

Autoreferat

Opis dorobku i osiągnięć naukowych

Beata Misztal - Faraj

Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk

Warszawa 2013

1. Imię i nazwisko.

Beata Misztal-Faraj

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

1991 rok – uzyskanie tytułu zawodowego magistra inżyniera podstawowych problemów techniki na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej.

Tytuł pracy magisterskiej - „*Otrzymywanie i badanie właściwości elektrycznych szklanych przewodników układu $Na_2O - B_2O_3 - V_2O_5$* ”.

Promotor pracy – prof. dr hab. Waław Jakubowski.

2001 rok – uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej.

Tytuł rozprawy doktorskiej „*Badanie zjawisk związanych z transportem jonów litu w elektrolitach polimerowych*”.

Rozprawa doktorska wyróżniona przez Radę Wydziału Fizyki.

Promotor pracy - prof. dr hab. Franciszek Krok.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 1996-2001 doktorantka na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej;

- 2002-2011 adiunkt w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie;

- od października 2011 specjalista w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

4. Osiągnięcie wynikające 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.):

Misztal-Faraj

a) tytuł osiągnięcia naukowego

„Modelowanie kinetyki krystalizacji polimorficznej i płytkowej w polimerach”

b) Wykaz prac stanowiących jednotematyczny cykl publikacji wniosku habilitacyjnego

Cykl stanowią 4 publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie Journal of Citation Reports (JCR).

- H1. Ziabicki A., Misztal-Faraj B., “Modeling of phase transitions in three-phase polymorphic systems: Part I. Basic equations and example simulation”. JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, Vol. 26, No 13, 1585-1595, 2011. IF=1.434
- H2. Misztal-Faraj B., Ziabicki A. “Modeling of phase transitions in three-phase polymorphic systems: Part II. Effects of material characteristics on transition rates”. JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, Vol. 26, No 13, 1596-1604, 2011. IF=1.434
- H3. Misztal-Faraj B., Ziabicki A., “Effects of predetermined nuclei and limited transformation on polymorphic crystallization in a model polymer.” JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Vol. 125, 4243-4251, 2012. IF=1.289
- H4. Misztal-Faraj B., ”A simple model of plate-like crystallization with constant plate thickness”, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, Vol. 28, No. 9, 1224-1238, 2013. IF=1.434

* oświadczenie współautora publikacji, określające indywidualny wkład w jej powstanie znajduje się w Załączniku 8.

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

Wprowadzenie

Krystalizacja odgrywa ważną rolę w procesach formowania materiałów polimerowych. Większość polimerów obok fazy krystalicznej zawiera fazę amorficzną. Stopień krystaliczności polimeru definiuje się jako ułamek objętościowy fazy krystalicznej. Ważną rolę w procesach krystalizacji odgrywa kinetyka, a proporcje między fazami można kształtować poprzez dobór odpowiednich warunków procesu.

W niektórych polimerach (np. izotaktyczny polipropylen) w zależności od warunków krystalizacji powstają różne fazy krystaliczne (polimorficzne). Struktury polimorficzne charakteryzują się różną budową i ich występowanie może wpływać na właściwości mechaniczne, elektryczne i biologiczne materiałów. Ma to ważne znaczenie dla praktycznego zastosowania. Skład fazowy materiału odgrywa tu ważną rolę. Zrozumienie kinetyki formowania się struktury fazowej pozwala na dostosowanie warunków krystalizacji do uzyskania materiału o zaplanowanych właściwościach. Cechą wielu polimerów jest również to, że w trakcie krystalizacji powstają kryształy płytkowe (lamelarne). Dobór odpowiednich warunków krystalizacji pozwala na uzyskanie płytek o pożądanym wymiarach.

W literaturze brakuje modeli kinetycznych, które opisywałyby kinetykę kształtowania się struktury fazowej w wyniku krystalizacji polimorficznej i/lub płytkowej.

Głównym celem cyklu jednotematycznego, na który składają się cztery publikacje [H1-H4] pod wspólnym tytułem „Modelowanie kinetyki krystalizacji polimorficznej i płytkowej w polimerach” było opracowanie i analiza dwóch modeli kinetycznych: trójwymiarowego modelu polimorficznych przejść fazowych oraz dwuwymiarowego modelu krystalizacji płytkowej polimerów. Dla obu tych modeli analizowano kinetykę krystalizacji w warunkach izotermicznych.

