



Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. Andrzej Miniewicz
Tel: +48(71) 320-35-00, Fax: +48(71) 320-33-64
andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 8.05.2017 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pani mgr **Jolanty Konieczkowskiej**

pt. Nowe azopoliamidoimidy i azopoliestroimidy: badania wpływu budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną

Rozprawa doktorska Pani mgr Jolanty Konieczkowskiej wykonana została w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Promotorem rozprawy była Pani Profesor dr hab. Ewa Schab-Balcerzak z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach a promotorem pomocniczym była Pani dr Anna Kozanceka-Szmigiel.

Przedstawiana do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Jolanty Konieczkowskiej poświęcona jest syntezie i badaniom wybranych właściwości fizykochemicznych kilkudziesięciu ważnych dla zastosowań w dziedzinie fotoniki polimerów fotochromowych.

Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach doktoratu powstał szereg publikacji z udziałem Pani Jolanty Konieczkowskiej. Jest to cykl 5 publikacji naukowych ogłoszonych drukiem w recenzowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej: Dyes and Pigments 2015, drugi autor), Optical Materials (2015, pierwszy autor i 2015, 4 autor), J. Photochem. Photobiol. A: Chem (2016, 2 autor) i Polymer (2017, pierwszy autor). Ponadto powstało 5 publikacji pokonferencyjnych w materiałach konferencji ogólnopolskich z jednym wyjątkiem konferencji międzynarodowej PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (Wrocław). Sumaryczny Impact factor (wskaźnik oddziaływania) tych publikacji wynosi: 26,266, sumaryczna liczba pkt. MNiSW = 330 a indeks cytowań Hirsha = 4. Dorobek

publikacyjny, jest zatem, jak na doktorat, pokaźny. Ogólna liczba cytowań publikacji z udziałem Pani Jolanty Konieczkowskiej, na dzień pisanie recenzji wg. bazy Scopus wynosiła 40 dla 11 opublikowanych pozycji, co jest wynikiem bardzo dobrze rokującym dla Jej przyszłej kariery naukowej.

Celem pracy podjętej przez Panią mgr Jolantę Konieczkowską było opracowanie syntezy nowych polimerów, technologii otrzymywania warstw i charakteryzacji właściwości optycznych poliimidów fotochromowych zawierających wiązania amidowe lub estrowe. Pani Konieczkowska badała różne formy polimerów zawierających chromoforowe ugrupowania azowe w postaci układów typu „gość-gospodarz” (brak oddziaływań specyficznych chromoforu z łańcuchem polimerowym), z wykorzystaniem wiązań wodorowych łączących chromofor z łańcuchem polimeru (tzw. układy supramolekularne) i polimerów funkcjonalizowanych azo-chromoforami z wykorzystaniem połączeń kowalencyjnych. Pani mgr Jolanta Konieczkowska postawiła sobie za cel zbadanie zależności pomiędzy budową chemiczną i strukturą powstałych układów fotochromowych a wielkością fotoindukowanej anizotropii optycznej, w szczególności dwójłomności optycznej. Postawiła sobie również zadanie określenia potencjału aplikacyjnego wytworzonych układów w urządzeniach elektrooptycznych i fotonicznych.

Aby powyższe cele zrealizować Autorka rozprawy zaprojektowała i zsyntezowała szereg chromoforów – pochodnych azobenzenu lub azopirydyny oraz monomerów diamin i dibezwodników. Z tych „cegiełek” w reakcjach polimeryzacji uzyskiwała makrocząsteczki. Zsyntezowane polimery wymagały podstawowych badań fizykochemicznych do określenia prawidłowości ich struktur, były to standardowe metody rezonansu jądrowego ^1H NMR, absorpcji w podczerwieni FTIR oraz analizy elementarnej a ponadto analizy termicznych właściwości (DSC, TGA) wyznaczania mas cząsteczkowych (SEC), rozpuszczalności i badań w zakresie spektroskopii UV-Vis. Badania fotoindukowanej anizotropii optycznej wykonywane były w ramach współpracy z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej a próby zastosowań wybranych polimerów we współpracy z Instytutem Fizyki WAT.

