

Dr inż. Andrzej Balcerzak
Zespół Badawczy Akustoelektroniki
Zakład Teorii Ośrodków Ciągłych i Nanostruktur
Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk

Załącznik 3a do Wniosku

AUTOREFERAT

przedstawiający opis osiągnięć naukowych,
w szczególności określonych w art. 16 ust. 2 ustawy
w formie papierowej w języku polskim

Warszawa 24.04.2019

SPIS TREŚCI

1. Imię i Nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4 Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):.....	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
4.2. Wykaz prac dokumentujących osiągnięcie naukowe.....	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	7
4.3.1. Wstęp.....	7
4.3.2. Stan wiedzy.....	8
4.3.3. Cel monotematycznego cyklu publikacji.....	10
4.3.4. Motywacja badań.....	10
4.3.5. Metody pomiarowe.....	11
A) Pomiar prędkości dźwięku ośrodka ciekłego pod dużym ciśnieniem metodami ultradźwiękowymi.....	11
B) Pomiar lepkości ośrodka ciekłego pod dużym ciśnieniem metodami ultradźwiękowymi.....	12
4.3.6. Literatura.....	14
4.3.7. Wyniki własne.....	17
4.3.8. Wnioski.....	34
4.3.9. Wkład do rozwoju dyscypliny naukowej.....	36
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	39
5.1. Osiągnięcia naukowo – badawcze przed doktoratem.....	39
5.2. Osiągnięcia naukowo – badawcze po doktoracie.....	42
5.2.1. Kontynuacja badań ultradźwiękowe związków supramolekularnych.....	42
5.2.2. Badania ultradźwiękowe ciekłego kryształu.....	42
5.2.3. Ultradźwiękowe sensory chemiczne.....	43
5.2.4. Polimerowy fantom lewej komory serca.....	44
5.2.5. Ultradźwiękowe badania ośrodków ciekłych pod wysokim ciśnieniem...	45
6. Podsumowanie dorobku naukowo-badawczego.....	47

1. Imię i Nazwisko.

Andrzej Balcerzak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz rozprawy doktorskiej.

1997 - doktor, inżynieria materiałowa, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Polska Akademia Nauk, tytuł pracy :”Badania kompleksów inkluzyjnych jonów organicznych z α - i β -cyklodekstryną za pomocą spektroskopii ultradźwiękowej”.

1979 - magister, inżynieria chemiczna., Politechnika Warszawska, Instytut Inżynierii Chemicznej, tytuł pracy “Hydrodynamika kropli w złożu fluidalnym”.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

Od 2016 - specjalista (pracownik badawczo-techniczny), Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Polska Akademia Nauk.

2006 - 2016 - główny specjalista (pracownik inżynieryjno-techniczny), Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Polska Akademia Nauk.

1997 - 2006 – adiunkt, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Polska Akademia Nauk.

1984 - 1997 - asystent, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Polska Akademia Nauk.

Wg bazy Web of Science (WoS):

- indeks Hirscha **10**,
- całkowita liczba publikacji **36**,
- liczba cytowań publikacji **219**,

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: **35,584**

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Ultradźwiękowe badania właściwości fizykochemicznych wybranych ośrodków ciekłych w warunkach wysokiego ciśnienia.”

Powyższe osiągnięcie naukowe jest udokumentowane w postaci monograficznego zestawu prac, których tytuły są podane poniżej. Kopie prac są zamieszczone w Załączniku 5. Merytoryczne oświadczenia współautorów są przedłożone w Załączniku 6.

4.2. Wykaz prac dokumentujących osiągnięcie naukowe (Załącznik 4 - pkt I.B):

1. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Rostocki A.J., Tefelski D.B., 2011, *Application of SH surface acoustic waves for measuring the viscosity of liquids in function of pressure and temperature*, Ultrasonics **51**, 921-924. Impact Factor 1,838. MNiSW 25 pkt. Liczba cytowań: 23.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współautorstwie koncepcji pracy, współwykonawstwie pomiarów i wykonaniu obliczeń oraz interpretacji wyników. Mój udział procentowy szacuję na 25 %.

2. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Malanowski A., Siegoczyński R.M., Ptasznik S., 2012, *Investigation of high-pressure phase transitions in DAG (diacylglycerol)oil using the Bleustein-Gulyaev ultrasonic wave method*, Food Research International **49**, 60-64. Impact Factor 3,005. MNiSW 40 pkt. Liczba cytowań: 19.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współautorstwie koncepcji pracy, współwykonawstwie pomiarów i obliczeń, dyskusji wyników. Mój udział procentowy szacuję na 25 %.

- 3 Rostocki A.J., Tarakowski R., Kietczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Ptasznik S., 2013, *The ultrasonic investigation of phase transition in olive oil up to 0.7 GPa*, J. Am. Oil Chem. Soc., **90**, 813-818. Impact Factor 1,620. MNiSW 25 pkt. Liczba cytowań: 16.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współautorstwie koncepcji pracy oraz współwykonawstwie pomiarów i obliczeń. Mój udział procentowy szacuję na 20 %.

- 4 Kietczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., Ptasznik S., 2014, *Application of ultrasonic wave celerity measurements for evaluation of physicochemical properties of olive oil at high pressure and various temperatures*, LWT-Food Science and Technology **57**, 253-259. Impact Factor 2,416. MNiSW 35 pkt. Liczba cytowań: 14.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współautorstwie koncepcji pracy, współwykonawstwie pomiarów, wykonaniu obliczeń wartości parametrów fizykochemicznych oraz interpretacji wyników. Mój udział procentowy szacuję na 25 %.

- 5 Kietczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Malanowski A., Kościeszka R., Tarakowski R., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., 2014, *Determination of physicochemical properties of diacylglycerol oil at high pressure by means of ultrasonic methods*, Ultrasonics **54**, 2134-2140. Impact Factor 1,942. MNiSW 30 pkt. Liczba cytowań: 15.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współautorstwie koncepcji pracy, współwykonawstwie pomiarów i obliczeń, w tym obliczeń wartości parametrów fizykochemicznych oraz dyskusji wyników. Mój udział procentowy szacuję na 20 %.

- 6 Kietczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., 2015, *Ultrasonic evaluation of thermodynamic parameters of liquids under high pressure*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, **62**, 6, 1122-1131. Impact Factor 2,287. MNiSW 35 pkt. Liczba cytowań: 7.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współautorstwie koncepcji pracy, współwykonawstwie pomiarów i wykonaniu obliczeń wartości parametrów fizykochemicznych, dyskusji i interpretacji wyników. Mój udział procentowy szacuję na 25 %.

- 7 Balcerzak A., 2017, *Comparison of high-pressure behavior of physicochemical properties of the di- and triacylglycerols established by ultrasonic methods*, J. Am. Oil Chem. Soc., **94**, 10, 1261-1268. Impact Factor 1,421. MNiSW 25 pkt. Liczba cytowań: 1.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na autorstwie koncepcji pracy, zaplanowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu pomiarów i obliczeń, napisaniu publikacji, kontakcie z redakcją czasopisma, odpowiedziami na recenzję oraz wykonaniem końcowej edycji manuskryptu. Mój udział procentowy wynosi 100 %.

łącznie IF 14,529, punkty MNiSW 215, liczba cytowani: 95

4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

4.3.1. Wstęp.

Z punktu widzenia praktycznego oraz poznawczego, bardzo ważna jest znajomość parametrów fizykochemicznych cieczy w warunkach wysokiego ciśnienia oraz dla różnych temperatur. Niestety, dane dotyczące wysokociśnieniowych parametrów fizykochemicznych cieczy są niekompletne i trudno dostępne w literaturze naukowej. Jest to spowodowane tym, że klasyczne metody pomiarowe (np. kalorymetria lub tradycyjne metody pomiaru lepkości) zawodzą w zakresie dużych ciśnień. Zastosowanie tych metod klasycznych w zakresie dużych ciśnień prowadzi do olbrzymich trudności pomiarowych.

W celu rozwiązania problemów związanych z zastosowaniem metod klasycznych w zakresie dużych ciśnień, wykorzystałem metody ultradźwiękowe, tj. pomiar prędkości podłużnej fali ultradźwiękowej w badanej cieczy wraz z równoległym pomiarem gęstości tej cieczy.

Oddziaływanie ośrodka na rozchodzącą się w nim falę ultradźwiękową powoduje, że fala propaguje się z określoną prędkością i tłumieniem. Badanie prędkości i tłumienia oraz ich zmian pozwala na określenie parametrów fizykochemicznych badanego ośrodka. Badania ultradźwiękowe dzięki swojej prostocie i dokładności są coraz częściej stosowane do badania cieczy. Ponadto, główna wielkość mierzona podczas rozchodzenia się fali ultradźwiękowej tj. prędkość jest uważana za bardzo istotny parametr ze względu na jej związki z innymi parametrami fizykochemicznymi. Znajomość wartości prędkości umożliwia obliczenie szeregu innych parametrów fizykochemicznych.

Metodami ultradźwiękowymi, wykorzystującymi powierzchniowe fale typu Love'a oraz Bleusteina-Gulyaeva, można także mierzyć lepkość cieczy poddanej działaniu wysokiego ciśnienia. W takich warunkach klasyczne metody pomiaru lepkości (np. metody polegające na pomiarze czasu opadania elementów o różnym kształcie, w tym metoda opadającej kulki Höpplera oraz metody rotacyjne) nie znajdują zastosowania.

Ogólnie można stwierdzić, że pomiar właściwości fizykochemicznych ośrodka ciekłego znajdującego się pod wysokim ciśnieniem za pomocą metod tradycyjnych jest trudny lub wręcz niemożliwy. Bardzo pomocne do takich pomiarów są metody ultradźwiękowe. Pomiar właściwości fizykochemicznych cieczy pod wysokim ciśnieniem jest względnie łatwy za pomocą tych metod.

4.3.2. Stan wiedzy.

Badania własności fizykochemicznych acylogliceroli pod wysokim ciśnieniem mają duże znaczenie praktyczne i teoretyczne. Coraz większe ciśnienia stosowane w ich przetwórstwie i konserwacji wymagają znajomości zmian parametrów fizykochemicznych wywołanych wysokim ciśnieniem [1-9]. W warunkach wysokiego ciśnienia w acyloglicerolach mogą zachodzić przemiany fazowe radykalnie zmieniające wartości parametrów fizykochemicznych.

Istnienie wysokociśnieniowych przemian w olejach roślinnych (w oleju rycynowym) zostało po raz pierwszy wykryte przez naukowców z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej [10, 11]. Zbadałem wysokociśnieniowe przemiany fazowe w szeregu innych olejach roślinnych (np. w oleju z oliwek, trioleinie i oleju diacyloglicerolowym DAG).

Pomimo wielkiej potrzeby znajomości parametrów fizykochemicznych w zakresie dużych ciśnień ilość danych dotyczących wartości wysokociśnieniowych parametrów fizykochemicznych cieczy jest nadal bardzo niewielka.

Spowodowane jest to tym, że klasyczne metody pomiarowe (np. DSC - skaningowa kalorymetria różnicowa) całkowicie zawodzą w zakresie dużych ciśnień.

Z badań literaturowych wynika, że pomiary właściwości fizykochemicznych acylogliceroli w zakresie wysokich ciśnień, ze względu na olbrzymie trudności pomiarowe praktycznie nie istnieją. Dla bardzo wysokich ciśnień (500-700 MPa) zmierzono niewielką liczbę wielkości fizykochemicznych dla cieczy, z których tylko niektóre ciecze są acyloglicerolami: olej sojowy – ściśliwość izotermiczną i gęstość [12] oraz przewodnictwo cieplne, współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność termiczną), ciepło właściwe przy stałej objętości i ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu [13], olej rzepakowy - przewodnictwo cieplne [14], olej z oliwek - dyfuzyjność termiczną [15,16]. Jednakże większość badań, których wyniki są dostępne w literaturze, obejmuje stosunkowo niski zakres ciśnień od 100 do 400 MPa [17-24].

W celu przewyciężenia wad metod klasycznych do wyznaczania parametrów fizykochemicznych olei zastosowałem metody ultradźwiękowe, które dają się efektywnie wykorzystać w zakresie dużych ciśnień.

Pomiary prędkości dźwięku w cieczech dają możliwość stosunkowo łatwego i dokładnego wyznaczenia szeregu wartości parametrów fizykochemicznych [25,26]. W literaturze dostępne są prace dotyczące pomiarów prędkości dźwięku w cieczech poddanych ciśnieniu, jednak wartość ciśnienia nie przekraczała 300 MPa [27-33]. Wyniki pomiarów gęstości i prędkości cieczy umożliwiają wyznaczenie takich parametrów fizykochemicznych cieczy jak: ściśliwość adiabatyczna oraz izotermiczna, współczynnik rozszerzalności cieplnej, ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, przewodność cieplna, współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność termiczna), impedancja akustyczna, długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej, stała Rao tj. molowa prędkość dźwięku, stała Wady (Wada constant) tj. molowa ściśliwość adiabatyczna, objętość dostępna, parametr b w równaniu stanu van der Waalsa, napięcie powierzchniowe, wykładnik adiabaty (stosunek ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem do ciepła właściwego przy stałej objętości) oraz temperatura Debye'a.

Pomiar lepkości cieczy pod wysokim ciśnieniem jest praktycznie niemożliwy przy zastosowaniu konwencjonalnych (mechanicznych) metod pomiarowych. Lepkość olei roślinnych w zakresie dużych ciśnień badana była tymi metodami sporadycznie tylko do 150 MPa [22]. Dlatego wykorzystałem do pomiarów lepkości oryginalną metodę ultradźwiękową opracowaną w IPPT PAN. Ta metoda ultradźwiękowa do pomiaru lepkości pod dużym ciśnieniem wykorzystuje powierzchniowe fale ultradźwiękowe ścinania SH (Shear Horizontal) typu Love'a oraz Bleusteina-Gulyaeva. Rozszerzyłem zakres badania lepkości cieczy do 700 MPa dla szerszej gamy olei roślinnych (cieczy).

