

Prof. dr hab. Józef Garbarczyk

Politechnika Poznańska

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej pt. **Modelowanie kinetyki krystalizacji polimorficznej i płytkowej w polimerach** oraz dorobku naukowego pani dr inż. Beaty Misztal-Faraj z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie

I. OCENA ROZPRAWY

Tematyka rozprawy dotyczy zagadnień związanych z opisem procesu krystalizacji za pomocą funkcji termodynamicznych oraz kinetycznych obejmujących przemiany fazowe od stopionej do krystalicznej z uwzględnieniem polimorfizmu będącego efektem warunków temperaturowych oraz zarodkowania procesu.

Prace te są dalszym rozwinięciem teorii profesora Ziabickiego na temat opisów procesów krystalizacji a zwłaszcza przemian wielofazowych determinowanych zróżnicowaną nukleacją.

Recenzowaną rozprawę habilitacyjną stanowią cztery publikacje oraz komentarz zawierający omówienie celu naukowego badań i osiągniętych wyników wraz opisem ich ewentualnego wykorzystania. Jeden artykuł jest monoautorski Kandydatki, a pozostałe ze współuczestnictwem profesora Andrzeja Ziabickiego. Według oświadczeń profesora jego wkład obejmował wskazanie podstaw teoretycznych i udział w dyskusji wyników.

Trzy prace, oznaczone jako H1, H2 i H3 ukazały się w *Journal of Materials Research* (IF 1.434) i jedna (H4) w *Journal Applied Polymer Science* (IF 1.289). Prace mają charakter teoretyczny z odwołaniem do wyników doświadczalnych zamieszczonych w artykułach opublikowanych przez pracowników IPPT PAN.

Komentarz do prac zamieszczony w „Autoreferacie” jest w dużej części streszczeniem prac choć zawiera również pewne uogólnienia.

Artykuły H1 i H2 i H3 dotyczą opisu przemian fazowych, w których analizowana jest szybkość transformacji kontrolowana zarodkowaniem i rozrostem fazy krystalicznej. W analizie tej uwzględniano energię aktywacji ruchliwości makrocząsteczek w stanie stopionym, napięcie międzyfazowe a także entalpię tworzenia fazy krystalicznej. W nawiązaniu do publikacji pana profesora Ziabickiego z roku 2005, dotyczącej termodynamicznych i kinetycznych aspektów przemian wielofazowych kontrolowanych nukleacją, autorzy wymienionych powyżej prac (pani dr Misztal-Faraj i pan prof. Ziabicki) wskazują, że w opisach obejmujących trzy fazy: ciekłą i dwie odmiany krystaliczne należy stosować sumowanie szybkości przejść fazowych w miejsce analizy opartej na wielowymiarowych rozkładach statystycznych Poissona.

Omawiając wyniki badań autorka w publikacji H1 podaje między innymi, że przemiana formy beta w alfa w izotaktycznym polipropylenie w stosunkowo niskiej temperaturze (280K) poprzedzona jest tzw. 'czasem oczekiwania' ; czas ten wynosi blisko 10^8 sek. Powstaje pytanie, czy przemiana fazowa może zajść w tak niskiej temperaturze. Ten 'czas oczekiwania' tłumaczony jest koniecznością nagromadzenia zarodków fazy alfa. Czy takie założenie jest słuszne, bowiem z analizy układu geometrycznego łańcuchów iPP przejście takie może nastąpić po dostarczeniu odpowiedniej energii kinetycznej umożliwiającej niewielkie rozsunięcie łańcuchów i następnie na skutek niewielkiej rotacji i translacji wzdłuż osi łańcucha przekształcenie w aranżację alfa, jako bardziej stabilną energetycznie. Innymi słowy, według tej hipotezy, możliwe jest przejście typu quasi solid-solid bez gromadzenia zarodków fazy alfa.

W pracy H1 a także w H2 analizowano wpływ określonych własności wybranego polimeru na przebieg nukleacji i częstość transformacji fazowej. Przeprowadzone obliczenia numeryczne potwierdziły znane z literatury informacje, że w obecności zarodków predeterminowanych szybkość krystalizacji w niższych temperaturach jest niższa niż w przypadku nukleacji sporadycznej.