Układ rozprawy jest klasyczny. Rozprawa liczy 170 stron (z suplementem 180), zawiera 95 rysunków bądź schematów, 19 tabel i 168 pozycji bibliograficznych. To zestawienie wykazuje jak ogromną pracę doświadczalną wykonała Pani Konieczkowska. Rozprawa podzielona jest na 7 rozdziałów, ponadto na początku zawiera spis treści, wykaz oznaczeń i skrótów, a na końcu zestaw opisów rysunków i tabel. Część literaturowa rozprawy liczy 38 stron, około 80 stron zajmuje opis wyników pomiarowych a 12 stron opis

metodyki doświadczalnej oraz wykonanych syntez. Rozdział piąty zatytułowany 'Podsumowanie i wnioski' liczący 11 stron jest próbą podsumowania i systematyzacji uzyskanych wyników.

Bibliografia, jak już wyżej wspomniano, liczy 168 pozycji, spośród których, 31 powstało przy udziale Pani Profesor Ewy Schab-Balcerzak, świadcząc o jej istotnym wkładzie do syntezy polimerów fotochromowych. Spis literatury jest wystarczający i dobrze ilustruje osiągnięcia innych grup badawczych w zakresie tworzenia azo-funkcjonalizowanych polimerów fotochromowych.

Praca napisana jest z dbałością o szatę graficzną i język. Mimo tego w wielu miejscach występują drobne błędy literowe, brak słów w zdaniach, zła odmiana słów i nieliczne błędy składniowe, które są trudne do usunięcia, jeśli tekst jest tak obszerny jak przedstawiona do recenzji rozprawa. Nie wyliczam tych usterek explicite, gdyż nie mają one wpływu na merytoryczną wartość rozprawy.

Rozprawa ma charakter typowo eksperymentalny z przewagą syntezy polimerów i ich charakteryzacją i to stanowi jej największą wartość. Pomiary właściwości optycznych a w szczególności fotoindukowanej dwójłomności i fotoporzędkowania ciekłych kryształów stanowią niewielką część opracowania. Pani mgr Jolanta Konieczkowska wykonała ogromną pracę dotyczącą syntezy nowych chromoforów i nowych połączeń z poliamidoimidami i poliestroimidami. Jak sama podaje otrzymała 21 związków małowcząsteczkowych oraz zsyntezowała 47 oligomerów bądź polimerów, w tym 10 poliamidoimidów i 7 poliestroimidów, co jest osiągnięciem samym w sobie. W swej pracy wykorzystwała również układy supramolekularne wykorzystując wiązania wodorowe, rzadko badane w kontekście fotochromowych polimerów azobenzenowych i o których w sumie niewiele wiadomo. Wszystkie zsyntezowane substancje poddane były standardowym technikom charakteryzującym ich właściwości: metodami spektroskopii rezonansu jądrowego ^1H NMR, spektroskopią w zakresie podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), spektroskopią elektronową w zakresie UV-Vis oraz analizą elementarną. Te techniki służyły zarówno do identyfikacji związków jak i do określania obecności wiązań wodorowych w układach supramolekularnych. Ponadto określano masy cząsteczkowe wytworzonych polimerów, rejestrowano dyfraktogramy warstw polimerowych stwierdzając ich amorficzność, badano rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych o różnych polarnościach. Badano również właściwości termiczne, jak np. temperatury zeszklenia metodą DSC czy stabilność termiczną za pomocą metody termograwimetrycznej. Biegłość w stosowaniu i

rozumieniu tych metod procentuje na całą późniejszą karierę naukową kandydatki do tytułu doktora nauk chemicznych. Zakładam, że tę pracę Pani Konieczkowska wykonała samodzielnie i jest ekspertem od charakteryzacji materiałów polimerowych rozumiejąc związek i relacje pomiędzy tymi technikami a konkretnym materiałem polimerowym funkcjonalizowanym czy domieszkowanym. Jest to też wystarczający powód by mogła ubiegać się o tytuł doktora w dziedzinie chemii.

Jako recenzent muszę się ustosunkować do jakości prezentacji, poprawności opisu metod badawczych, interpretacji wyników i wyciąganych na ich podstawie wniosków. Poniżej przedstawię wybrane z obszernej rozprawy zagadnienia, co do których mam pewne wątpliwości i oczekuję odpowiedzi doktorantki w czasie publicznej obrony, przynajmniej na niektóre z nich.