Wyniki pomiarów lepkości (wraz ze znajomością izoterm gęstości oraz prędkości) pod wysokim ciśnieniem wykonane metodą ultradźwiękową pozwalają na wyznaczenie dodatkowo takich parametrów fizykochemicznych cieczy jak: objętość swobodna, czas relaksacji lepkiej, ciśnienie wewnętrzne, klasyczny współczynnik absorpcji fali dźwiękowej, entalpia, energia swobodna Gibbsa, współczynnik załamania światła, współczynnik nieliniowości B/A.

4.3.3. Cel monotematycznego cyklu publikacji.

Celem naukowym pracy, złożonej z ciągu publikacji podanych w Załączniku 4, punkt I.B, jest wyznaczenie ważnych parametrów fizykochemicznych wybranych ośrodków ciekłych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia (do 650 MPa) za pomocą fal ultradźwiękowych. Wybrane ośrodki ciekłe to tri- i diacyloglicerole.

Z punktu widzenia badań podstawowych, badanie właściwości fizykochemicznych cieczy pozwala również na: 1) poznanie budowy cząsteczkowej cieczy oraz zachodzących zmian na skutek oddziaływania ciśnienia i temperatury, 2) badanie możliwych przemian fazowych zachodzących w cieczy.

4.3.4. Motywacja badań.

Wytwarzanie nowych materiałów i produktów w procesach technologicznych z użyciem wysokiego ciśnienia oraz zmiany w samej technologii wymagają znajomości wartości szeregu parametrów fizykochemicznych w funkcji ciśnienia i temperatury.

Wybrane w tej pracy ośrodki ciekłe należą do grupy acylogliceroli. Ich zachowanie w warunkach wysokiego ciśnienia ma podstawowe znaczenie w modelowaniu i optymalizacji wysokociśnieniowych procesów technologicznych wykorzystywanych w coraz większym zakresie w przemyśle petrochemicznym, żywnościowym oraz chemicznym. Oleje bogate w diacyloglicerole (DAG) są przedmiotem licznych badań ze względu na ich walory zdrowotne oraz zastosowania jako emulgatory i stabilizatory w przemyśle żywnościowym, chemicznym, farmaceutycznym i kosmetycznym.

Niestety, informacje o wartościach parametrów fizykochemicznych dla ośrodków ciekłych w zakresie wysokich ciśnień są bardzo skąpe – por. pkt 4.3.2.

Powodem podjęcia w tej pracy tematyki badania właściwości fizykochemicznych wybranych ośrodków ciekłych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia był brak danych eksperymentalnych dotyczących zmian parametrów fizykochemicznych cieczy pod wpływem wysokiego ciśnienia dla różnych wartości temperatur. Jak wyżej wspomniano wiedza o

wartościach tych parametrów jest bardzo ważna oraz niezbędna do modelowania i optymalizacji wysokociśnieniowych procesów technologicznych wykorzystywanych w przemysłach: petrochemicznym, żywnościowym oraz chemicznym.

4.3.5. Metody pomiarowe.

A) Pomiar prędkości dźwięku ośrodka ciekłego pod dużym ciśnieniem metodami ultradźwiękowymi.

Pomiary prędkości dźwięku pod dużym ciśnieniem mogą być użyte do wyznaczania fizykochemicznych właściwości cieczy oraz do badania przejść fazowych zachodzących pod dużym ciśnieniem. Prędkość dźwięku jest związana ze ściśliwością adiabatyczną i gęstością cieczy. Z pomiarów prędkości dźwięku oraz gęstości przeprowadzonych w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury można wyznaczyć szereg parametrów termodynamicznych cieczy takich jak: ściśliwość adiabatyczna, ściśliwość izotermiczna współczynnik rozszerzalności cieplnej, cieplny współczynnik ciśnienia, napięcie powierzchniowe, ciepło właściwe, przewodność cieplną, współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność termiczna) [34].

W tej pracy wykorzystano do pomiaru prędkości dźwięku metodę przepuszczania impulsu ultradźwiękowego przez badany ośrodek [35]. Metoda ta pozwala na pomiar prędkości fazowej objętościowej fali podłużnej w ośrodku ciekłym. Generowany impuls elektryczny jest przetwarzany przez przetwornik na impuls ultradźwiękowy. Po przejściu przez badany ośrodek wygenerowanej podłużnej fali ultradźwiękowej następuje proces odwrotny – w przetworniku odbiorczym impuls ultradźwiękowy jest zamieniany na impuls elektryczny. Impuls ten jest wzmacniany i zapisywany w postaci cyfrowej w pamięci komputera. Odebrane sygnały ultradźwiękowe są uśredniane 1024 razy w celu zmniejszenia poziomu szumów. Czas przejścia drogi L między przetwornikami przez impuls ultradźwiękowy, tzw. czas przelotu impulsu t_d jest określany metodą korelacji wzajemnej (cross-correlation method) [36]. Odległość między przetwornikami L jest wyznaczana w procesie kalibracji z użyciem cieczy o znanej prędkości dźwięku, najczęściej wody. Prędkość dźwięku w badanym ośrodku ciekłym jest obliczana za pomocą poniższego wzoru:

$$c = \frac{L}{t_d} \quad (1)$$

B) Pomiar lepkości ośrodka ciekłego pod dużym ciśnieniem metodami ultradźwiękowymi.

W pracy używano następujących metod pomiaru lepkości ośrodków ciekłych pod wysokim ciśnieniem: a) metodę fali Love'a oraz b) metodę fali Bleusteina-Gulyaeva.

Obydwie metody wykorzystują zjawisko tłumienia amplitudy ultradźwiękowej powierzchniowej fali poprzecznej (ścianania) przez ciecz pokrywającą powierzchnię falowodu, w którym rozchodzi się fala powierzchniowa oraz przesunięcie fazy spowodowane obecnością cieczy. Impedancja mechaniczna warstwy cieczy obciążającej powierzchnię falowodu, w którym rozchodzi się powierzchniowa fala poprzeczna, jest równa impedancji charakterystycznej ścianania dla fali płaskiej [36-38]:

$$Z_L = R_L + jX_L \quad (2)$$

gdzie R_L oraz X_L oznaczają rzeczywistą i urojoną część zespolonej impedancji Z_L . Dla cieczy newtonowskiej:

$$Z_L = \left(\frac{\rho\omega\eta}{2} \right)^{1/2} (1 + j) \quad (3)$$

gdzie: η jest lepkością, ω jest częstością kołową, ρ oznacza gęstość cieczy oraz $j = (-1)^{1/2}$.

A zatem ostatecznie:

$$\eta = \frac{2R_L^2}{\omega\rho} = \frac{2X_L^2}{\omega\rho} \quad (4)$$

Pomiar lepkości cieczy pod wysokim ciśnieniem jest praktycznie niemożliwy przy zastosowaniu konwencjonalnych (mechanicznych) metod pomiarowych. Dlatego wykorzystałem do pomiarów lepkości oryginalną metodę ultradźwiękową opracowaną w IPPT PAN. Wyniki pomiarów lepkości i prędkości dźwięku wykonane metodą ultradźwiękową oraz gęstości cieczy pod wysokim ciśnieniem pozwalają na wyznaczenie dodatkowo takich parametrów fizykochemicznych cieczy jak: objętość swobodna, czas relaksacji lepkiej, ciśnienie wewnętrzne, klasyczny współczynnik absorpcji fali dźwiękowej, entalpia, energia swobodna Gibbsa, ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, współczynnik nieliniowości B/A.

Pomiary gęstości, prędkości dźwięku oraz lepkości przeprowadzone przeze mnie dla badanych cieczy dla ciśnień o wartościach do 650 MPa pozwoliły na wykrycie przemian fazowych w cieczach oraz określenie ich parametrów fizykochemicznych. Jest to oryginalne odkrycie naukowe.

4.3.6. Literatura

1. Kadam P.S., Jadhav B.A., Salve R.V., Machewad G.M., 2012, *Review on the high pressure technology (HPT) for food preservations*. J. Food Process Technol. **3**, 1000135.
2. Otero I., Sanz P.D., 2003, *Modeling heat transfer in high pressure food processing: a review*. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. **4**, 121-134.
3. Barbosa-Canovas G.V., Rodriguez J., 2005, *Thermodynamic aspects of high hydrostatic pressure food processing*. [w] Barbosa-Canovas G.V., Tapia M., Pilar Cano M. (Eds.), *Novel food processing technologies*, New York: CRC Press.
4. Kowalczyk W., Hartmann C., Luscher C., Pohl M., Delgado A., Knorr D., 2005, *Determination of thermophysical properties of food under high hydrostatic pressure in combined experimental and theoretical approach*. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. **6**, 318-326.
5. Khurana M., Karwe M.V., 2009, *Numerical prediction of temperature distribution and measurement of temperature in high hydrostatic food processor*. Food Bioprocess Technol. **2**, 279-290.
6. Guignon B., Aparicio C., Sanz P.D., Otero L., 2012, *Orange juice pvT-properties for high pressure processing and modeling purposes: importance of soluble solids concentration*. Food Res. Int. **46**, 83-91.
7. Shimada A., Ohashi K., 2003, *Interfacial and emulsifying properties of diacylglycerol*. Food Sci. Technol. Res. **9**, 142-147.
8. Camino Feltes M. M., de Oliveira D., Block J. M., Ninow J. L., 2013, *The production, benefits, and applications of monoacylglycerols and diacylglycerols of nutritional interest*. Food Bioprocess Technol **6**, 17-35.
9. Satriana Arpi N., Lubis Y. M., Adisalamun Supardan M. D., Mustapha w. A., 2016, *Diacylglycerol-enriched oil production using chemical glycerolizes*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **118**, doi: 10.1002/ejlt.201500489.
10. Wiśniewski R., Jedrzejewski J., Siegoczyński R., Tkacz A., 1994, *Volume changes of castor oil during its transformation to the high pressure phase*, High Pressure Research, **11**, 385-391.
11. Wiśniewski R., Jedrzejewski J., Siegoczyński R., 1994, *Electric permittivity and dielectric loss of castor oil during its transformation to the high pressure phase*, High Pressure Research, **13**, 41-45.
12. Min S., Sastry S.K., Balasubramaniam V.M., 2010 *Compressibility and density of select liquid and solid foods under pressures up to 700 MPa*. J. Food Eng. **96**, 568-574.
13. Nguyen L.T., Balasubramaniam V.M., Sastry S.K., 2012, *Determination of in situ thermal conductivity, thermal diffusivity, volumetric specific heat and isobaric specific heat of selected foods under pressure*. Int. J. Food Prop. **15**, 169-187.
14. Ramaswamy R., Balasubramaniam V.M., Sastry S.K., 2007, *Thermal conductivity of selected liquid foods at elevated pressures up to 700 MP*. J. Food Eng. **83**, 441-451.
15. Landfeld A., Strohaln J., Houska M., Kyhos K., Hoke K., Zitny R., 2010, *Thermal diffusivity estimation of mashed potatoes and olive oil at high pressure*. High Press Res. **30**, 108-117.
16. Kubasek M., Houska M., Landfeld A., Strohaln J., Kamarad J., Zitny R., 2006, *Thermal diffusivity estimation of olive oil during its high pressure treatment*. J Food Eng. **74**, 286-291.
17. Yokoyama C., Tamura Y., Nishiyama Y., 1998, *Crystal growth rates of tricaprins and trilaurins under high pressures*. J. Cryst. Growth **191**, 827-833.
18. Guignon B., Aparicio c., Sanz P.D., 2009, *Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55°C under pressures up to 350 MPa*. High Press Res. **29**, 38-45.

19. Acosta G.M., Smith R.L., Arai K., 1996, *High-pressure PVT behavior of natural fats and oils, trilaurin, triolein, and n-tridecane from 303 K to 353 K from atmospheric pressure to 150 MPa*. J. Chem. Eng. Data **41**, 961-969.
20. Leu B.M., Yavas H., Kantor I., Prakapenka V.B., 2010, *Specific heat of olive oil to 356 MPa*. J. Am. Oil Chem. Soc. **87**, 1517-1520.
21. Werner M., Baars A., Eder C., Delgado A., 2008, *Thermal conductivity and density of plant oils under high pressure*. J. Chem. Eng. Data **53**, 1444-1452.
22. Schaschke C.J., Allio S., Holmberg E., 2006, *Viscosity measurement of vegetable oil at high pressure*. Food Bioprod. Process **84**, 173-178.
23. Kapranov S., Pehl M., Hartmann C., Baars A., Delgado A., 2003, *On influence of high pressure on edible oils*. Advances in high pressure bioscience and biotechnology II. Springer, Berlin, 453-457.
24. Hiramatsu N., Inoue T., Sato T., Suzuki M, Sato K., 1992, *Pressure effect on transformation of cis-unsaturated fatty acid polymorphs. Erucic acid (cis- ω 9-docosenoic acid) and asclepic acid (cis- ω 7-octadecenoic acid)*. Chem. Phys. Lipids **61**, 283-291.
25. Goodwin A.R.H., Trusler J.P.M., 2003, *Speed of sound. Measurements of the speed of sound. Thermodynamic properties from the speed of sound*. [w] Experimental thermodynamics, Vol. VI, Goodwin A.R.H., Marsh K.N., Wakeham W.A. [Ed], Measurement of the thermodynamic properties of single phases, Elsevier, Amsterdam.
26. Takagi T., Wilhelm E., 2010, *Speed-of-sound measurements and heat capacities of liquid systems at high pressure*. [w] Heat capacities: liquids, solutions and vapors, Wilhelm E., Letcher T.M. [Ed], RCS Publishing, Cambridge, pp. 218-237.
27. Giuliano Albo P.A., Lago S., 2014, *Experimental speed-of-sound measurements of pure fatty acids methyl ester, mineral diesel and blends in a wide range of temperature for pressures up to 300 MPa*. Fuel **115**, 740-748.
28. Giuliano Albo P.A., Lago S., Romeo R., Lorefice S., 2013, *High pressure density and speed-of measurements in n-undecane and evidence of the effects of near-field diffraction*. J.Chem.Thermodynamics **58**, 95-100.
29. Zorębski E., Zorębski M., Dzida M., 2016, *Acoustic nonlinearity parameter B/A, internal pressure and acoustic impedance determined at pressure up to 100 MPa for 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide*. Archives of Acoustics **41**, 59-66.
30. Ndiaye E.H.I., Habrioux M., Coutinho J.A.P., Paderes M.L.L., Daridon J.L., 2013, *Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure*. J. Chem. Eng. Data **58**, 1371-1377.
31. Shi F., Zhang Q., Chen J., Karimi H.R., *Macroscopic expressions of molecular adiabatic compressibility of methyl and ethyl caprate under high pressure and high temperature*. Abstract and Applied Analysis, Vol. 2014, Article ID 512576, 10 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/512576>.
32. Nikolić B.D., Kegl B., Marković S., Mitrović M.S., 2012, *Determining the speed of sound, density, and bulk modulus of rapeseed oil, biodiesel, and diesel fuel*. Thermal Science **16**, Suppl.2, S505-S514.
33. Tat M.E., Gerpen J.H.V., 2003, *Effect of temperature and pressure on the speed of sound and isentropic bulk modulus of mixtures of biodiesel and diesel fuel*. J. Am. Oil Chem. Soc. **80**, 1127-1130.
34. Barbosa R.D., *High pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of model food solutions obtained from in situ ultrasonic measurements*. University of Florida, Ph.D. Dissertation.

35. Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Zduniak M., 2011, *Employment of a novel ultrasonic method to investigate high pressure phase transitions in oleic acid*, High Pressure Research, **31**, 334-338.
36. Kiełczyński P., Płowiec R., 1989, *Determination of the shear impedance of viscoelastic liquids using Love and Bleustein-Gulyaev surface waves*, J. Acoust. Soc. Am. **86**, 818-827.
37. Kiełczyński P., Pajewski W., Szalewski M., Balcerzak A., 2004, *Measurement of the shear storage modulus and viscosity of liquids using the Bleustein-Gulyaev wave*, Rev. Sci. Instrum, **75**, 2362-2367.
38. Kiełczyński P., Szalewski M., Siegoczyński R.M., Rostocki A.J., 2008, *New ultrasonic Bleustein-Gulyaev wave method for measuring the viscosity of liquids at high pressure*, Rev. Sci. Instrum, **79**, 026109-026111-3.
39. Kavitha R., Jayakumar S., Kannappan V., Uma R., 2013, *Ultrasonic investigation of binary mixtures of stearates and methyl ethyl ketone*, International Journal of Modern Engineering Research, **3**, 155-162.
40. Vigoureux P., *Ultrasonics*, Chapman and Hall, London (1952),
41. Auerbach R., 1948, *Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit*, Experientia, **4**, 473-474.

4.3.7. Wyniki własne.

W załączonych publikacjach składających się na osiągnięcie naukowe pt. **„Ultradźwiękowe badania właściwości fizykochemicznych wybranych ośrodków ciekłych w warunkach wysokiego ciśnienia”** (wykaz publikacji Załącznik 4 - pkt I.B oraz kopie publikacji Załącznik 5) dokonano ultradźwiękowych pomiarów prędkości i lepkości wybranych estrów glicerolu i kwasów tłuszczowych z grup triacylogliceroli i diacylogliceroli poddanych działaniu ciśnienia do 650 MPa. W trakcie badań określano również równolegle zmianę objętości badanej cieczy, a zatem i gęstość, mierząc zmniejszenie wysokości słupa cieczy w komorze pomiarowej pod wpływem działania przyłożonego ciśnienia oraz korygując obliczoną objętość poprzez uwzględnienie zwiększenia średnicy komory pomiarowej wywołanego ciśnieniem.

Publikacja [1]

Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Rostocki A.J., Tefelski D.B., 2011, *Application of SH surface acoustic waves for measuring the viscosity of liquids in function of pressure and temperature*, *Ultrasonics* **51**, 921-924.

Lepkość jest jednym z najważniejszych parametrów fizykochemicznych cieczy. Wykonanie pomiarów lepkości w cieczach poddanych działaniu wysokiego ciśnienia klasycznymi metodami mechanicznymi takimi jak metoda opadającej kulki lub ciała o innym kształcie, metoda kapilarna, metoda rotacyjna jest bardzo trudne, a w przypadku cieczy o dużej lepkości wręcz niemożliwe. Istnieją także metody niemechaniczne np. wykorzystujące pole magnetyczne lub rozproszenie światła, ale wymagają one skomplikowanej aparatury i specjalnie wykonanych komór wysokociśnieniowych. W publikacji zastosowano opracowaną w IPPT PAN metodę ultradźwiękową polegającą na wykorzystaniu fal Bleusteina-Gulyaeva (B-G), które są falami ścinania o polaryzacji poziomej (SH) propagującymi się na powierzchni odpowiednio spolaryzowanego piezoelektryka. Po obciążeniu warstwą cieczy powierzchni piezoelektryka ulegają zmianie parametry fal B-G tj. amplituda oraz faza. Wielkość tej zmiany jest proporcjonalna do impedancji mechanicznej ścinania cieczy pokrywającej falowód piezoelektryczny. Impedancja ta została wyznaczona z pomiarów tłumienia i czasu przelotu impulsu fali B-G. Do wytwarzania wysokiego ciśnienia zastosowano cylindryczną komorę, w której próbka cieczy jest ściskana przez tłok. W pracy zaprezentowano wyniki pomiarów lepkości dla trioleiny, przedstawiciela triacylogliceroli. Trioleina jest symetrycznym

triglicerydem powstałym z glicerolu i trzech cząsteczek nienasyconego kwasu oleinowego. Dla każdej z temperatur stwierdzono istnienie wysokociśnieniowej przemiany fazowej. Przebieg zmian lepkości w fazie niskociśnieniowej tj. do przemiany fazowej odpowiada w przybliżeniu doświadczalnej eksponencjalnej zależności Barusa $\eta(p)=\eta_0\exp(\alpha p)$, przy czym wartość współczynnika α jest zależna od temperatury. η_0 jest lepkością przy ciśnieniu atmosferycznym.

W czasie pomiarów lepkości zbadano również zmiany lepkości w obszarze przemiany fazowej. Dokonano tego mierząc samorzutne zmiany ciśnienia oraz lepkości zachodzące w czasie trwania przemiany w warunkach izotermicznych oraz izochorycznych. Stwierdzono, że przy wzroście temperatury przemiana fazowa zaczyna się przy wyższym ciśnieniu i jej przebieg jest wolniejszy niż przy niższej temperaturze.

Publikacja [2]

Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Malanowski A., Siegoczyński R.M., Ptasznik S., 2012, *Investigation of high-pressure phase transitions in DAG (diacylglycerol)oil using the Bleustein-Gulyaev ultrasonic wave method*, Food Research International **49**, 60-64.

Diacyloglicerole są składnikiem olei jadalnych (np. 5-6% w oleju z oliwek) i wpływają korzystnie na metabolizm człowieka. Cząsteczka diacyloglicerolu składa się z cząsteczki glicerolu i dwu kwasów tłuszczowych, a zatem dwie grupy OH glicerolu ulegają estryfikacji i pozostaje jedna grupa wodorotlenowa. Budowa cząsteczki oleju diacyloglicerolowego (DAG) znacznie różni się od cząsteczek TAGów (trioleiny i oleju z oliwek), a zatem można się spodziewać istotnych różnic w wartościach parametrów fizykochemicznych.

W publikacji [2] przedstawiono wyniki pomiarów lepkości dla oleju DAG o znanym składzie chemicznym. Podstawowym składnikiem są diacyloglicerole. Dodatkowo olej DAG zawiera 18% triacylogliceroli oraz znikomą ilość monoacylogliceroli i wolnych kwasów tłuszczowych. Pomiarów wykonano analogicznie jak dla trioletyny w pracy [1]. Porównując odpowiednie wykresy z obydwu publikacji tj. rys.2 z [1] i rys.3 z [2] oraz rys.3 z [1] z rys.4 z [2], dostrzega się następujące różnice w zachowaniu badanego triacyloglicerolu (TAG) i diacyloglicerolu (DAG) pod dużym ciśnieniem:

- większy przyrost lepkości oleju DAG niż trioletyny (TAG) dla tego samego ciśnienia i temperatury w fazie ciekłej,

- przemiana fazowa w oleju DAG zachodzi przy mniejszym ciśnieniu niż dla trioleiny,
- końcowy spadek lepkości dla oleju DAG w trakcie przemiany dla 10°C, 20°C i 30°C nie został zaobserwowany dla trioleiny,
- występuje większa zmiana lepkości trioleiny w trakcie przemiany niż dla oleju DAG,
- w trakcie przemiany zachodzi duży spadek ciśnienia dla trioleiny; dla oleju DAG ten spadek jest wyraźnie mniejszy,
- przemiana dla oleju DAG zachodzi szybciej niż dla trioleiny, ale, jak wspomniano wyżej, zmiana ciśnienia w czasie przemiany jest znacznie mniejsza.

Publikacja [3]

Rostocki A.J., Tarakowski R., Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Ptasznik S., 2013, *The ultrasonic investigation of phase transition in olive oil up to 0.7 GPa*, J. Am. Oil Chem. Soc., **90**, 813-818.

W próbie oleju z oliwek poddanej działaniu ciśnienia hydrostatycznego stwierdzono występowanie wysokociśnieniowego przejścia fazowego. Przejściu fazowemu towarzyszą drastyczne zmiany własności fizykochemicznych i mechanicznych. Ciecz, jako złożony układ cząsteczkowy z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, zmienia swoją strukturę pod wpływem wymuszenia, jakim jest ciśnienie. Przy dostatecznie wysokim ciśnieniu zachodzi przemiana fazowa polegająca na radykalnej zmianie struktury cząsteczkowej, zmierzającej do zmniejszenia zajmowanej objętości lub, przy zachowaniu stałej objętości, zmniejszenia ciśnienia. Powoduje to gwałtowną zmianę parametrów fizykochemicznych, co uwidacznia się w przeprowadzonych badaniach.

W publikacji [3] zmierzono prędkość dźwięku w oleju z oliwek o znanym składzie chemicznym. Do pomiaru dźwięku wykorzystano metodę przepuszczania impulsu ultradźwiękowego i mierzenia czasu przejścia tego impulsu pomiędzy dwoma przetwornikami ultradźwiękowymi położonymi w znanej odległości. Oprócz prędkości dźwięku zmierzono także względną zmianę objętości czyli gęstości oleju oraz względne tłumienie fali ultradźwiękowej dla wzrastającego ciśnienia. Zależność względnej zmiany objętości oleju od ciśnienia ma charakter skokowy (pierwsza pochodna wykazuje nieciągłość) w pobliżu 450

MPa, co jest charakterystyczne dla przemiany fazowej pierwszego rzędu. W rejonie przejścia fazowego zmiana objętości jest niemal stała przy spadku ciśnienia – zatem przemiana jest przemianą izochoryczną. Dla prędkości dźwięku w obszarze przemiany fazowej obserwuje się niewielki wzrost prędkości przy spadku ciśnienia. Dla ciśnienia 600 MPa prędkość dźwięku jest prawie dwukrotnie większa niż dla ciśnienia atmosferycznego. Wartość 3000 m/s jest typowa dla stanu podobnego do ciała stałego charakterystycznego dla skryzalizowanych olejów. Na zależności względnego tłumienia od ciśnienia widoczna jest także skokowa zmiana dla ciśnienia 450 MPa. W fazie niskociśnieniowej (<450 MPa) wzrost względnego tłumienia jest monotonicznie rosnący, natomiast w obszarze przemiany fazowej następuje spadek wartości tłumienia przy niewielkim spadku ciśnienia. Ten spadek tłumienia jest charakterystyczny dla bardziej zwartej struktury, jaka formuje się w trakcie przemiany fazowej.

Obliczone wartości ściśliwości adiabatycznej są wyraźnie niższe i mniej zależne od ciśnienia po przemianie (w fazie wysokociśnieniowej) niż przed przemianą (w fazie niskociśnieniowej).

Publikacja [4]

Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., Ptasznik S., 2014, *Application of ultrasonic wave celerity measurements for evaluation of physicochemical properties of olive oil at high pressure and various temperatures*, LWT-Food Science and Technology **57**, 253-259.

Publikacja [4] jest kontynuacją publikacji [3] poszerzającą wysokociśnieniowe badania oleju z oliwek o wpływ temperatury na wartości gęstości i prędkości dźwięku. Przebiegi zależności gęstości i prędkości dźwięku są podobne do przedstawionych w publikacji [3]. Na zależnościach tych widoczne są zakresy przemian fazowych występujących w temp. 20°C, 30°C, 40°C i 50°C dla ciśnienia początkowego odpowiednio 450MPa, 500MPa, 560MPa i 650MPa, a zatem podnoszenie temperatury powoduje wzrost ciśnienia przy jakim zaczyna się przemiana fazowa. Przed przemianą i po przemianie następuje monotoniczny wzrost tych wielkości ze wzrostem ciśnienia. Z zależności gęstości od ciśnienia w zakresie przemiany fazowej wynika, że jej przebieg zachodzi przy stałej objętości - jest izochoryczny. Dodatkowo (korzystając z tego, że prędkość dźwięku jest powiązana z wieloma wielkościami fizykochemicznymi) drogą obliczeń wyznaczono, trudne do wyznaczenia innymi metodami,

następujące parametry fizykochemiczne: międzycząsteczkową drogę swobodną, ściśliwość adiabatyczną oraz ściśliwość izotermiczną.