Problem wpływu zarodków predeterminowanych na szybkość procesu a przede wszystkim na finalny skład faz był głównym problemem rozpatrywanym w publikacji H3. W wyniku obliczeń autorzy stwierdzają, że obecność specyficznych zarodków, determinujących odrębną aranżację łańcuchów polimerowych powoduje, że mniej stabilna odmiana strukturalna powstaje w temperaturach innych niż w przypadku zarodkowania sporadycznego. Niestety, wyniki tych prac nie wyjaśniają dlaczego określony addytyw (zarodek) powoduje powstanie na przykład fazy beta izotaktycznego polipropylenu.

Należy jednak podkreślić, że w wyniku prezentowanych prac uzyskujemy ważne z punktu widzenia poznawczego informacje objaśniające skutki termodynamiczne i kinetyczne wynikające z obecności nukleantów. Istotnym jest również to, że rozważania termodynamiczno-kinetyczne objaśniają wyniki doświadczalne obserwowane w innych pracach.

Pracą, której Kandydatka jest jedyną autorką jest artykuł określony jako H4. W artykule tym autorka omawia kinetyczny model krystalizacji płytkowej. Podstawą do tych rozważań były prace Kellera, Hoffmana i Lauritzena i innych. Podobnie jak w pracach wymienionych autorów, autorka analizuje uproszczony model oparty na dwuwymiarowym zarodku pierwotnym o stałej grubości. Rozrost fazy krystalicznej zachodzi w kierunku prostopadłym do powierzchni fałdy. Według założeń autorki, powstawanie zarodków płytkowych ma swój początek w aranżacji łańcuchów w fazie ciekłej. Autorka zakłada, że pomimo stopienia, a więc w fazie amorficznej łańcuchy polimerowe zachowują pewne uporządkowanie tworząc prostopadłościanny o podstawie kwadratu oraz ustalonej wysokości. W wyniku obliczeń autorka ustaliła wzór na górną i dolną granicę grubości kryształów płytkowych. Granice te są zależne wprost proporcjonalnie od energii powierzchniowej fałdowania i odwrotnie proporcjonalnie do energii swobodnej Gibbsa w określonej temperaturze krystalizacji. Obliczenia potwierdziły, że w niższych temperaturach tworzone są płytki kryształów o większej grubości oraz, że ze wzrostem temperatury grubość ich maleje do dolnej granicy. W pracy H4 analizowano przejście monotropowe z fazy ciekłej do jednej odmiany krystalicznej. Autorka podaje, że przeprowadzone wyniki obliczeń oparte na równaniach tego uproszczonego modelu wykazały dobrą zgodność z wybranymi danymi doświadczalnymi.

Należy dodać, że w tym samym artykule autorka opisuje możliwość transformacji fazy amorficznej do kilku faz krystalicznych. Jest to uproszczony model, w którym podstawowym założeniem jest to, że fazy krystaliczne mają swój początek w zróżnicowanej strukturze molekularnej, jak też nadmolekularnej makrocząsteczek znajdującej się w stanie stopionym czyli w fazie amorficznej. Jako uzasadnienie sensu fizycznego takiego założenia autorka podaje lokalne uporządkowanie fragmentów łańcuchów polimerowych. Wydaje się to dyskusyjne, bo dlaczego fragmenty polimerów miałyby stymulować tworzenie różnych faz krystalicznych?

Lektura prac stanowiących rozprawę habilitacyjną pozwala na stwierdzenie, że czynią one dobrą podstawę do rozważań nad szczegółową analizą poszczególnych etapów mających miejsce podczas krystalizacji polimerów. Od ruchów molekularnych w fazie stopionej i związanej z tym energią aktywacji po analizę energii topnienia powstałych jednostek

strukturalnych oraz wpływu energii powierzchniowej zarówno powierzchni bocznych jak i powierzchni fałdowania krystalizujących elementów na przebieg i aranżację makrocząsteczek w różnych fazach. Wyniki tych prac pozwalają na dalsze, głębsze zrozumienie czynników mających wpływ na przebieg transformacji faz w polimerach. Zwłaszcza dotyczy to przemian z fazy stopionej do faz stałych charakteryzujących się zróżnicowanym ułożeniem łańcuchów polimerowych.