Artykuł [H1] zawiera opis zmodyfikowanego wielofazowego modelu kinetycznego prof. A. Ziabickiego. Analizowano układ trójfazowy składający się z fazy amorficznej i dwóch stałych faz polimorficznych.

Wpływ charakterystyk materiałowych na końcowy skład fazowy materiału został przedstawiony w pracy [H2]. W publikacji [H3] omówiona została rola zarodków predeterminowanych i ograniczonego stopnia krystaliczności. W czwartej pracy cyklu [H4] zaproponowałam prosty kinetyczny model krystalizacji płytkowej uwzględniający szybkość

pierwotnego zarodkowania i szybkość wzrostu płytek oraz przeprowadziłam i przedyskutowałam obliczenia numeryczne.

Rozwój składu fazowego w układzie trójfazowym

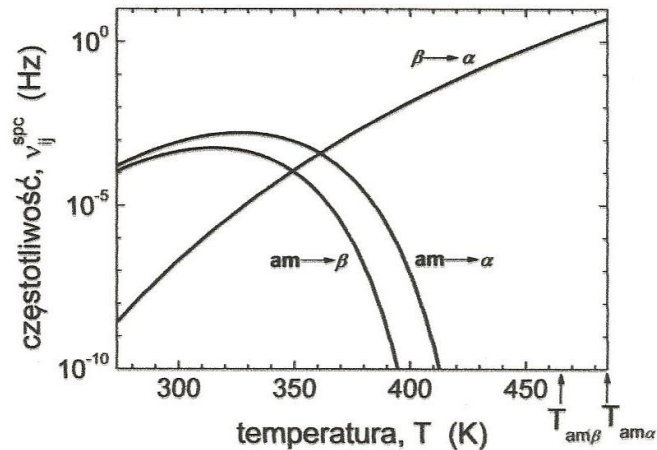
Ważną rolę odgrywają materiały, w których istnieje kilka faz o różnej budowie i różnych właściwościach fizycznych. Mogą one pojawiać się i istnieć przez długi czas z dala od równowagi termodynamicznej, (np. w warunkach głębokiego przechłodzenia). Istotną rolę odgrywają tu czynniki kinetyczne i termodynamiczne. Zrozumienie mechanizmu rządzącego powstawaniem i zanikaniem różnych faz ma ogromne znaczenie zarówno poznawcze jak i praktyczne.

Podstawą przedstawionego w pracy [H1] modelu polimorficznego są ogólne rozważania Ziabickiego dotyczące przejść wielofazowych kontrolowanych zarodkowaniem [1]. Przeprowadzone obliczenia numeryczne wykazały, że model ten prowadzi do poprawnych fizycznie wyników dotyczących składu fazowego i szybkości krystalizacji jedynie w szczególnych warunkach. Poprawne wyrażenia dotyczące składu fazowego należało oprzeć na sumowaniu szybkości elementarnych przejść fazowych, a nie modyfikacji wielowymiarowych rozkładów statystycznych Poissona. Fakt ten został uwzględniony w pracy [H1], zawierającej podstawy kinetyki przejść fazowych w trójfazowych układach polimorficznych. Omówiono termodynamicznie dozwolone przejścia fazowe w układach enantiotropowych i monotropowych zawierających jedną fazę amorficzną i dwie polimorficzne fazy stałe. Rozważania kinetyczne przejść elementarnych były oparte o probabilistyczny model Kołmogorowa, Johnsona i Mehla, Avramiego oraz Evansa [2-5].

W pracy wyprowadzone zostały wzory na szybkość zarodkowania, szybkość wzrostu kryształów i zależny od czasu skład fazowy układu wyrażone za pomocą charakterystyk materiałowych.