Z badań wynika, że gęstość oleju z oliwek i prędkość dźwięku maleją ze wzrostem temperatury.

Badając zmianę ciśnienia w czasie zachodzenia przemiany stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury znacznie wydłuża się czas przemiany przy podobnej różnicy ciśnienia rozpoczęcia przemiany i ciśnienia zakończenia przemiany fazowej. Powstawanie fazy podobnej do fazy stałej z cieczy wymaga uporządkowania cząsteczek, co w wyższej temperaturze wymaga dłuższego czasu.

Wyniki badań zmian ciśnienia w czasie zachodzących w oleju z oliwek w obszarze przemiany fazowej porównano z uprzednio prowadzonymi badaniami dla trioleiny [1] i DAG [2] będącymi składnikami oleju z oliwek, przy czym trioleina jest składnikiem podstawowym – jej zawartość sięga 30%. Dla trioleiny przy 20°C przejście fazowe zachodzi w tym samym zakresie ciśnienia jak dla oleju z oliwek tj. początek 450 MPa, a koniec przemiany dla ok. 350 MPa, natomiast dla DAG przejście fazowe zaczyna się przy 210 MPa i kończy przy 190 MPa. Różnice ciśnienia w czasie przemiany fazowej dla oleju z oliwek dla różnych temperatur są podobne do różnic występujących w trioleinie i są znacznie większe niż w DAG.

Czas przemiany fazowej (łącznie z czasem jej indukcji) dla oleju z oliwek wynosi 6 godzin, podczas gdy dla trioleiny jest równy około 40 minut, a dla DAG – 20 min. Czasy te ulegają zwiększeniu przy wzroście temperatury np.: przy temperaturze 40°C wynoszą one odpowiednio około 15 godzin, 65 minut i 25 minut. Różnice w czasach trwania przemiany wynikają z bardzo złożonego składu oliwy z oliwek, która jest mieszaniną wielu różnych kombinacji estrów powstałych z glicerolu i rozmaitych kwasów tłuszczowych.

Publikacja [5]

Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Malanowski A., Kościeszka R., Tarakowski R., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., 2014, *Determination of physicochemical properties of diacylglycerol oil at high pressure by means of ultrasonic methods*, *Ultrasonics* **54**, 2134-2140.

W pracy [5] zaprezentowano wyniki pomiarów gęstości i prędkości dźwięku oraz wartości obliczonych parametrów fizykochemicznych oleju DAG: ściśliwości izotermiczną i adiabaticzną. Pomiarów wykonano dla temperatury 20°C, 30°C, 40°C i 50°C.

Charakterystyczne ostrza występujące dla zależności powyższych parametrów fizykochemicznych od ciśnienia potwierdza istnienie przemiany fazowej dla oleju DAG. Zauważono, że dla ciśnienia 600 MPa prędkość dźwięku ma wartość niemal dwukrotnie większą niż dla ciśnienia atmosferycznego. Prędkość dźwięku w oleju DAG w warunkach ciśnienia atmosferycznego (w zależności od temperatury 1400-1500 m/s) ma wartość typową dla cieczy (np. w wodzie 1500 m/s). Natomiast po przemianie fazowej dla oleju DAG będącym w stanie podobnym do ciała stałego prędkość wzrasta do 2600 m/s, a zatem do wartości spotykanej w ciałach stałych (np. ebonit ok. 2400 m/s).

Zmierzone wartości ściśliwości adiabaticznej pozwalają na wyznaczenie współczynnika sprężystości objętościowej, który jest odwrotnością ściśliwości adiabaticznej. Współczynnik sprężystości objętościowej będący miarą oporu stawianego przez ciecz poddaną jednorodnemu ścisaniu hydrostatycznemu jest podstawowym parametrem w procesach ciśnieniowych. Jest on wykorzystywany w numerycznym modelowaniu i optymalizacji takich procesów jak np. w wysokociśnieniowej konserwacji żywności, badaniu jakości i czystości produktów żywnościowych oraz w modelowaniu pracy systemów wtrysku paliwa w wysokoprężnych silnikach diesla, które wykorzystują biopaliwa oraz klasyczne oleje napędowe.

Publikacja [6]

Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., 2015, *Ultrasonic evaluation of thermodynamic parameters of liquids under high pressure*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, **62**, 6, 1122-1131.

W publikacji [6] kontynuowano badania oleju DAG. Zależności prędkości dźwięku i gęstości od ciśnienia aproksymowano funkcjami wielomianowymi dwóch zmiennych tj. ciśnienia i temperatury (p,T). Prędkość dźwięku jest ściśle związana z dużą liczbą parametrów fizykochemicznych. W pracy [6] opublikowano obliczone wartości parametrów termodynamicznych dla tego oleju do ciśnienia ponad 200 MPa (do przemiany fazowej) i temperatury 20°C, 30°C, 40°C i 50°C. Obliczone wartości to ściśliwość adiabatyczna i izotermiczna, stosunek ciepła właściwych (wykładnik adiabaty), długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej, stała *b* równania van der Waalsa, napięcie powierzchniowe, efektywna temperatura Debye'a.

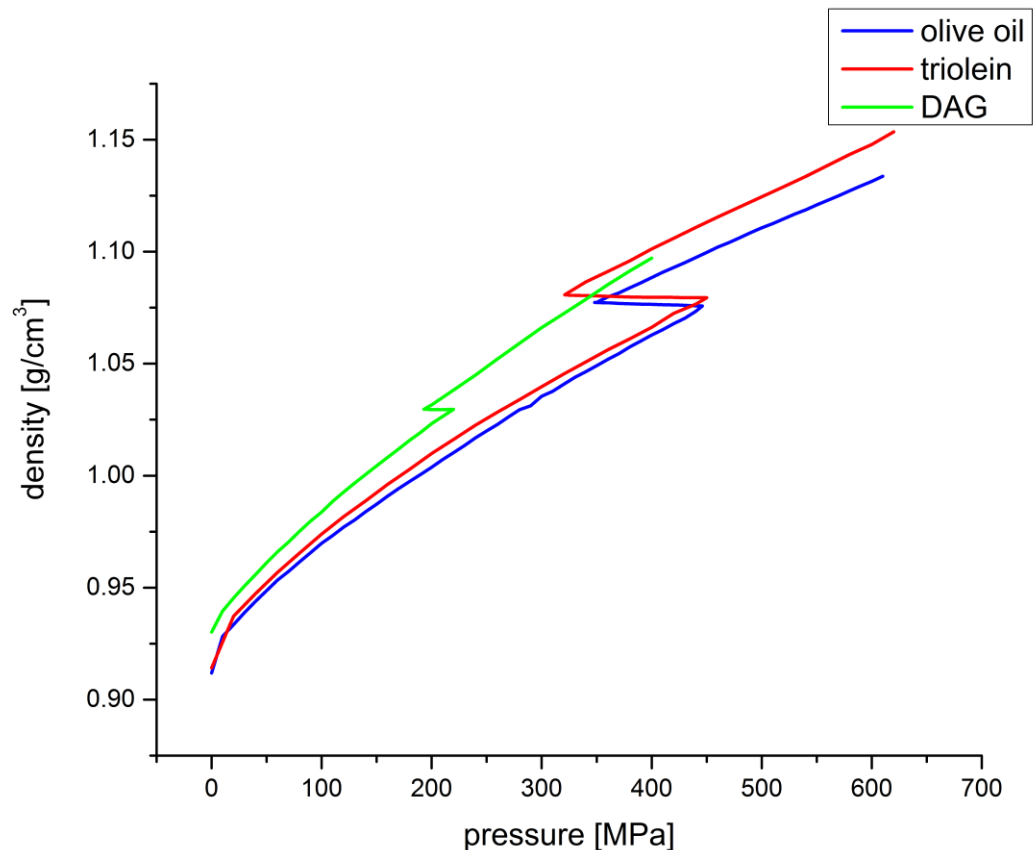
Publikacja [7]

Balcerzak A., 2017 *Comparison of high-pressure behavior of physicochemical properties of the di- and triacylglycerols established by ultrasonic methods*, J. Am. Oil Chem. Soc., **94**, 10, 1261-1268.

Korzystając z danych pomiarowych opublikowanych w pracach [1-6] oraz z dodatkowo wykonanych pomiarów i obliczeń porównano ze sobą wybrane wysokociśnieniowe własności TAGów (olej z oliwek i trioleina) i DAG do ciśnienia ponad 600 MPa w obszarze przed przemianą fazową, w trakcie przemiany oraz po przemianie fazowej w temperaturze 20°C.

Gęstość (rys.1) wszystkich badanych cieczy wzrasta z ciśnieniem i osiąga najwyższe wartości w obszarze wysokiego ciśnienia. Przemiana fazowa w oleju DAG występuje dla ciśnienia niższego (~ 220 MPa) w porównaniu do oleju z oliwek (~ 448 MPa) i trioleiny (~ 450 MPa). W stanie ciekłym gęstość oleju DAG jest większa niż trioleiny i oleju z oliwek. W stanie stałym największą gęstość ma trioleina, następnie olej DAG i olej z oliwek. Zachowanie to wynika z różnic w cząsteczkowej budowie DAG i TAGów. Cząsteczki oleju DAG są mniejsze niż

TAGów. Jednak struktury cząsteczkowe oleju z oliwek oraz trioleiny są bardziej zwarte w stanie podobnym do stałego (solid-like). W czasie przemiany gęstość jest stała, bo objętość próbki nie zmienia się. W warunkach eksperymentu przemiana fazowa badanych olei jest przemianą izochoryczną.

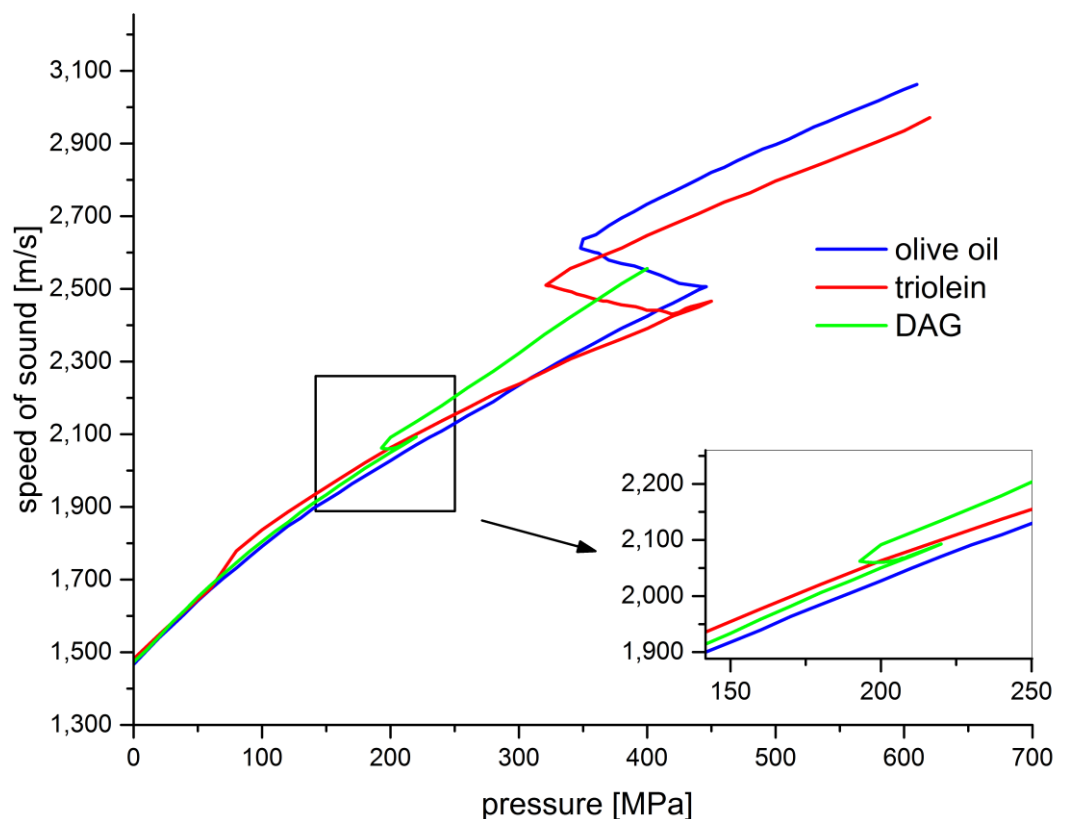


Rys. 1. Zależność gęstości od ciśnienia. Temperatura 20°C.

Zależność prędkości dźwięku od ciśnienia (rys.2) badanych cieczy w zakresie do przemiany fazowej (faza niskociśnieniowa) wykazuje podobieństwo jakościowe. Podczas przemiany fazowej prędkość dźwięku dla trioleiny początkowo maleje w zakresie ciśnień od 450 MPa do 420 MPa. Następnie prędkość dźwięku wzrasta przy jednoczesnym spontanicznym spadku ciśnienia. Prędkość dźwięku dla oleju z oliwek wzrasta w całym zakresie trwania przemiany fazowej. Prędkość dźwięku dla oleju DAG zachowuje się podobnie jak dla TAGów w fazie niskociśnieniowej (do początku przemiany fazowej). Następnie, w obszarze wysokociśnieniowym, wykresy prędkości dźwięku dla oleju DAG i TAGów (trioleiny i oleju z

oliwek) rosną monotonicznie. W obszarze przemiany fazowej zmiana prędkości dźwięku dla oleju DAG jest znacząco mniejsza niż dla TAGów.