Zaprezentowany w Rozdziale 3.4 p.t. „Fotoindukowana anizotropia optyczna” opis mechanizmu fotoindukowanej reorientacji jest bardzo uproszczony i mało precyzyjny. Można w nim znaleźć wiele usterek:

Cyt. str. 29 „Azochromofory absorbują światło o polaryzacji liniowej z proporcjonalnym do $\cos^2\phi$, gdzie ϕ ...” zabrakło definicji, do czego jest proporcjonalny $\cos^2\phi$.

Cyt. str. 29 „Liczba grup ustawionych prostopadle stale wraz z czasem naświetlania” brakuje słowa „wzrasta”.

Cyt. str. 29 „polaryzacja kołowa nie posiada jednego preferowanego kierunku orientacji” zabrakło słów „drgań wektora E”.

Cyt. str. 30 „Termicznie i optycznie niestabilna forma *cis*...” co to znaczy optycznie niestabilna forma *cis*, czy mamy rozumieć, że forma *trans* jest optycznie stabilna?

Pod schematem na str. 30 napisano, że „przywrócenie izotropowego rozmieszczenia pod wpływem światła o polaryzacji kołowej” – czy jest to możliwe? Moim zdaniem nie. Podobne stwierdzenie zamieszczone jest jeszcze na stronie 34.

Cyt. str. 30 „Pod wpływem oświetlenia, na powierzchni warstwy powstaje wzór interferujących wiązek, poniżej temperatury zeszklenia.” Czy to znaczy, że powyżej tej temperatury interferencji nie ma?

Badania literaturowe przedstawione w rozdziale 3.6 „Przegląd azopolimerów” robią na mnie wrażenie trochę chaotycznego raportu. Opisując wyniki innych autorów warto pokusić się o jakiś dobór prac ilustrujących ważne osiągnięcia w tej dziedzinie i komentarz autorski co do tego doprowadziło i przedstawić jakieś wnioski dla dalszych badań. Tego w tym opisie mi zabrakło. Na przykład w pracy [114] uzyskano gigantyczną fotoindukowaną

dwójłomność na poziomie 0,445 w polieterosulfonach, podczas gdy najlepszy z opisanych w rozprawie polimerów osiągnął wartość na poziomie 0,07, czyli prawie o rząd wielkości mniejszą. Oczekiwałbym komentarza Autorki, co trzeba zrobić by zwiększyć wartość dwójłomności w badanych przez nią polimerach, od której zależy, czy nowy materiał ma szanse na aplikacje.

Na stronie 64 Autorka pisze, cyt. „Materiały dla zastosowań w fotonice winny być amorficzne.” To zbyt ogólne i kategoryczne stwierdzenie, w mojej grupie badamy polimery mocno rozpraszające światło by uzyskać tzw. randomiczną akcję laserową, w fotonice używa się też wysoce krystalicznych polimerów, jak PVDF, DNA czy jedwab oraz polimerów ciekłokrystalicznych. Badając amorficzność uzyskanych polimerów stosowano dyfrakcję rentgenowską i zwykle obserwowano szerokie pasmo dla kąta 2θ równego $20 - 25^\circ$. Nie mogłem jednak policzyć z prawa Bragga, jakiej odległości to odpowiada, bo nie znalazłem w żadnym miejscu jak była długość fali stosowana w pomiarach WAXS, wiadomo jedynie, że była to lampa CuK/alfa (emituje dwie fale). Autorka, również nie podała tej wielkości ani sugestii, z czym należy kojarzyć te wspólne dla wielu polimerów maksimum.

Przygotowując układy „gość-gospodarz” używano ogromnych wagowych zawartości chromoforów w polimerze od 10 do 50%. Dla tak dużych wartości zwykle obserwuje się procesy agregacji i krystalizację. Czy nie stanowiło to problemu w badaniach dwójłomności?

Uwagi do Rozdziału 4.2.3. Wiązania wodorowe w układach „gość-gospodarz”.