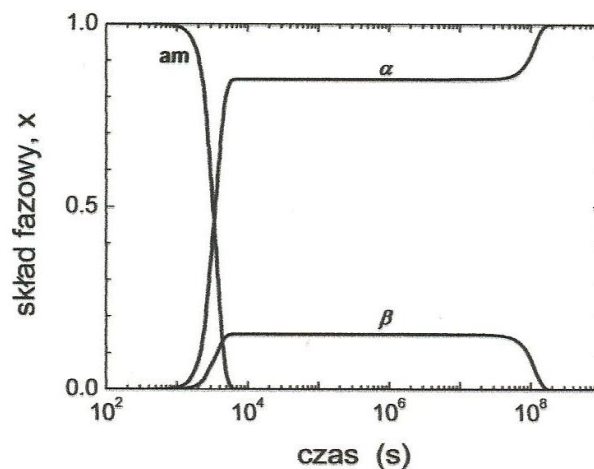
Obliczenia numeryczne przeprowadzono na przykładzie izotaktycznego polipropylenu. Polimer ten stanowi układ monotropowy zawierający fazę amorficzną oraz dwie fazy krystaliczne: niskotemperaturową odmianę stabilną, α -iPP i wysokotemperaturową odmianę metastabilną β -iPP. Analizowano procesy przemian w warunkach izotermicznych oparte na homogenicznym zarodkowaniu sporadycznym. Do porównania różnych przejść zastosowano zależność częstotliwości procesów przemiany w funkcji temperatury. Częstotliwość taką można traktować jako miarę szybkości przemiany. Współzawodnictwo pomiędzy efektami kinetycznymi i termodynamicznymi prowadzi do występowania maksimum częstotliwości przejść *faza amorficzna* \rightarrow *ciało stałe* w funkcji temperatury

i gwałtownego spadku częstotliwości w pobliżu temperatury topnienia odpowiedniej fazy krystalicznej (patrz rys.1).



Rys. 1. Częstotliwość przejść fazowych w funkcji temperatury

W przypadku przejścia polimorficznego $\beta \rightarrow \alpha$ obserwuje się monotoniczny wzrost częstotliwości w szerokim zakresie temperatur krystalizacji. Konsekwencje powyższych zależności przedstawiono na wykresach prezentujących czasowy rozwój składu fazowego w różnych temperaturach (rys. 2, rys. 3). Obliczenia numeryczne pozwoliły określić zakres temperatur, w którym bezpośrednia przemiana fazy amorficznej w metastabilną fazę stałą β i stabilną fazę stałą α jest o wiele szybsza niż przejście polimorficzne $\beta \rightarrow \alpha$. W konsekwencji tego tworzy się mieszanina faz, której skład nie zmienia się przez dłuższy okres czasu (rys. 2).

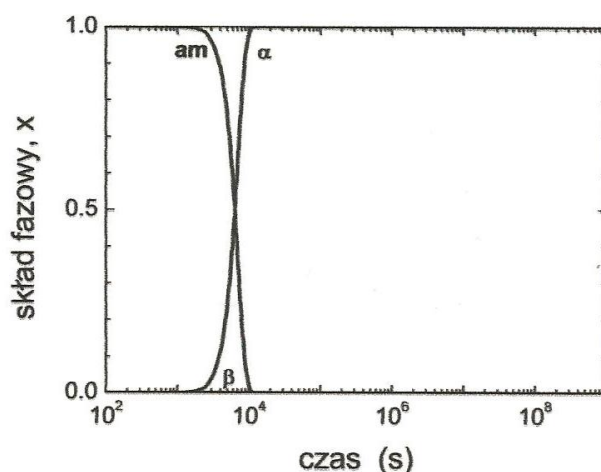


Rys. 2. Zmiany składu fazowego w temperaturze 280 K. Widoczny „czas oczekiwania”

„Czas oczekiwania” jest potrzebny do nagromadzenia zarodków fazy α w fazie β .

Dopiero po tym czasie faza metastabilna przekształca się w docelową fazę stabilną α .

„Czas oczekiwania” skraca się ze wzrostem temperatury. W określonej temperaturze okres oczekiwania zanika i w trakcie krystalizacji nie obserwuje się pośredniej fazy β (patrz rys. 3).



Rys. 3. Zmiany składu fazowego w temperaturze 370 K. Brak „czasu oczekiwania”

Dotyczy to zakresu temperatur, w którym tworzenie docelowej stabilnej fazy stałej α jest kontrolowane przez bezpośrednią krystalizację ze stopu z niewielkim udziałem dwuetapowego procesu: *faza amorficzna* \rightarrow *faza stała β* \rightarrow *faza stała α* . Małe częstotliwości bezpośredniej krystalizacji z fazy amorficznej w porównaniu z częstotliwościami przejścia polimorficznego powodują, że często nie obserwuje się fazy pośredniej β .

Praca [H1] powstała w wyniku współpracy z prof. A. Ziabickim, który rozważał przejścia fazowe w układach wielofazowych. Mój aktywny udział w dyskusji nad modelem i przeprowadzone obliczenia numeryczne przyczyniły się do powstania ostatecznego kształtu modelu opisującego przemiany w układach trójfazowych. W pracy [H1] przeanalizowałam kinetykę izotermicznych przemian polipropylenu w różnych temperaturach.