Zauważalnie mniejsza prędkość dźwięku dla oleju DAG w fazie wysokociśnieniowej (quasi stałej) wynika z mniej zwartej struktury w porównaniu do trioleiny i oleju z oliwek. Ciekawe jest, że prędkość dźwięku oleju z oliwek w fazie podobnej do ciała stałego jest największa. Może to sugerować, że podobna do ciała stałego struktura oleju z oliwek jest najbardziej zwarta i ma więcej składników w fazie quasi stałej (solid-like) w warunkach wysokiego ciśnienia niż pozostałe badane ciecze. Ten fakt wiąże się z największą zawartością estrów nasyconych kwasów tłuszczowych ($\sim 14,42\%$) złożonych z estrów kwasu palmitynowego i stearynowego, podczas gdy DAG zawiera tylko $\sim 7\%$ takich estrów nasyconych kwasów tłuszczowych.



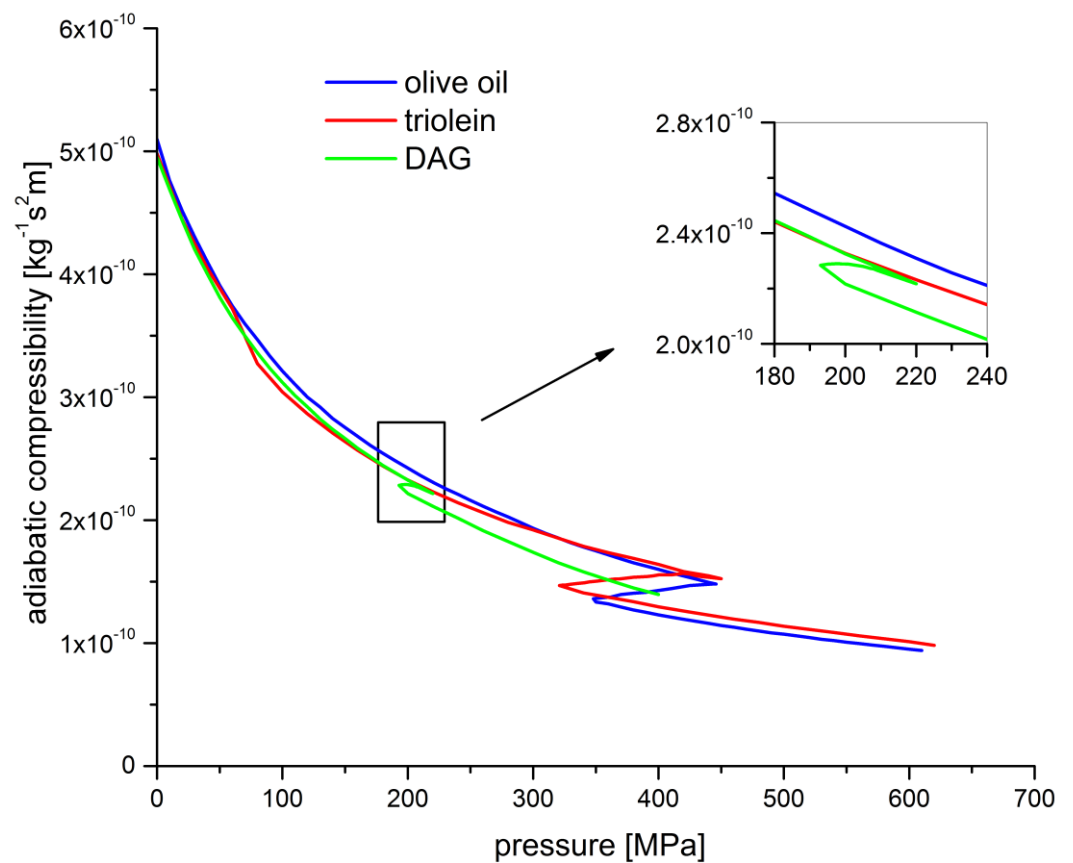
Rys. 2. Zależność prędkości dźwięku od ciśnienia. Temperatura 20°C.

Ściśliwość adiabaticzna, β_s , została obliczona ze wzoru:

$$\beta_s = \frac{1}{c^2 \rho} \quad [\text{kg}^{-1} \text{s}^2 \text{m}] \quad (5)$$

gdzie ρ oznacza gęstość, a c prędkość dźwięku.

Rys. 3 przedstawia wykres ściśliwości adiabaticznej badanych olei jako funkcję ciśnienia. Z porównania wykresów na rys. 2 oraz 3 można wnioskować, że zmiany gęstości nie mają znaczącego wpływu na zachowanie się ściśliwości adiabaticznej podczas wzrostu ciśnienia.



Rys. 3. Zależność ściśliwości adiabaticznej od ciśnienia. Temperatura 20°C.

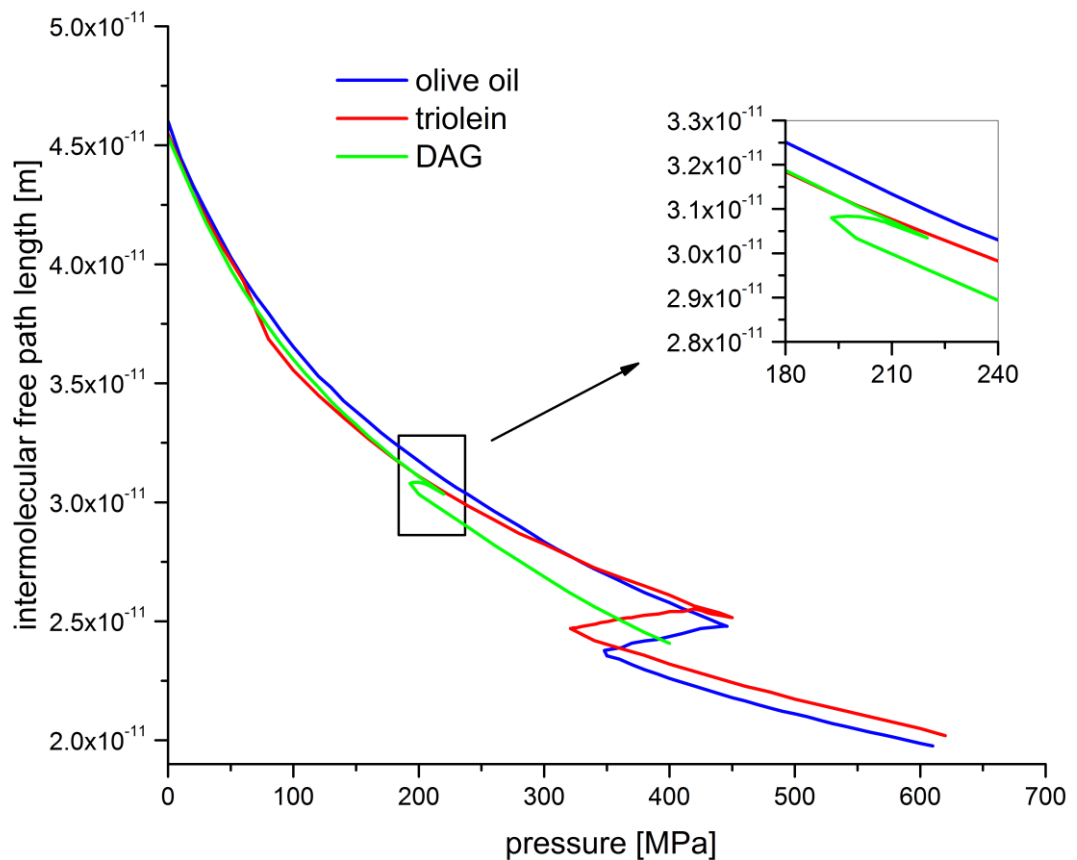
Wysokie wartości ściśliwości oleju DAG potwierdzają fakt, że podobna do ciała stałego struktura oleju DAG jest mniej zwarta i posiada większą objętość swobodną niż dla TAGów. Powyższe stwierdzenie dodatkowo potwierdza to, że przemiana fazowa w oleju DAG zachodzi przy niższym poziomie ciśnienia w porównaniu do oleju z oliwek i trioliny. Ściśliwość

adiabaticzna oleju z oliwek w obszarze ciśnienia powyżej przemiany fazowej jest mniejsza niż trioleiny co sugeruje, że podobna do ciała stałego struktura oleju z oliwek ma mniejszą objętość swobodną (objętość nie zajęta przez cząsteczki) niż trioleina (rys. 7).

Długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej, L_f , została obliczona ze wzoru [39 w pkt 4.3.6 - Literatura]:

$$L_f = \frac{K}{c\rho^{1/2}} = K\sqrt{\beta_s} \quad [\text{m}] \quad (6)$$

gdzie K jest stałą Jacobsona określoną zależnością $K = (93,875 + 0,375 T) \times 10^{-8} \text{ [(m kg)^{1/2}/s].T}$ oznacza temperaturę bezwzględną w stopniach Kelvina.



Rys. 4. Zależność długości międzycząsteczkowej drogi swobodnej od ciśnienia.
Temperatura 20°C.

Dla wszystkich badanych cieczy, długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej, L_f , maleje monotonicznie ze wzrostem ciśnienia z wyjątkiem regionu przemiany fazowej. Dla zakresu niskiego ciśnienia wykresy L_f prawie się pokrywają. Odległości między cząsteczkami skracają się ze wzrostem ciśnienia co sugeruje że faza wysokociśnieniowa (struktura quasi stała) jest ściśliwa, ale w mniejszym stopniu niż faza niskociśnieniowa. W fazie wysokociśnieniowej długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej oleju z oliwek jest mniejsza niż dla trioleiny, co jest potwierdzeniem faktu, że objętość swobodna struktury w stanie quasi stałym jest mniejsza dla oleju z oliwek niż dla trioleiny. Ten wynik można wiązać z większą zawartością nienasyconych kwasów tłuszczowych w trioleinie w porównaniu do oleju z oliwek, co skutkuje usztywnieniem cząsteczek oraz zwiększeniem przeszkód sterycznych.

W przypadku oleju DAG można zauważyć inne zachowanie w obszarze przemiany fazowej. W tym obszarze długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej nieznacznie wzrasta i ciśnienie maleje. Prawdopodobnie inne zachowanie obu TAGów (trioleiny i oleju z oliwek) w porównaniu do oleju DAG i większa zmiana ciśnienia w czasie przemiany fazowej dla TAGów niż DAG jest spowodowane przez mniejsze przeszkody steryczne w strukturze oleju DAG niż w TAGów. Może to wynikać z faktu, że cząsteczki TAGów zawierają o jedną resztę kwasu tłuszczowego więcej niż cząsteczki oleju DAG.

Masa molowa, V_M , została obliczona ze wzoru:

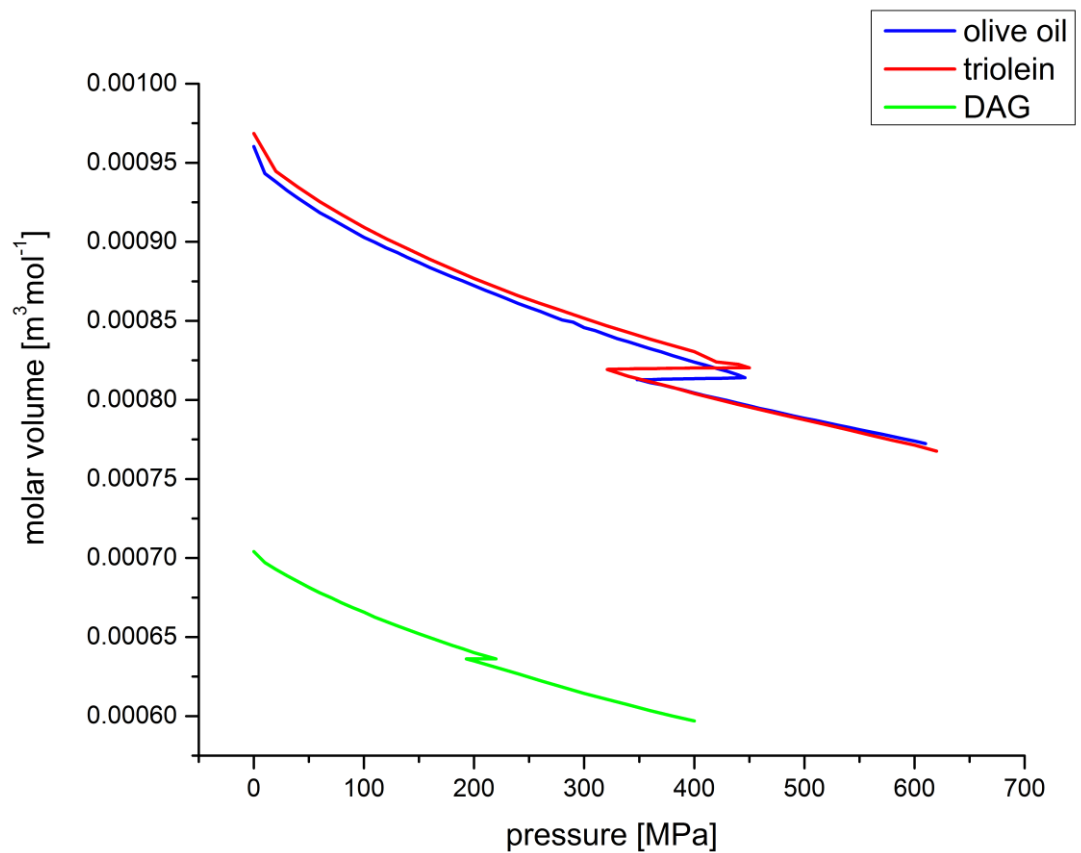
$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad [\text{m}^3/\text{mol}] \quad (7)$$

gdzie M jest masą molową. Masa molowa badanych cieczy została obliczona na podstawie składu procentowego oraz mas cząsteczkowych poszczególnych składników. Dla oleju z oliwek, trioleiny i DAG jest ona równa odpowiednio 0,8756, 0,8855 i 0,6550 kg mol⁻¹. Zachowanie się objętości molowej ze wzrostem ciśnienia zostało zaprezentowane na rys. 5.