Ważna część pracy dotyczy układów polimerowych stabilizowanych poprzez sieć międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Zamieszczony na str. 77 opis wiązania wodorowego jest jednak bardzo pobieżny, na tyle, że Autorka nawet nie pisze o unikalnej naturze wiązania wodorowego – jedyne, w którym dochodzi do tunelowania protonu. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykonane na bazie teorii funkcjonału gęstości elektronowej dla matryc poliestroimidowych (PESI-1-OH, PESI-2-OH) lub poliamidoimidowych (PAI-1Py i PAI-2-Py) w zasadzie nie pokazują międzyłańcuchowych wiązań wodorowych a tylko wewnątrz łańcuchowe. Na kilku diagramach przedstawione są zoptymalizowane geometrie układów supramolekularnych, ale ze względu na masę molekularną badanych układów liczba możliwych konfiguracji jest bardzo duża, więc wnioskowanie o sile i gęstości sieci wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami może być obarczone ogromnym błędem. W rozprawie nie opisano detali metody DFT użytej do obliczeń i jej ograniczeń (np. wiadomo, że DFT nie liczy sił dyspersyjnych Londona) ani pakietu programów, w którym te obliczenia

prowadzono. Nie podano bazy funkcyjnej (czy była to B3LYP/6-31G(d,p) czy inna ?) ani poziomu przybliżenia, w ramach których optymalizowano geometrie układów. Obliczenia pokazały, że długość wiązań wodorowych w tych układach wynosi od 1.6 do 2.7 Å, ale to dość duży rozrzut. Czy widać korelację długości wiązań z przesunięciami chemicznymi w ^1H NMR bądź przesunięciami drgań grupy O-H obserwowanymi w podczerwieni? Trochę brakuje mi takich jasnych stwierdzeń odnośnie natury tych wiązań i uogólnienia ich znaczenia dla badanych struktur.

Uwagi do Rozdziału 4.3 Temperatury zeszklenia.

Do określenia temperatur zeszklenia polimerów dla układów typu „gość-gospodarz” wykorzystano wzór Fox’a (str. 94, wzór (5)). Ten wzór daje właściwe rezultaty dla plastyfikatorów o małym ułamku wagowym w stosunku do polimeru, czy w tym wypadku mamy te założenia dobrze spełnione i czy możemy dla azo-barwników określić temperaturę zeszklenia? Wyniki z Tabeli 8 pokazują, że możemy tak zrobić, ale czy w każdym przypadku? We wnioskach Autorka pisze o tym wzorze, „Jak wiadomo Autorce, w literaturze nie wykorzystano metody teoretycznej do wyznaczania T_g w tego typu układach”, ja bym powiedział, że to raczej wzór empiryczny a nie teoria i oczywiście ten wzór był wcześniej wykorzystywany. Wzór ten pokazuje liniową zależność od ułamka wagowego i sprawdza się jedynie dla w pełni rozpuszczalnych układów, ale dla bardziej złożonych układów trzeba użyć równania Gordona-Taylora lub równania Kwei (por. publikację W. Brostow et al. *Materials Letters*, 62, 3152, 2008). Na stronie 99 Autorka rozprawy pisze, cyt. „Temperatura wygrzewania została dobrana tak, by była niższa od T_i chromoforu, co ograniczyło jego odparowanie z układu” czy możemy pisać o odparowaniu chromoforu czy raczej jego sublimacji w tym przypadku? Na stronie 106, Pani Konieczkowska pisze, cyt. „Jak wiadomo Autorce, do tej pory w literaturze nie analizowano stabilności termicznej układów typu „gość-gospodarz””, łatwo można się przekonać, że to nie do końca prawda, np. w pracy M. Stahelina et al. *APL*, 61, 1626, 1992 badano termiczną stabilność optycznie nieliniowych układów polimerowych typu „gość-gospodarz”, podobnych prac można znaleźć wiele.

Uwagi do Rozdziału 4.4 Badania właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis.

Badania widm absorpcji poliamidoamidów opisano w rozdziale 4.4. Zbadano widma polimerów zarówno w roztworze (NMP), jak i w cienkich warstwach polimerów nałożonych na płytki szklane. Z pomiarów absorbancji w roztworze wyznaczono molowe współczynniki absorpcji w maksimach absorpcji. Wydaje mi się, że winny to być współczynniki ekstynkcji, czyli suma absorpcji i rozpraszania światła, chyba że oddzielnie wykazano, że rozpraszanie światła może być pominięte. Zakres pomiarów dla roztworów wynosił 260 – 700 nm