Wpływ charakterystyk materiałowych na szybkość przejść fazowych

Rozwój składu fazowego jest kontrolowany przez warunki zewnętrzne i charakterystyki materiałowe. Wpływ temperatury na izotermiczne przejścia fazowe został przedyskutowany w pracy [H1]. Wpływ charakterystyk materiałowych na częstotliwość

przejść fazowych w typowym układzie trójfazowym omawianym w pierwszej pracy cyklu został przeanalizowany w kolejnej publikacji [H2]. Materiałowe charakterystyki zaczerpnięte z prac [H1, 6] definiują „układ odniesienia”, który porównywałam z układami o zmodyfikowanych właściwościach.

Szybkość przejścia fazowego kontrolowanego zarodkowaniem i wzrostem kryształów zawiera energię aktywacji ruchów molekularnych w fazie źródłowej „i”, E_D^i , napięcie międzyfazowe, σ_{ij} i gęstość entalpii (ciepło) przemiany, Δh_{ij} , występującą w gęstości energii swobodnej Gibbsa procesu $i \rightarrow j$, Δg_{ij} . W przypadku zarodkowania heterogenicznego, istotna jest również koncentrację zarodków predeterminowanych, N_0 . Miarą szybkości jest częstotliwość przejścia, v_{ij} .

W warunkach zarodkowania sporadycznego

$$v_{ij}^{spc}(T) \propto \sigma_{ij}^{1/8} |\Delta g_{ij}|^{3/8} T^{1/2} \exp\left(\frac{-E_D^i}{kT}\right) \exp\left(\frac{-8\sigma_{ij}^3}{kT\Delta g_{ij}^2}\right) \exp\left(\frac{-3\sigma_{ij}^2 v_0^{1/3}}{kT|\Delta g_{ij}|}\right)$$

a dla zarodkowania predeterminowanego

$$v_{ij}^{pre}(T) \propto N_0^{1/3} |\Delta g_{ij}|^{1/2} T^{1/2} \exp\left(\frac{-E_D^i}{kT}\right) \exp\left(\frac{-4\sigma_{ij}^2 v_0^{1/3}}{kT|\Delta g_{ij}|}\right)$$

W analizowanym modelu energia aktywacji jest stała i charakteryzuje ruchliwość jednostek kinetycznych w fazie macierzystej. Wzrost energii E_D^i podwyższa kinetyczną barierę przejścia i spowolnienia zarówno bezpośrednią krystalizację z fazy amorficznej jak i przemianę polimorficzną. Podobny wpływ wywiera wzrost napięcia powierzchniowego między fazą źródłową i fazą docelową.

Ważną rolę w kinetyce krystalizacji odgrywają zarodki predeterminowane. Mogą to być niekompletnie stopione kryształy lub obce cząstki np. katalizatory, barwniki obecne w materiale od początku procesu. W zależności od chemicznej budowy materiału i jego historii termicznej koncentracja zarodków predeterminowanych może zmieniać się w szerokich granicach. Niektóre zarodki są efektywne przy tworzeniu różnych faz, podczas gdy inne zachowują się w sposób selektywny stymulując tworzenie się określonej fazy polimorficznej.

Obliczenia numeryczne pokazały, że w zakresie niskich temperatur szybkość bezpośredniej krystalizacji fazy amorficznej kontrolowanej przez zarodkowanie

predeterminowane jest niższa niż w przypadku zarodkowania sporadycznego. W wyższych temperaturach na kinetykę bezpośrednich przejść wpływa zarówno zarodkowanie sporadyczne jak i predeterminowane. W pobliżu temperatury topnienia fazy krystalicznej efektywny jest tylko mechanizm zarodkowania predeterminowanego.

Ważnym wynikiem uzyskanym w tej pracy jest pokazanie, że w przypadku przejścia polimorficznego w całym dostępnym zakresie temperatur dominuje zarodkowanie sporadyczne.

Praca [H2] dotycząca wpływu charakterystyk materiałowych na kinetykę przejść fazowych powstała w wyniku współpracy z prof. A. Ziabickim. Moim udziałem w powstaniu tej publikacji były obliczenia numeryczne i ich analiza.