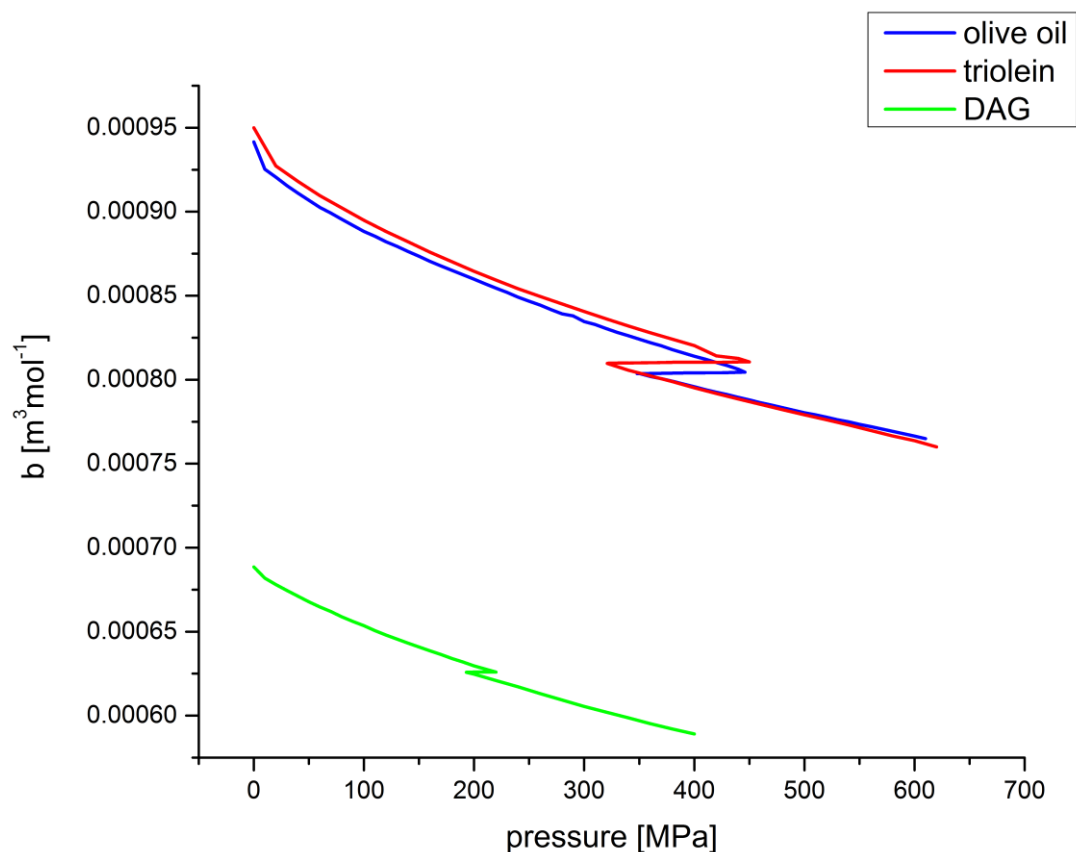
Stała van der Waalsa, b , uwzględnia wymiary cząsteczek i jest objętością jednego mola samych cząsteczek. Została obliczona ze wzoru [40 w punkcie 4.3.6. - Literatura]:

$$b = \frac{M}{\rho} \left\{ 1 - \left(\frac{RT}{Mc^2} \right) \left[\left(1 + \frac{Mc^2}{3RT} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\} \quad [\text{m}^3\text{mol}^{-1}] \quad (8)$$

gdzie R jest uniwersalną stałą gazową. Zmiany parametru b pod wpływem ciśnienia są przedstawione na rys. 6.



Rys. 5. Zależność objętości molowej od ciśnienia. Temperatura 20°C.



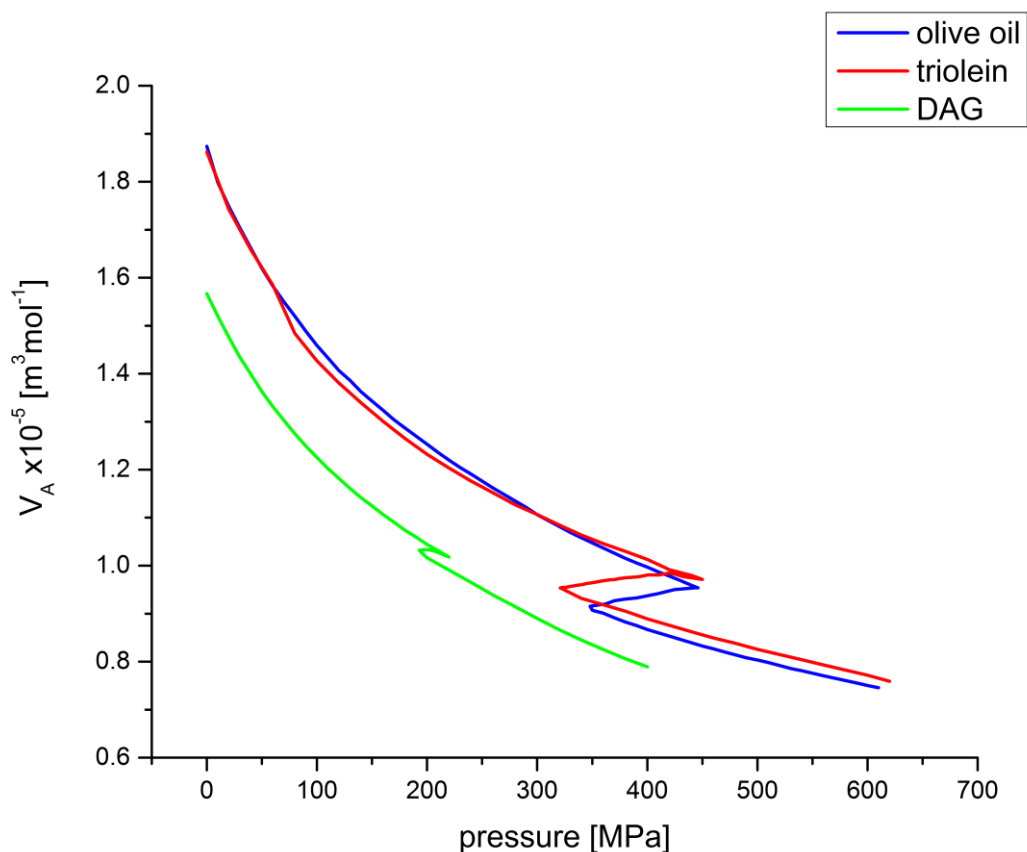
Rys. 6. Zależność parametru b równania van der Waalsa od ciśnienia. Temperatura 20°C.

Dla triacylogliceroli tj. oleju z oliwek i trioleiny, wartości parametru b i jego zachowanie się pod wysokim ciśnieniem są podobne. Wynika to z faktu, że cząsteczki obu olei są zbudowane głównie z nienasyconych triacylogliceroli. Cząsteczki oleju DAG są mniejsze, ponieważ zawierają tylko dwie reszty kwasów tłuszczowych. Dlatego też wartości parametru b są znacznie mniejsze niż dla oleju z oliwek i trioleiny.

Ciekawe jest porównanie różnicy objętości molowej V_M i parametru b dla badanych cieczy:

$$V_A = V_M - b \quad [\text{m}^3\text{mol}^{-1}] \quad (9)$$

Wykresy wartości V_A są zaprezentowane na rys. 7.



Rys. 7. Zależność parametru V_A od ciśnienia. Temperatura 20°C.

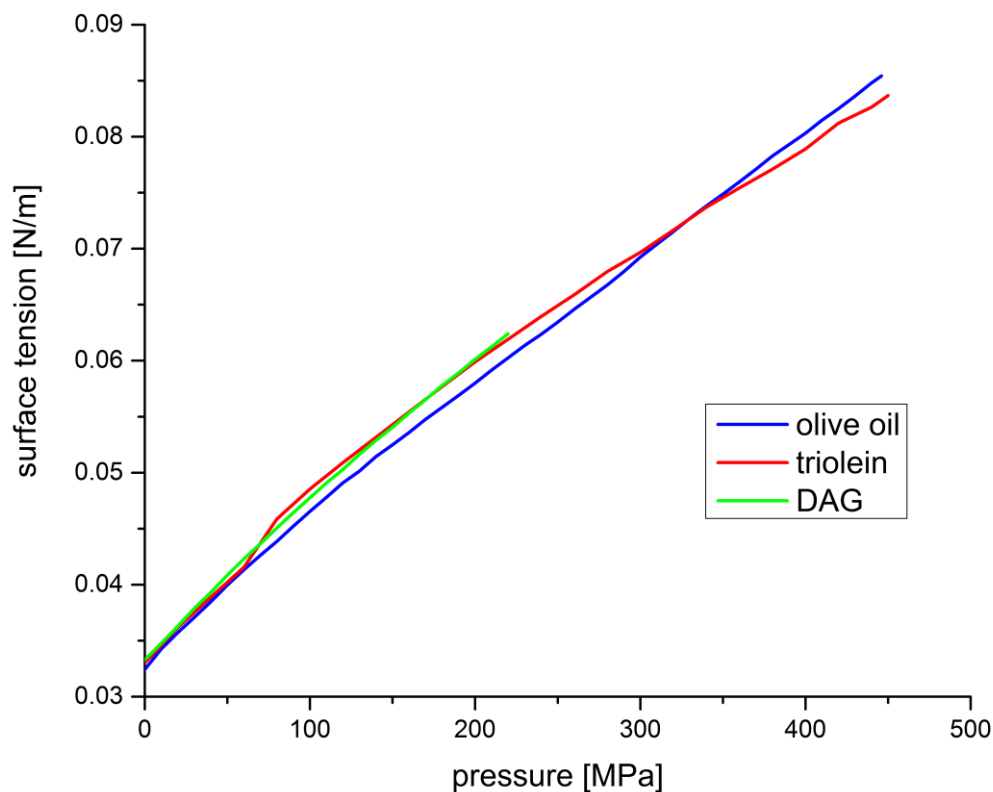
Według wzoru (5) V_A jest objętością bez objętości zajmowanej przez cząsteczki dla jednego mola substancji. Analizując wykresy z rys. 7, łatwo zauważyć, że dla oleju z oliwek i trioleiny zależności V_A od ciśnienia są podobne w zakresie niskich i wysokich ciśnień. W trakcie przemiany objętość V_A zmniejsza się i wartości V_A są mniejsze dla oleju z oliwek niż dla trioleiny. Jest to związane ze składem obu olejów. Dla oleju DAG wartość V_A jest znacząco niższa niż dla triacylogliceroli. W obszarze przemiany fazowej objętość bez objętości cząsteczek, V_A , dla oleju DAG nieznacznie rośnie, ponieważ cząsteczki oleju DAG ze względu na swoją mniej złożoną strukturę są bardziej podatne na wymuszenie ciśnieniowe niż olej z oliwek i trioleina.

Napięcie powierzchniowe σ obliczono korzystając ze wzoru Auerbacha

[41 w punkcie 4.3.6. - Literatura]:

$$\sigma = 6,33 \cdot 10^{-10} \rho c^{3/2} \text{ [N/m]} \quad (10)$$

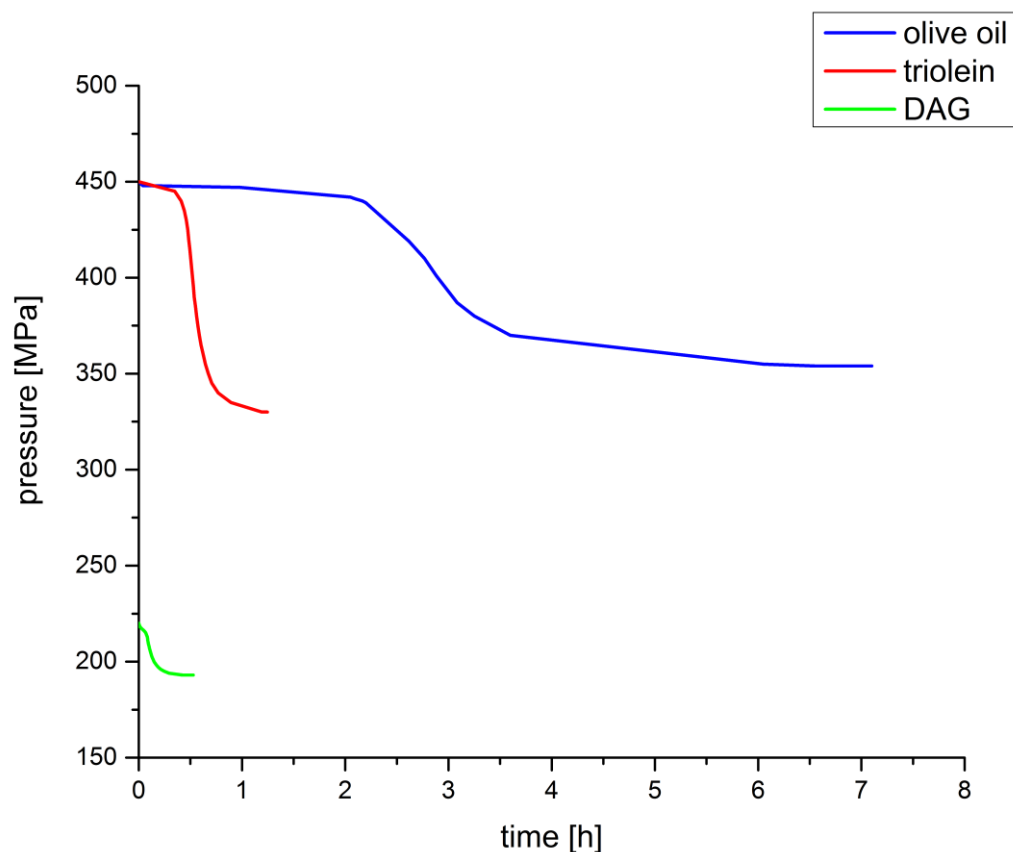
Wyniki obliczeń zaprezentowano na rys. 8.