natomiast zakres pomiarów dla warstw był ograniczony do 330 -700 nm ze względu na absorpcję szkła, szkoda, że choćby w kilku przypadkach nie zmierzono widm warstw stosując podłoże kwarcowe, by móc zmierzyć maksima absorpcji występujące poniżej i dokonać porównania z widmami w roztworze. Wartościowymi pomiarami istotnymi dla głównego celu rozprawy, to jest wyznaczaniem fotoindukowanej dwójłomności optycznej, mogłyby być pomiary absorpcji przed i po naświetleniu polimerów światłem z zakresu UV. Taki pomiar daje informację o fotochromii badanego polimeru, pozwala zauważyć gdzie jest punkt izobestyczny przejścia trans-cis oraz zorientować się, co do kinetyki reakcji fotochromowej, która decyduje o szybkości fotoindukowanej dwójłomności. Analiza widm absorpcji jest opisowa i często dość spekulacyjna, np. str. 109, cyt. „Zmiana położenia pasm absorpcji w kierunku wyższych energii fali w warstwie polimerowej, może być związana z tworzeniem się agregacji typu H grup azobenzenowych” – czy są na to jakieś dowody?, albo na stronie 110, cyt. „Przyczyną tak znacznej zmiany położenia $\lambda_{\max}$ mogą być międzylańcuchowe wiązania wodorowe...” – czy da się to potwierdzić? W innym miejscu, na str. 114, Autorka stwierdza, że „Żadnego przesunięcia $\lambda_{\max}$ nie obserwowano dla polimerów otrzymanych z matrycy poliestroimidowej ... pomimo tworzenia wiązań wodorowych...”. Porównując widma roztworów z widmami warstw, jak np. na rys. 69 i 70 warto zastosować normalizację widm do maksimum dominującego pasma by lepiej uchwycić różnice w kształcie pasm. Dla układów typu „gość-gospodarz”, szczególnie przy wysokim stopniu domieszkowania, tj. > 5% istotne jest sprawdzenie spełnienia prawa Lamberta-Beera w odniesieniu do chromoforu, bowiem często występuje agregacja barwników, która wpływa na kształt pasm, jak również na ekstynkcję i powoduje silny wzrost rozpraszania światła w warstwach.

Uwagi do Rozdziału 4.5 Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów.

Wymienioną w tytule rozprawy fotoindukowaną dwójłomność optyczną, jako podstawowy wyznacznik przydatności danego polimeru do zastosowań w fotonice, moim zdaniem, nie opisano dostatecznie głęboko. Przedstawiona na str. 31 metoda pomiarowa i schemat nie dają wglądu w detale pomiaru, np. nie wiemy jaki był kąt pomiędzy wiązkami lasera wzbudzającego i próbkującego, nie znalazłem przy opisie eksperymentu istotnego, ze względu na wyniki, parametru jakim jest długość fali światła próbkującego, wspomniano tylko, że leży ona poza obszarem absorpcji badanego polimeru. Tę istotną informację znalazłem dopiero po wnioskach z rozprawy, na str. 149. To przy tej długości fali (690 nm) dokonujemy pomiaru dwójłomności optycznej i winna ona być podana przy opisie metody i powtórzona przy opisie wyników. Nie podano informacji o trybie pracy używanych laserów, czy pracują w trybie „cw - continuous wave” – pracy ciągłej czy impulsowej, nie podano

modu pracy laserów (TEM_{00} czy inny?), nie podano rozmiarów plamek na próbce. Jak uzyskano przekręcenie polaryzacji lasera wzbudzającego o kąt 45° (zwykle w tym celu używa się płytki opóźniającej o pół fali dobranej do długości fali), czy używano filtrów do odfiltrowania światła lasera wzbudzającego, jakiego detektora użyto w pomiarach, czy był liniowy w zakresie niskich mocy światła?

Dlaczego dobierano długość fali światła wzbudzającego tak, cyt. „aby nie leżała w maksimum absorpcji polimeru, lecz na jego zboczu”, o jakim maksimum tutaj mówimy czy tym związanym z grupą chromoforową (pasmo $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$?) czy absorpcją łańcucha głównego?

