstek srebra w strukturę poliamidu. W pracy omówiono również możliwość zastosowania membrany z włókna szklanego podczas trwania procesu polikondensacji.

Piąta i ostatnia publikacja, zamieszczona została w otwartym repozytorium Zenodo (DOI: 10.5281/zenodo.7680292) i stanowi kontynuację pierwszej publikacji. Autorka wraz ze współautorami skupiają się w niej na wykorzystaniu układu mikrolITIES do realizacji polikondensacji międzyfazowej poliamidów z różnych prekursorów: dwóch w fazie wodnej (p-fenylenodiamina i 1,6-heksametylenodiamina) i trzech w fazie organicznej (trichlorek 1,3,5-benzenotrikarbonylu, chlorek tereftaloilu oraz chlorek adypoilu). Każdy z wytworzonych związków przetestowano następnie w charakterze siła molekularnego dla kationu tetrametyloamoniowego jako jonu modelowego. W pracy wykazano, że użycie p-fenylenodiaminy oraz chlorku adypoilu prowadzi do wytworzenia porowatej warstwy, przepuszczalnej dla jonu modelowego, nawet dla dłuższych czasów depozycji, podczas gdy większość innych układów ograniczała przeniesienie ładunku przy wytworzeniu grubszych filmów poliamidu lub nie pozwalała na transport ładunku.

Prace będące przedmiotem rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach specjalistycznych o międzynarodowym zasięgu i bezpośrednio związanych z elektrochemią. Zostały one poddane rygorystycznej ewaluacji przez niemniej niż ośmiu recenzentów. Tym niemniej, podczas czytania dysertacji oraz samych publikacji przygotowanych przez mgr Karolinę Kowalewską nasunęło się mi kilka pytań, o których wyjaśnienie chciałbym Doktorantkę poprosić:

1. Czym kierowała się Autorka przy wyborze do badań diamin rozpuszczalnych w fazie wodnej oraz di- lub tri- chlorków kwasów di- lub tri- karboksylowych rozpuszczalnych w fazie organicznej, przedstawionych na str. 29 dysertacji? Jakimi kryteriami kierowano się przy doborze rozpuszczalnika/rozpuszczalników stanowiących fazę organiczną?

2. Nie przekonuje mnie wykorzystanie spektroskopii EDX jako narzędzia oceny składu chemicznego produktów polikondensacji (str. 37). Błędy pomiarowe zamieszczone w Tabeli 1 często są zbliżone lub nawet przewyższają uzyskaną wartość składu pierwiastkowego. Autorka zauważa, że w zależności od metody modyfikacji, srebro w różny sposób wbudowuje się w warstwę poliamidu. Bardzo duże znaczenie ma tutaj typ prowadzonej analizy EDX (punktowy/obszarowy) i liczba powtórzeń pomiaru. Nie wspomniano, czy wartości te dotyczą procentu masowego czy atomowego. Autorka powinna również jasno zaznaczyć czy mikrografie na Rys. 17 przedstawiają obraz elektronów wtórnych czy wstecznie rozproszonych.
3. W dysertacji Autorka posługuje się stwierdzeniem optymalnego pH fazy wodnej do kontrolowania procesu elektrochemicznego (str. 39 dot. syntezy poliamidu i później str. 49 w odniesieniu do reakcji polikondensacji ditlenku tytanu), nie definiując jednak jakie kryteria prowadzonego procesu uznano za optymalne. Czy chodzi o kinetykę procesu, jego odwracalność, czy o coś innego?
4. Na podstawie woltamperogramów (str. 40) zauważono, że polikondensacja międzyfazowa prowadzi do utraty przepuszczalności wytworzonego poliamidu dla jonu modelowego po kilkunastu cyklach woltamperometrycznych. Co ciekawe, z pośród kilku przebadanych układów, zdolność siła molekularnego jest zachowana wyłącznie dla poliamidu wytworzonego w reakcji p-fenylenodiaminy z chlorkiem adypoiłu. Prosiłbym o komentarz dotyczący przyczyn tego zjawiska oraz możliwości jego kontroli. Czy wyznaczono grubości każdej z wytworzonych warstw poliamidów?
5. Autorka kilkakrotnie stwierdza, że elektrochemiczne kontrolowanie reakcji polikondensacji ditlenku tytanu jest niemożliwe ze względu na jego właściwości fotoelektrochemiczne związane z absorpcją światła, gdzie reakcja polikondensacji ditlenku tytanu wpływa równolegle na reakcje hydrolizy i kondensacji tetrabutylsytanu, prowadząc do wytrącania i sedymentacji związku do fazy organicznej. Czy w związku z powyższym próbowano badania powtórzyć w ciemności lub przy użyciu innych prekursorów tytanu?
6. Dla polikondensacji ditlenku tytanu, Autorka uznaje pH = 8 za właściwe do prowadzenia procesu, kierując się najwyższą dla tego pH wartością pojemności elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faz ciecz-ciecz. Nasuwa mi się pytanie o metodę pomiaru ww. parametru oraz wielkość błędu pomiarowego. Na Rys. 27 dostrzec można, że pojemność dla pH = 8 cechuje duże odchylenie od pozostałych wartości. Czy Autorka próbowała wykonać analogiczny pomiar np. dla pH = 7.5 i 8.5, aby potwierdzić powyższy trend?
7. Niewłaściwym jest w mojej ocenie wykorzystanie spektroskopii EDX do potwierdzenia czy produktem polikondensacji jest faktycznie ditlenek tytanu, szczególnie że miniatura na Rys. 28H pokazuje udział 31% O i 23% Ti w analizowanym obszarze. Dlaczego nie zdecydowano się na wykonanie analiz np. za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) lub dyfrakcji promieniowania X (XRD), aby ocenić stechiometrię i czystość wytworzonego związku?
8. Czy Autorka podjęła się próby oceny możliwości indukowania porowatości ditlenku tytanu w trakcie polikondensacji międzyfazowej tego związku, czy hipotezę o możliwości jego stosowania obaliła na podstawie braku kontroli nad procesem polikondensacji?