Rys. 8. Zależność napięcia powierzchniowego od ciśnienia. Temperatura 20°C.

Napięcie powierzchniowe zwiększa się ze wzrostem ciśnienia. Pomimo różnicy w strukturze cząsteczkowej badanych cieczy wartości napięcia powierzchniowego są podobne dla wszystkich badanych olei, tj. dla TAGów (trioleiny i oleju z oliwek) oraz oleju DAG.

Zależność zmian ciśnienia od czasu w trakcie przemiany fazowej przedstawiono na rys.9.



Rys. 9. Zależność ciśnienia od czasu w trakcie przemiany fazowej. Temperatura 20°C.

Łatwo zauważalne są duże różnice w zachowaniu się badanych cieczy w obszarze przejścia fazowego. Dla trioleiny spadek ciśnienia jest wyraźnie bardziej gwałtowny niż dla oleju z oliwek. Dla oleju z oliwek czas inkubacji (do początku przemiany fazowej) oraz czas potrzebny do całkowitego zajścia przemiany fazowej (obserwowany za przegięciem krzywej zależności ciśnienia od czasu - rys.9) jest wyraźnie dłuższy niż dla trioleiny. Zatem cząsteczki składników oleju z oliwek potrzebują więcej czasu do rozpoczęcia przemiany fazowej i osiągnięcia stanu równowagi niż cząsteczki trioleiny. Dla oleju DAG przejście fazowe zachodzi szybciej przy mniejszej zmianie ciśnienia. Reorganizacja struktury cząsteczek zawierających dwie reszty kwasów tłuszczowych w oleju DAG trwa krócej niż dla cząsteczek z trzema takimi resztami (olej z oliwek i trioleina) z powodu bardziej złożonej ich struktury i przeszkód sterycznych.

Różny jakościowo i ilościowo przebieg zmian wysokociśnieniowych parametrów fizykochemicznych badanych cieczy wynika z różnej budowy cząsteczkowej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie ciekłej i stałej oraz w trakcie przemiany fazowej.

Wzajemne oddziaływanie składników należących do grup TAG i DAG występujących w oleju z oliwek prowadzi do nieoczekiwanych zjawisk takich jak znaczne wydłużenie czasu przemiany fazowej w oleju z oliwek w porównaniu do podstawowego składnika oleju z oliwek – trioleiny, przy zachowaniu podobnej różnicy ciśnień między początkiem i końcem przemiany.

4.3.8. Wnioski.

- Powodem podjęcia tematyki badania właściwości fizykochemicznych wybranych ośrodków ciekłych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia był brak danych eksperymentalnych dotyczących zmian parametrów fizykochemicznych cieczy pod wpływem wysokiego ciśnienia dla różnych wartości temperatur. Znajomość tych parametrów jest niezbędna do modelowania i optymalizacji wysokociśnieniowych procesów technologicznych wykorzystywanych w coraz większym zakresie w przemyśle petrochemicznym, żywnościowym oraz chemicznym.
- Pomiar bezpośredni właściwości fizykochemicznych cieczy jest bardzo trudny w warunkach wysokiego ciśnienia. Prędkość fali ultradźwiękowej w cieczy jest ściśle związana z parametrami fizykochemicznymi ośrodka ciekłego. Prędkość fali ultradźwiękowej w cieczy może być zmierzona stosunkowo łatwo z dużą dokładnością (np. 0,5%) w szerokim zakresie ciśnień i temperatur.
- W cyklu prac zaprezentowano wyniki badań wybranych wielkocząsteczkowych cieczy organicznych w szerokim zakresie ciśnień (do 650 MPa) dla różnych wartości temperatury. Na podstawie zmierzonych zmian gęstości, prędkości dźwięku oraz lepkości obliczono wiele istotnych parametrów fizykochemicznych cieczy, ważnych zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia., np. ściśliwość adiabatyczną, międzycząsteczkową drogę swobodną, stałą b równania van der Waalsa oraz napięcie powierzchniowe.
- Badane ciecze poddane działaniu wysokiego ciśnienia zmieniają swój układ cząsteczkowy odpowiadając na zewnętrzne wymuszenie w postaci ciśnienia.

Zachodzące w takich cieczach złożone zmiany strukturalne będą przedmiotem dalszych badań.

- Badanie przemian fazowych jest bardzo ważne w procesach technologicznych wysokociśnieniowej konserwacji żywności. Przemiany fazowe mogą w sposób istotny zmieniać strukturę cząsteczkową produktów żywnościowych, co w rezultacie może powodować zmianę ich tekstury i właściwości smakowych.
- Występowanie przemian fazowych jest także ważne w paliwach i biopaliwach ze względu na to, że zawierają one domieszkę estrów kwasów tłuszczowych, do których należą badane ciecze. Ograniczeniem stosowania tych biopaliw w silnikach wysokoprężnych jest możliwość wystąpienia przemiany fazowej przy ciśnieniach występujących w czasie wtrysku paliwa. W nowoczesnych układach wtryskowych w silnikach wysokoprężnych ciśnienie wywierane na paliwo może wynosić kilkaset MPa.
- Zastosowanie metod ultradźwiękowych umożliwia nie tylko wykrycie wysokociśnieniowych przemian fazowych w badanych cieczach, lecz również badanie szybkości zachodzenia tych przemian fazowych. Stosowane dotychczas metody optyczne umożliwiają tylko stwierdzenie wystąpienia przemiany, ale nie pozwalają na jej badanie.
- Wykrycie i badanie wysokociśnieniowych przemian fazowych w badanych cieczach należących pod względem chemicznym do triacylogliceroli i diacylogliceroli jest nowością i nie było dotychczas publikowane. Otrzymane wyniki pokazują silny wpływ ciśnienia i temperatury na szybkość przemiany fazowej zachodzącej w badanych ośrodkach ciekłych. Ze wzrostem temperatury do inicjacji przemiany ciecz musi być poddana działaniu wyższego ciśnienia oraz czas trwania przemiany fazowej ulega wydłużeniu. Wykrycie i badanie takich przemian ma bardzo duże znaczenie użytkowe ze względu na zastosowania estrów kwasów tłuszczowych w różnych dziedzinach m.in. w wysokociśnieniowej konserwacji żywności, w procesach wysokociśnieniowych w inżynierii chemicznej oraz w produkcji biopaliw. Występowanie takiej przemiany w biopaliwie przy ciśnieniach poniżej 200 MPa (stosowane obecnie ciśnienie wtrysku paliwa osiąga wartości tego rzędu) dyskwalifikuje takie biopaliwo do zastosowań w silnikach wysokoprężnych.

- Pomiar prędkości fali ultradźwiękowej w paliwach dostarcza ważnych informacji dotyczących charakterystyk pracy układów wtrysku paliwa w wysokoprężnych silnikach diesla. Zmiany modułu objętościowego (będącego odwrotnością ściśliwości adiabatycznej) badanego paliwa w funkcji ciśnienia oraz temperatury mają znaczny wpływ na działanie układów wtryskowych.
- W warunkach wysokiego ciśnienia, po przemianie fazowej, struktura cząsteczkowa badanych cieczy ulega wyraźnej zmianie i przechodzi w strukturę podobną do ciała stałego, charakteryzującego się ścisłym upakowaniem cząsteczek.
- Wyniki badań i obliczeń oraz ich interpretacja zamieszczone w publikacjach zaliczonych do habilitacji są nowością w literaturze światowej.

4.3.9. Wkład do rozwoju dyscypliny naukowej.

Dotychczas badania wysokociśnieniowych właściwości fizykochemicznych rozpatrywanych w pracy olejów roślinnych nie były przeprowadzane. Wykonałem po raz pierwszy na świecie pomiary parametrów fizykochemicznych w zakresie wysokiego ciśnienia (do 650 MPa) następujących olejów:

- 1) trioleina
- 2) oleju diacyloglicerolowego (DAG)
- 3) oleju z oliwek

oraz nie omawianych w tej pracy olejów: z lnianki siewnej (*camelina sativa*) i rycynowego.

Wykonano pomiary izoterm prędkości fali ultradźwiękowej i gęstości w funkcji ciśnienia dla wyżej wymienionych olei.

Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie zachowania się badanych cieczy pod wpływem wysokiego ciśnienia oraz znalezienie podobieństw i różnic w tym zachowaniu. Zachowanie to zostało powiązane z budową cząsteczkową badanych cieczy.

Ponadto, dla oleju diacyloglicerolowego oraz dla trioleiny zmierzono także izoterm lepkości w zakresie dużych ciśnień. Wyniki te są nowością w skali światowej i stanowią mój oryginalny wkład do rozwoju dziedziny naukowej.

Bardzo ważnym odkryciem jest także stwierdzenie istnienia oraz zbadanie ewolucji w czasie wysokociśnieniowych przemian fazowych w wyżej wymienionych olejach. Te wysokociśnieniowe przemiany fazowe charakteryzują się skokową zmianą izoterm prędkości oraz gęstości mierzonych w funkcji ciśnienia.

Wysokociśnieniowe przemiany fazowe w badanych olejach nie były dotychczas opisane w literaturze światowej (za wyjątkiem prac: Wiśniewski R., Jedrzejewski J., Siegoczyński R., Tkacz A., Volume changes of castor oil during its transformation to the high pressure phase, *High Pressure Research*, 11, 385-391 (1994) oraz Wiśniewski R., Jedrzejewski J., Siegoczyński R., Electric permittivity and dielectric loss of castor oil during its transformation to the high pressure phase, *High Pressure Research*, 13, 41-45 (1994)).

Zbadane przeze mnie wysokociśnieniowych przemian fazowych w szeregu innych olejach roślinnych (np. w oleju DAG, w oleju z oliwek oraz w trioleinie) stanowi istotny wkład do rozwoju dziedziny naukowej.

Ubiegając się o stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dziedzinie inżynieria materiałowa (zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) za moje największe osiągnięcie naukowe uważam cykl siedmiu oryginalnych publikacji przedstawiających całościowo zagadnienie wyznaczania parametrów fizykochemicznych cieczy poddanych działaniu wysokiego ciśnienia. W badanych cieczach: trioleinie, oleju z oliwek oraz oleju DAG wykryto i zbadano przemiany fazowe wywołane wysokim ciśnieniem, co jest nowością i nie było dotychczas publikowane. Porównałem wybrane parametry fizykochemiczne badanych cieczy i zinterpretowałem wyniki w oparciu o budowę chemiczną tych cieczy. Prowadzone przeze mnie badania mają znaczenie poznawcze (zachowanie się cieczy o stosunkowo złożonej strukturze chemicznej pod działaniem wysokiego ciśnienia) oraz praktyczne (coraz szersze stosowanie wysokiego ciśnienia w przetwórstwie i konserwacji żywności oraz wprowadzanie biopaliw do napędu wysokoprężnych silników spalinowych).

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

5.1. Osiągnięcia naukowo – badawcze przed doktoratem.

W Instytucie Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk zajmuję się rozwojem ultradźwiękowych metod pomiarowych służących do badania właściwości fizykochemicznych ośrodków ciekłych oraz zastosowaniem tych metod do badań struktury cieczy.

Współuczestniczyłem w projektowaniu i realizacji zautomatyzowanego układu do pomiarów ultradźwiękowych w zakresie częstotliwości 0,5-800 MHz. Układ ten został wykorzystany w spektroskopii ultradźwiękowej. Osiągnięte wyniki zostały opublikowane w wielu pracach (Załącznik 4 - pkt II.E2, poz.: 1-5, 7-9, 13] oraz przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik 4 - pkt L, poz. 1 i 2).

Ośrodki ciekłe i ich struktury objęte badaniami za pomocą spektroskopii ultradźwiękowej to związki organiczne o rozbudowanych cząsteczkach, w tym makrocząsteczkowe głównie z grupy cyklodekstryn. W badaniach cyklodekstryn z surfaktantami stwierdzono występowanie jednego lub dwu procesów relaksacyjnych w zależności od badanego układu cyklodekstryna-surfaktant. Każdy z tych procesów daje się opisać schematem reakcji pierwszorzędowej lub pseudopierwszorzędowej. Pomiar współczynnika tłumienia fali ultradźwiękowej w funkcji częstotliwości, stężenia oraz gęstości badanych roztworów cyklodekstryn z surfaktantami dla różnych temperatur pozwoliły na określenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych zjawisk molekularnych wywołujących wykryte procesy relaksacyjne. Przeprowadzona analiza tych parametrów oraz parametrów relaksacyjnych umożliwiła przypisanie procesom relaksacyjnym konkretnych zjawisk molekularnych. Proces o wyższej częstotliwości relaksacji jest związany z opisywanym w literaturze procesem wymiany cząsteczek wody w otocze hydratacyjnej cząsteczek cyklodekstryn. Występuje on również przy nieobecności jonów organicznych (surfaktantów) w roztworze. Wyznaczone parametry relaksacyjne, termodynamiczne i kinetyczne mają zbliżone wartości do cytowanych w literaturze. Stosunkowo niewielkie zmiany tych parametrów pod wpływem jonów organicznych wskazują na jedynie niewielką modyfikację tej wymiany cząsteczek wody pod wpływem wbudowania się surfaktantu do wnęki cyklodekstryny. Drugi proces relaksacyjny, o niższej częstotliwości relaksacji występuje wyłącznie w roztworach wodnych cyklodekstryn z surfaktantami o charakterze jonowym i niejonowym, dla których liczna atomów węgla w łańcuchu alkilowym