Z wymienionych przez Kandydatkę oryginalnych osiągnięć jako najważniejsze wymieniałbym opis kinetyki krystalizacji ujmujący efekt ograniczonego stopnia krystaliczności wynikający z więzów molekularnych (łańcuchów polimerowych) oraz opis transformacji polimorficznej jednej odmiany (beta) w drugą (alfa).

II. CHARAKTERYSTYKA I OCENA DOROBKU NAUKOWEGO

Pani dr Beata Misztal-Faraj ukończyła w roku 1991 studia na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej uzyskując tytuł magistra inżyniera fizyki technicznej.

W latach 1996-2001 była doktorantką na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, które ukończyła doktoratem obronionym w roku 2001. Temat jej pracy doktorskiej to: *Badanie zjawisk związanych z transportem jonów litu w elektrolitach polimerowych*. Promotorem pracy był prof. dr hab. Franciszek Krok.

Od roku 2002 do chwili obecnej jest zatrudniona w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie najpierw na stanowisku adiunkta i obecnie na stanowisku specjalisty.

Jej dorobek publikacyjny po uzyskaniu stopnia doktora, poza artykułami stanowiącymi rozprawę, to pięć publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Wszystkie publikacje są wieloautorские. Jedna publikacja w materiałach z konferencji krajowej.

Łączna ilość publikacji zatem wynosi dziesięć.

Cztery z artykułów dotyczyły analizy procesu krystalizacji metodą depolaryzacji światła i zostały opublikowane w *Polymer, Materials Science –Poland, Polymer Testing oraz European Polymer Journal*. W pracach tych przedstawiono podstawy teoretyczne jak i badania doświadczalne z wykorzystaniem metody depolaryzacji światła.

Kandydatka jest współautorką zgłoszenia patentowego pt. *Sposób i urządzenie do badania kinetyki przemian fazowych metodą pomiaru depolaryzacji światła*.

Pani dr Beata Misztal-Faraj brała udział realizacji dwu projektów krajowych (KBN i MNiSW) oraz międzynarodowych z Instytutem Podstawowych Problemów Mechaniki we

Lwowie: jako główny wykonawca, wykonawca lub koordynator ze strony polskiej, w przypadku projektu z Ukrainą. Pani dr Misztal-Faraj prezentowała wyniki swych prac na 7 konferencjach krajowych i zagranicznych.

Sumaryczny Impact Factor 30.978

Liczba cytowań –bez autocytowań wynosi 90, index Hirscha 5.

Doświadczenie dydaktyczne pani dr Misztal-Faraj dość skromne bowiem ograniczone do prowadzenia ćwiczeń rachunkowych i laboratoryjnych w ramach Studium Doktoranckiego. Jest to zrozumiałe, bowiem jako pracownik instytutu PAN ma ograniczone możliwości prowadzenia zajęć dydaktycznych.

III. WNIOSEK KOŃCOWY

Prace wchodzące w zakres rozprawy habilitacyjnej pani dr Beaty Misztal-Faraj stanowią **bardzo istotny wkład w rozwój inżynierii materiałowej**, zwłaszcza do działu fizykochemii polimerów.

Stwierdzam, że prace stanowiące rozprawę habilitacyjną pani dr Beaty Misztal-Faraj to kolejny ważny etap na drodze zmierzającej do znalezienia pełnych, uogólnionych zależności objaśniających proces krystalizacji polimerów. Mam tu na myśli wykazanie wpływu zróżnicowania zarodkowania i parametru czasu oraz temperatury na kinetykę przemian fazowych w tym zwłaszcza polimorficznych.

Wątpliwości budzi jedynie brak wyraźnego wskazania tematyki wykreowanej przez Kandydatkę, a oświadczenia współautora nie rozwiewają tych zastrzeżeń. Dlatego proponuję, aby pani dr Misztal-Faraj uczestniczyła w posiedzeniu komisji celem wyjaśnienia wątpliwości.



/-/ J. Garbarczyk