9. Czy widzi Pani możliwość wykorzystania procesów elektrochemicznych zachodzących na granicy faz ciecz-ciecz jako podstawy dla nowego typu technologii addytywnej wytwarzania poliamidów lub innych materiałów powstających na skutek polikondensacji?

Przedstawione powyżej uwagi i pytania mają charakter raczej dyskusyjny i nie wpływają na końcową, wysoką ocenę pracy mgr Karoliny Kowalewskiej oraz nie pomniejszają wartości poznawczej i oryginalności przeprowadzonych przez nią badań. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Doktorantka z sukcesem opanowała trudną w mojej ocenie sztukę badania procesów elektrochemicznych na granicy faz ciecz-ciecz.

Sama dysertacja napisana jest w sposób spójny oraz przystępny dla czytelnika. Na uznanie zasługuje dbałość Autorki o warstwę graficzną, w której każdorazowo badane związki chemiczne oznaczane są na tle niebieskim lub żółtym, symbolizującym fazę, w którym je rozpuszczono. Schemat ten Autorka utrzymuje również przy opisie postulowanych przez siebie mechanizmów procesów zachodzących na granicy i w objętości faz, czym znacznie ułatwia ich śledzenie. Drobnym mankamentem jest uboga lista skrótów, na której Autorka umieściła zaledwie kilka z używanych akronimów oraz brak legend bezpośrednio na niektórych grafikach. Drugim uchybieniem jest brak w dysertacji elektronicznych materiałów uzupełniających do każdej z publikacji w cyklu.

Sylwetka Pani Karoliny Kowalewskiej pozwala wnioskować o jej bardzo dynamicznym rozwoju jako naukowca oraz pełnym wykorzystaniu potencjału, który dostarczyła możliwość pracy w doświadczonej grupie badawczej. Po przeprowadzeniu pierwszych badań w obszarze rozprawy doktorskiej udało się jej pozyskać finansowanie dalszych badań w ramach projektu pt. „*Elektrochemiczna modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych materiałami poliamidowymi*” w programie Preludium NCN (2020/37/N/ST4/00270). Dostarczone oświadczenia współautorów również dowodzą tego rozwoju. W pierwszej z prezentowanych w cyklu publikacji (rok 2020) rolą Autorki dysertacji było przeprowadzenie kompletu badań elektrochemicznych i analiza ich wyników, rok później bierze już czynny udział w pisaniu manuskryptów publikacji, aby w 2022 roku, po zdobyciu własnego finansowania, dalej rozszerzać obszar zainteresowań i współuczestniczyć w administracji projektu. W ramach prowadzonych badań, Autorka współpracowała z naukowcami z University of Alcalá w Hiszpanii oraz University of Lorraine we Francji, w drugim ośrodku odbyła również krótki staż naukowy. W jej dorobek wpisują się ponadto dwa artykuły w czasopiśmie z listy JCR, poświęcone elektroanalizie i rozdział w monografii bezpośrednio związanej tematycznie z rozprawą doktorską. Za swoją działalność naukową została nagrodzona stypendium Rektora UŁ, a prezentacje konferencyjne uhonorowano wyróżnieniami przez Komitety Naukowe i Dziekana WCh UŁ.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska mgr Karoliny Kowalewskiej pt.: „*Reakcje polikondensacji prowadzone na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz*” w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UŁ o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Karoliny Kowalewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.