jest większa lub równa 10 dla α -cyklodekstryny i większa lub równa 8 dla β -cyklodekstryny. Proces ten jest związany z większą penetracją łańcucha alkilowego do wnęki cyklodekstryny w przypadku łańcuchów o podanej liczbie węgla. Ta penetracja, spowodowana rosnącą hydrofobowością łańcucha alkilowego dla rosnącej liczby atomów węgla, czyli jego długości, wywołuje wzrost trwałości kompleksu cyklodekstryna – surfaktant. Dla roztworów zawierających β -cyklodekstrynę wspomniany proces występuje dla krótszych łańcuchów alkilowych niż w przypadku α -cyklodekstryny. Jest to związane z większą średnicą wnęki β -cyklodekstryny w porównaniu do α -cyklodekstryny, co ułatwia penetrację łańcucha alkilowego. Potwierdza to, podkreślaną w literaturze, wagę czynnika geometrycznego, tj. wzajemnego dopasowania łańcucha i wnęki cyklodekstryny, w oddziaływaniach między jonami organicznymi a cyklodekstrynami. Na wystąpienie tego procesu relaksacyjnego nie ma wpływu rodzaj części hydrofilowej, choć daje się zauważyć niewielki wpływ tej części hydrofilowej na parametry procesu. Wniosek ten potwierdza podstawową rolę oddziaływań hydrofobowych w tworzeniu kompleksów cyklodekstryn z surfaktantami, znajdującą odbicie w doniesieniach literaturowych. Wykryty niskoczęstotliwościowy proces relaksacyjny związany z trzecim etapem w trój etapowym mechanizmie kompleksowania, zaproponowanym przeze mnie dla wyjaśnienia zgromadzonych obserwacji eksperymentalnych. Podjęte badania ultradźwiękowe kompleksów inkluzyjnych jonów organicznych z cyklodekstranami poszerzyły wiedzę na temat tworzenia kompleksów przez cyklodekstryny. Wiedza ta jest istotna zarówno ze względów poznawczych jak i praktycznych. Badania takich kompleksów dostarczają podstawowych informacji o niekowalencyjnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych, które odgrywają podstawową rolę w stabilizacji złożonych układów cząsteczkowych występujących w strukturach biologicznych. Cyklodekstryny używane są do modelowania enzymów, biokatalizatorów i biomembran. Wyniki badań mogą znaleźć zastosowania praktyczne w przemyśle farmaceutycznym (nośniki leku), żywnościowym i rolniczym, gdzie cyklodekstryny są używane jako czynnik chroniący cząsteczki wrażliwe na działanie agresywnego wobec nich środowiska. W przemyśle chemicznym wykorzystuje się fakt, że cyklodekstryny wykazują działanie katalityczne wobec zainkludowanych cząsteczek w różnych typach reakcji jak np. hydroliza, dekarboksylacja, uwodornianie olefin, specyficzne podstawienie.

W wyniku tych badań powstały publikacje (Załącznik 4 - pkt II.E2, poz.: 6, 10–12, 14), a także wyniki te zostały przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik 4 - pkt L, poz.

3 i 4). Osiągnięte wyniki badań oraz płynące z nich wnioski zostały zaprezentowane w mojej pracy doktorskiej.

5.2. Osiągnięcia naukowo – badawcze po doktoracie.

5.2.1. Kontynuacja badań ultradźwiękowe związków supramolekularnych.

Po doktoracie kontynuowałem ultradźwiękowe badania struktury związków supramolekularnych uzyskując wyniki opublikowane w następujących pracach (Załącznik 4 - pkt II.E2, poz.: 15, 17, 19-23, 25, 27, 37) oraz przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik 4 - pkt L, poz. 5-7).

5.2.2. Badania ultradźwiękowe ciekłego kryształu.

W latach 2003 - 2005 wykonałem także badania ultradźwiękowe ciekłego kryształu 1-(*trans*-4hyksylocykloheksylo)-4-izotiocyanatobenzenie (6CHBT) w pobliżu nematycznego przejścia fazowego. W wyniku badań określono zależności prędkości i absorpcji podłużnych fal ultradźwiękowych od temperatury. W pobliżu temperatury przejścia fazowego nematyk – ciecz izotropowa wartość absorpcji osiąga maksimum, natomiast zależność prędkości ma lokalne minimum. Obliczone wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej i temperaturowego współczynnika ściśliwości adiabatycznej są zgodne z równaniami potęgowymi wynikającymi z teorii fluktuacji, tj. wartości te gwałtownie rosną w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Wartość wykładnika w tych równaniach, określona metodą regresji nieliniowej jest bliska jedności, co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi i wynikami innych badań doświadczalnych. W dalszych badaniach przeanalizowano wyniki badań współczynnika absorpcji dla fazy nematycznej. Wykryto istnienie dwu procesów relaksacyjnych. Proces z dłuższym czasem relaksacji i parametrami relaksacji (czasem i siłą relaksacji) silnie zależnym od temperatury, jest wywołany zachodzeniem przemiany fazowej nematyk – ciecz izotropowa. Anomalna absorpcja ultradźwiękowa w pobliżu przejścia fazowego jest spowodowana dwoma mechanizmami: fluktuacjami oraz relaksacją parametrów uporządkowania. Pierwszy mechanizm wynika z fluktuacji parametru uporządkowania wywołanymi przez zmiany temperatury ciekłego kryształu podczas propagacji fali ultradźwiękowej. Fluktuacje w pobliżu temperatury przejścia fazowego

posiadają silną korelację przestrzenną i równowagowa funkcja korelacji nie nadąża za zmianami temperatury wywołanymi przez falę ultradźwiękową. Anomalna absorpcja występuje zarówno poniżej jak powyżej przejścia fazowego. Drugi mechanizm zakłada, że równowagowa wartość parametru uporządkowania jest zakłócana przez falę ultradźwiękową i następnie relaksuje w skończonym czasie do lokalnej wartości równowagowej określonej przez wartości temperatury i ciśnienia. W pobliżu przemiany fazowej parametr uporządkowania nie podąża za zmianami ciśnienia wywołanymi przez falę ciśnienia, a to prowadzi do anomalnej absorpcji. W przeciwieństwie do fluktuacji parametru uporządkowania, ten efekt występuje tylko w fazie uporządkowanej, gdzie wartość parametru uporządkowania nie jest równa zero. W literaturze czyniono próby rozdzielenia wkładów poszczególnych mechanizmów, ale próby te są bardzo wątpliwe.

Zależność parametrów relaksacji drugiego procesu relaksacji jest mała i czas relaksacji jest mniejszy o rząd wielkości od czasu relaksacji pierwszego procesu. Ten fakt sugeruje, że ten proces relaksacyjny nie jest związany z przemianą fazową. Zakładając, że proces jest spowodowany reakcją pierwszorzędową obliczono entalpie reakcji wprost oraz reakcji odwrotnej. Wartości te są podobne do wartości literaturowych dla izomerycznej przemiany łańcucha butylowego w N-(4-metoksybenzylideno)-4-butyloaniliny (MBBA). Można z tego wnioskować, że przyczyną drugiego procesu relaksacyjnego w 6CHBT jest izomeria łańcucha heksylowego w cząsteczce ciekłego kryształu. Wyniki zostały opublikowane w pracach (Załącznik 4 - pkt II.E2, poz.: 26, 28-30, 32) oraz przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik - pkt L, poz. 9, 10).

5.2.3. Ultradźwiękowe sensory chemiczne.

W latach 2006 - 2010 podjąłem badania sensorów chemicznych opartych o wykorzystanie powierzchniowych fal Rayleigha (SAW). Na powierzchni falowodu naniesiono metodą Langmuira-Blodgett chemoczułą warstwę sensorową do wykrywania obecności par lotnych związków organicznych (VOC) w powietrzu. Lotne związki organiczne są stosowane szeroko w nauce i technice jako rozpuszczalniki,

paliwa i reagenty. W niektórych procesach są niezastąpione mimo ich szkodliwości, a nawet toksyczności oraz łatwopalności. W praktyce przemysłowej możliwe są wycieki i uszkodzenia instalacji wykorzystujących lotne związki organiczne powodujące zanieczyszczenie powietrza parami tych związków. Rozwiązanie zagadnienia wykrywania i pomiaru stężenia par takich związków powietrzu podnosi bezpieczeństwo i pozwala na wdrożenie odpowiednich procedur w celu ochrony ludzi i obiektów w przemyśle chemicznym oraz w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Podłoże czujnika zostało wykonane jako podwójna linia opóźniająca dla fal powierzchniowych Rayleigha. Wykonano warstwy chemoczułe dwuskładnikowe oraz warstwy z usuniętym jednym ze składników, co spowodowało powstanie w nich porów o rozmiarach cząsteczek usuniętego składnika. Po naniesieniu warstwy dwuskładnikowej na powierzchnię jednej z linii opóźniających (tor referencyjny), a warstwy porowatej na drugą linię opóźniającą (tor pomiarowy) otrzymano czujnik wrażliwy na obecność par z grupy lotnych związków organicznych (VOC). Czujnik pozwala na wykrycie i rozróżnienie par takich związków jak metanol, etanol, 2-metylobutan, heksan, heptan i oraz chlorowane węglowodory. Wyniki badań opublikowano w pracach (Załącznik 4 - pkt II.A poz.:2-4 oraz pkt II.E2, poz.: 31, 33-36) oraz przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik 4, pkt L, poz. 11, 12).

5.2.4. Polimerowy fantom lewej komory serca.

Współpracowałem w wykonaniu ultrasonograficznego modelu lewej komory wykonując polimerowy fantom tej komory. Model ten umożliwił stworzenie kontrolowanego i mobilnego środowiska pozwalającymi na badanie związków między stanami deformacji ściany komory serca a wizualizacjami tych stanów w postaci obrazów echograficznych oraz związków między dynamicznie zmieniającą się dystrybucją markerów tkankowych obrazu badanych struktur. Badania wykonane z użyciem fantomu serca pozwoliły na opracowanie metod oceny własności biomechanicznych ściany komory serca, mających znaczenie dla aplikacji USG w kardiologii, modelowanie stanów normy, patologii, stanów przedzawałowych i zawałowych, testowanie funkcji ultrasonografów oraz obiektywizację i parametryzację diagnostyki serca. Wyniki badań opublikowano w

pracach (Załącznik 4 - pkt II.A, poz. 10 oraz pkt II.E2, poz. 38) oraz przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik 4 - pkt L, poz. 16, 26, 27).

5.2.5. Ultradźwiękowe badania ośrodków ciekłych pod wysokim ciśnieniem.

W Zespole Badawczym Akustoelektroniki zajmuje się badaniami ultradźwiękowymi ośrodków ciekłych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia hydrostatycznego. Badania te pozwoliły na określenie wielu wysokociśnieniowych parametrów fizykochemicznych rozmaitych olejów, kwasów tłuszczowych oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych, trudnych lub niemożliwych do wyznaczenia innymi metodami. Podstawowe zmierzone parametry to gęstość, prędkość dźwięku oraz lepkość. Z tych parametrów można wyznaczyć takie wielkości jak: ściśliwość adiabatyczna, impedancja akustyczna, długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej, stała Rao tj. molowa prędkość dźwięku, stała Wada tj. molowa ściśliwość adiabatyczna, ściśliwość izotermiczna, objętość dostępna, stała b w równaniu stanu van der Waalsa, napięcie powierzchniowe, współczynnik adiabaty, temperatura Debye'a, objętość swobodna, czas relaksacji lepkiej, ciśnienie wewnętrzne, klasyczny współczynnik absorpcji ultradźwiękowej, entalpia, energia swobodna Gibbsa, ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, współczynnik nieliniowości B/A – stosunek drugiego członu (kwadratowego) do pierwszego członu (liniowego) w rozwinięciu równania stanu w szereg Taylora, współczynnik rozszerzalności cieplnej pod stałym ciśnieniem, współczynnik przewodzenia ciepła, współczynnik wyrównywania temperatury, współczynnik przewodzenia ciepła.

Ponadto w badanych cieczach poddanych działaniu wysokiego ciśnienia stwierdzono występowanie przemian fazowych. Wykrycie i badanie wysokociśnieniowych przemian fazowych w tych cieczach jest nowością i nie było dotychczas publikowane. Otrzymane wyniki pokazują silny wpływ ciśnienia i temperatury na szybkość przemiany fazowej zachodzącej w badanych ośrodkach ciekłych. Ze wzrostem temperatury do inicjacji przemiany ciecz musi być poddana działaniu wyższego ciśnienia oraz czas trwania przemiany fazowej ulega wydłużeniu. Wykrycie i badanie takich przemian ma bardzo duże znaczenie użytkowe ze względu na zastosowania estrów kwasów tłuszczowych w różnych dziedzinach m.in. wysokociśnieniowej konserwacji żywności, procesów

wysokociśnieniowych w inżynierii chemicznej, produkcji biopaliw. Występowanie takiej przemiany w biopaliwie przy ciśnieniach poniżej 200 MPa (stosowane obecnie ciśnienie wtrysku paliwa osiąga wartości tego rzędu) dyskwalifikuje takie biopaliwo do zastosowań w silnikach wysokoprężnych. Wyniki prac zostały zaprezentowane w publikacjach (Załącznik 4 - pkt I.B, poz. 1-7, pkt II.A, poz. 5, 7, 8, 14, 15 oraz pkt II.E2 poz. 39) oraz przedstawione w referatach konferencyjnych (Załącznik 4, pkt L, poz. 13-15, 17, 19-24, 29-31).

6. Podsumowanie dorobku naukowo-badawczego.

Rodzaj publikacji/działalności	Ilość	Impact Factor	Punkty MNiSW
Prace składające się na osiągnięcie naukowe	7	14,529,	215
Inne prace znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JRC)	15	21,055	386
Recenzowane publikacje na konferencjach indeksowanej w Web of Science	15		170
Rozdziały w monografiach	1	-	10
Inne publikacje	39	-	56
Razem	77	35,584	837

Udział w krajowych projektach badawczych	5	-	-
Wygłoszone referaty	32		
Aktywny udział w konferencjach naukowych	13		
Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych	3		
Nagrody i wyróżnienia	3		
Recenzowanie publikacji w czasopiśmie znajdujących się w wykazie A MNiSW	10	-	-

Prace znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JRC): **36**

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS): **219**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **10**