Wpływ zarodków predeterminowanych i fazy amorficznej z wiązaniami na polimorficzną krystalizację

Publikacja [H3] jest kontynuacją badań kinetyki polimorficznej krystalizacji rozpoczętych pracami [H1] i [H2]. W pierwszej części pracy [H3] analizowano wpływ predeterminowanych zarodków uniwersalnych (stymulujących różne przejścia) i/lub selektywnych na powstający skład fazowy. Porównano zmiany składu fazowego w czasie w warunkach zarodkowania sporadycznego i mieszanego (zarodkowanie predeterminowane i sporadyczne). Wprowadzenie do fazy amorficznej zarodków predeterminowanych przyspiesza szybkość krystalizacji. Wprowadzenie zarodków selektywnych dla tworzenia fazy metastabilnej β może powodować pojawienie się tej fazy w temperaturach, w których nie obserwuje się jej przy zarodkowaniu sporadycznym. W układzie monotropowym nie można utworzyć czystej fazy metastabilnej β . Zmienne udziały faz polimorficznych α i β można uzyskać przez dobór temperaturowych warunków przemiany i/lub dodatek selektywnych zarodków predeterminowanych.

W pracy [H3] przeanalizowano również wpływ ograniczonego zakresu stopnia krystaliczności polimerów. Więzy molekularne występujące w układach polimerowych o giętkich łańcuchach wpływają na termodynamikę i kinetykę przejść fazowych. Umownie przyjęliśmy, że faza amorficzna składa się z dwóch frakcji: frakcji swobodnej, zdolnej do krystalizacji i frakcji związanej, która nie bierze udziału w procesach przemian fazowych. Charakterystyczna dla polimeru zawartość niezwiązanej fazy amorficznej ogranicza osiągalny stopień krystaliczności.

Wyprowadzono wzory na kinetykę zmian składu fazowego przy uwzględnieniu ograniczonego stopnia krystaliczności $x_{\max} < 1$. Więzy molekularne, ograniczony stopień krystaliczności, x_{\max} , nie wpływają na szybkość przejść fazowych, ale zmniejszają udziały poszczególnych faz krystalicznych.

Mój wkład w powstanie pracy [H3] polegał na udziale w modyfikacji modelu polimorficznego, przeprowadzeniu obliczeń numerycznych i sformułowaniu wniosków.

Model analizowany w pracach [H1] – [H3] oparty był na trójwymiarowym zarodkowaniu i trójwymiarowym wzroście kryształów. Przewidywania dotyczące ograniczonego stopnia krystaliczności, okazały się zgodne z danymi doświadczalnymi [D4].

Prosty model krystalizacji płytkowej

Krystalizacja polimerów przebiega często z wytworzeniem kryształów płytkowych (lamelarnych). Pomysł krystalizacji płytkowej był inspirowany klasycznymi pracami Kellera, Hoffmana i Lauritzena [7-10], którzy wprowadzili pojęcie sfałdowanych łańcuchów polimerowych (folded chains). Można też oczekiwać, że w postaci płytek krystalizują ciecze niskomolekularne zbudowane ze sztywnych, asymetrycznych cząstek.

W pracy [H4] przedstawiłam kinetyczny model krystalizacji płytkowej oparty na dwuwymiarowym zarodkowaniu pierwotnym i wzroście płytkowych zarodków w kierunkach prostopadłych do łańcuchów polimeru. Naturalną konsekwencją jest założenie, że w procesach tworzenia się i wzrostu grubość każdej płytki pozostaje stała i nie występują przejścia pomiędzy fazami płytkowymi o różnych grubościach. Założono, że faza amorficzna jako prekursor płytek zawiera asymetryczne elementy kinetyczne - prostopadłościanny o podstawie kwadratu i wysokości równej grubości płytkowych kryształów docelowych. Dwuwymiarowy wzrost i brak zmian grubości płytek na wszystkich etapach ich rozwoju wynika z wysokich barier kinetycznych, których pokonania wymaga modyfikacja sfałdowanej struktury.

Niezależnie od założenia stałej grubości w procesach zarodkowania i wzrostu model dopuszcza rozkład grubości płytek w fazie źródłowej i fazie docelowej. Zakłada się, że w fazie amorficznej (źródłowej) występują elementy kinetyczne o różnych wysokościach. Założenie takie jest zgodne z teorią sfałdowanych łańcuchów. Frakcja płytek krystalicznych o danej grubości, l , powstaje z amorficznego prekursora o tej samej grubości.

W pracy [H4] omówiłam termodynamikę przejścia *faza amorficzna* → *ciało stałe trójwymiarowe*, które prowadziło do układu kilku faz płytkowych. Założono, że fazy

plytkowe wykazują różne entalpie, tym wyższe im płytki są cieńsze oraz założono stałą entropię fazy plytkowej, taką jak dla fazy odniesienia. Obniżenie entalpii fazy plytkowej wynika z pojawienia się efektów napięcia międzyfazowego, σ .