Równanie (1) na str. 32 zgodnie z mechanizmem opisanym wcześniej na str. 30 implikuje, że dwójłomność jest ujemna. Nigdzie w pracy, gdzie pojawia się wykres bądź opis wartości dwójłomności Autorka nie użyła znaku „minus”, czy to znaczy, że w badanych polimerach ta dwójłomność była dodatnia? Co wiemy o trzecim głównym współczynniku załamania w tych polimerach? W równaniu (2) określającym zmianę fazy światła po przejściu przez próbkę oprócz dwójłomności pojawia się grubość warstwy polimeru d . Jest to istotny parametr decydujący o wyliczanej ze wzoru (4) wartości bezwzględnej dwójłomności. Mimo poszukiwań nie udało mi się w pracy znaleźć grubości choćby jednej z badanych warstw, wiem również, że wytwarzanie warstw różnych polimerów o różnych lepkościach nigdy nie prowadzi do uzyskania takich samych grubości warstw, nawet na obszarze tej samej płytki. Zatem proszę o podanie grubości warstw, dla których wyznaczane były dwójłomności i techniki ich pomiaru, zakresu błędu pomiarowego i jednorodności grubości całej warstwy (duża, jeśli stosowano metodę nakładania wirowego a mała, jeśli stosowano metodę wylewania). Ta grubość ma także istotne znaczenie w pomiarach współczynnika absorpcji dla warstw polimerowych. Co prawda, na stronie 149 jest ogólna wzmianka, że grubości warstw mieściły się w zakresie od 100-1000 nm ale trudno mi uwierzyć by metodą wylewania można było otrzymać tak cienkie warstwy w każdym przypadku. Na stronie 116 Autorka rozprawy podaje, że wyliczała współczynniki absorpcji światła z zależności $\alpha = Ad^{-1}$. Jeśli, jak mogę przypuszczać mimo złego opisu, że cyt. „A to absorpcja polimeru”, A jest absorbancją polimeru to ten wzór jest nieprawdziwy, gdyż absorbancja zdefiniowana jest przez logarytm dziesiętny a nie naturalny. Wobec tego, wszystkie podane w tabelach 16, 17 i tabeli 18 wartości współczynników absorpcji obarczone są znaczącym błędem i winny być przeliczone. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii w czasie obrony. Proszę zwrócić uwagę, że jeśli współczynnik absorpcji jest duży i wynosi np. $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, to dla warstwy o grubości 1 mikrometra, światło lasera wzbudzającego nie dociera praktycznie do końca warstwy,

natężenie światła przechodzącego jest na poziomie 1.4×10^{-11} światła padającego. Dwójłomność będzie dobrze zmierzona jeśli, transmitancja dla światła wzbudzającego będzie na poziomie 50% lub większym. Dla znacząco mniejszych transmitancji zmierzemy jakąś dwójłomność, ale będzie ona na pewno nie charakterystyczna dla materiału, lecz związana ze sposobem pomiaru a więc nie reprezentatywna. Jeśli współczynnik absorpcji wynosi $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, to z prawa Lamberta-Beera wynika, że dla warstwy o grubości 1 mikrometra po drugiej stronie zauważymy tylko 0.05 początkowej intensywności światła wzbudzającego. Oczywiście, na skutek fotoorientacji azochromoforów w sposób dynamiczny ilość światła przechodzącego przez warstwę może wzrastać, ale aby znać ten proces należy również mierzyć dynamikę światła przechodzącego z lasera wzbudzającego. Z wymienionych powodów podanie grubości warstwy dla każdego konkretnego przypadku pomiaru fotoindukowanej dwójłomności jest niezmiernie istotne tak jak i podanie długości fali, przy której ją wyznaczamy.

Kolejną sprawą wartą rozważenia, jest długość fali wzbudzającej względem położenia punktu izobestycznego dla reakcji fotochromowej. Jeśli położenie punktu izobestycznego znajduje się po stronie krótkofalowej względem długości fali wzbudzającej to można wcale nie obserwować fotoindukowanej dwójłomności, bo do jej wystąpienia niezbędna jest fotoizomeryzacja *trans-cis* i *cis-trans*.

W rozprawie badano również stabilność fotoindukowanej dwójłomności, zaraz po jej wytworzeniu poprzez odcięcie wiązki wzbudzającej i obserwację zaniku sygnału na detektorze w warunkach skrzyżowanych polaryzatorów. Stabilność fotoindukowanej dwójłomności zależy od wielu parametrów materiałowych, ale głównie od temperatury przejścia szklistego polimeru, jeśli jest ona wysoka to na ogół stabilność jest duża, jeśli niska to mała. W rozprawie przy analizie wyników zabrakło mi zbadania tej dość oczywistej korelacji. Stabilność jest również znacznie większa w polimerach funkcjonalizowanych niż w układach typu „gość-gospodarz” gdzie występuje zjawisko katowej dyfuzji przeorientowanych światłem azo-chromoforów. Stabilność fotoindukowanej anizotropii optycznej winno się badać w czasach rzędu miesięcy a nie jak zrobiono to w pracy w czasach maksymalnie 20 minut – wtedy ma ona (tzn. stabilność) wartość aplikacyjną.

W pracy zaobserwowano większą stabilność w układach supramolekularnych (z wiązaniem wodorowym), co tłumaczy się zmniejszoną ruchliwością grup azobenzenowych w porównaniu do azobarwników zdyspergowanych w układach polimerowych bez wiązań wodorowych co wydaje się być trafnym wnioskiem.

Uwagi do Rozdziału 4.6 Badania aplikacyjne.

Badania aplikacyjne stanowią bardzo ważną część doktoratu, gdyż uzasadniają podjęty wysiłek zsyntezowania całej gamy funkcjonalizowanych pochodnymi azobenzenu polimerów i zastosowania dodatkowo architektury wiązań wodorowych. Doktorantka wykorzystwała współpracę z dr hab. Wiktorem Pieckiem oraz z dr Rafałem Węglowskim z WAT. Pokazano, że można zastosować warstwy z poliamidoimidu PAI(F) lub PESI(F) do fotoorientacji ciekłego kryształu, np. w komórce z teksturą skręconego nematyka. Wymuszony światłem kierunek fotoorientacji nie ulega zmianie przez 6 miesięcy. Szkoda, że nie podano, jaki kontrast uzyskano w wyniku przełączania polem elektrycznym oraz jak układają się molekuly ciekłego kryształu względem liniowej polaryzacji stosowanego do fotoorientacji światła UV równolegle czy prostopadle? Pokazano również, możliwość tworzenia prostych hologramów fazowych na skutek fotoorientacji w warstwie ciekłokrystalicznej i zmierzono dyfrakcję o wydajności, dla pierwszego rzędu, wynoszącej 22 %. Wspomniano również o możliwości tworzenia wiązek typu Laguerre'a – Gaussa, tzn. wiązek z orbitalnym momentem pędu, ale ze względu na to, że brakuje opisu tego zjawiska nie mogę ocenić czy rzeczywiście takie wiązki udało się wytworzyć. Opis typu cyt. „Jak przedstawiono na rys. 95 poliimidy tworzyły wiry optyczne.” jest daleko idącym uproszczeniem a zamieszczone zdjęcie niewiele wyjaśnia. W zastosowaniach tego typu materiałów jest jeden istotny problem, nie może na układ padać światło o długości fali z zakresu absorpcji azopolimerów (od 200 do prawie 600 nm), gdyż doprowadzi to do zniszczenia struktury fotoorientacji.

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr Jolanty Konieczkowskiej jest oryginalna, wartościowa i zawiera opis wykonanych samodzielnie syntez wielu nowych fotochromowych polimerów bazujących na pochodnych azobenzenu. Ponadto rozprawa zawiera krytyczną i szeroką analizę wybranych właściwości fizykochemicznych nowych polimerów i kończy się poprawnymi merytorycznie wnioskami i wskazaniem potencjalnych aplikacji w domenie fotoniki dla tej grupy materiałów. Pani Konieczkowska jest też współautorką szeregu publikacji naukowych i czynnie prezentowała swoje prace na konferencjach naukowych. Pracę tę oceniam, jako bardzo dobrą.

Uważam też, że recenzowana rozprawa jak i dorobek naukowy jej Autorki spełniają warunki ustawowe* (artykuł 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r.) oraz normy

akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Jolanty Konieczkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*(Zgodnie z pkt. 6 artykułu 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. z późniejszymi zmianami, rozprawa doktorska napisana w języku polskim powinna być opatrzona streszczeniem w języku angielskim.)

Andrzej Miniewicz

Wrocław, dn. 8.05.2017