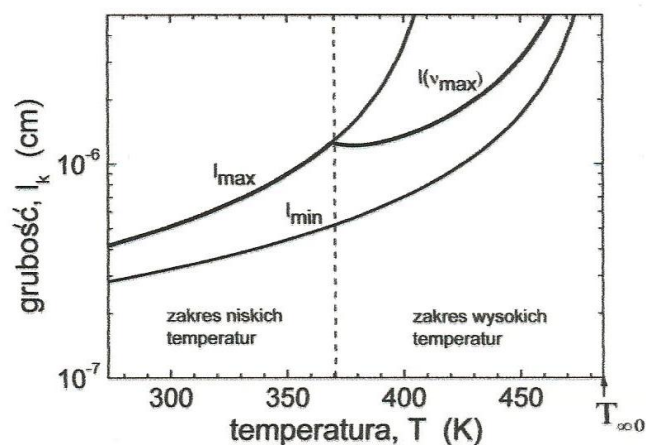
Pokazano zakres stosowalności krystalizacji plytkowej. Dolne ograniczenie grubości, $l_{\min}(T)$, będące funkcją temperatury odpowiada zerowej energii swobodnej Gibbsa dla przejścia *faza amorficzna* \rightarrow *ciało stałe*.

Górne ograniczenie grubości plytek, $l_{\max}(T)$, odpowiada warunkowi, kiedy objętość krytyczna klastra wyznaczona z teorii zarodkowania jest mniejsza niż objętość dwóch jednostek kinetycznych. W takich warunkach mechanizm nukleacyjny traci sens.

$$l_{\min}(T) = \frac{-2\sigma_e}{\Delta g_{0\infty}(T)}$$

$$l_{\max}(T) = \frac{-2\sigma_e a_0}{\sqrt{2} \sigma_s + a_0 \Delta g_{0\infty}(T)}$$

Analiza modelu oraz obliczenia numeryczne prowadzone na danych dla fazy α -iPP pozwoliły określić grubości kryształów plytkowych, $l(v_{\max})$, które powstają najszybciej z fazy amorficznej (rys. 4).



Rys. 4. Temperaturowa zależność grubości plytek l_{\max} , l_{\min} , $l(v_{\max})$

W zakresie niższych temperatur najszybciej powstają kryształy płytkowe o maksymalnej grubości dopuszczalnej przez teorię zarodkowania, $l_{\max}(T)$. W wyższym zakresie temperatur są to płytki o grubościach mniejszych niż $l_{\max}(T)$, a odpowiadająca im grubość ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku termodynamicznego ograniczenia odpowiadającego minimalnej grubości $l_{\min}(T)$ (patrz rys. 4). Dla stałej grubości płytki szybkość przejścia fazowego maleje ze wzrostem temperatury, a jej silna redukcja zachodzi znacznie poniżej temperatury topnienia.

W pracy przedstawiłam i omówiłam rozwój składu fazowego powstającego w wyniku działania mechanizmu zarodkowania sporadycznego dla układu dwufazowego (faza amorficzna – jedna faza płytkowa w stanie stałym) i czterofazowego (faza amorficzna – trzy fazy płytkowe w stanie stałym). Skład fazowy silnie zależy od temperatury i grubości powstających kryształów płytkowych. W trakcie izotermicznej krystalizacji w niższych temperaturach szybciej powstają grubsze kryształy. W wyższych temperaturach grubość płytki charakteryzująca się maksymalną częstotliwością (szybkością) tworzenia, dzieli zakres grubości na dwie części. Poniżej grubości charakterystycznej, $l(v_{\max})$, szybciej powstają płytki grubsze, a powyżej $l(v_{\max})$ płytki cieńsze. Czas krystalizacji zwiększa się ze wzrostem temperatury. Przyspieszenia procesu można spodziewać się po dodaniu zarodków predeterminowanych [H3]. Obliczeń numerycznych dla modelu płytkowego porównane z danymi doświadczalnymi dały dobrą zgodność.

Oryginalne elementy jednotematycznego cyklu publikacji

1. Publikacje cyklu jednotematycznego [H1-H4] stanowią wkład do poznania kinetyki polimorficznej i płytkowej krystalizacji polimerów.
2. Przedstawione modele dają możliwość przewidzenia rozwoju struktury fazowej polimerów w różnych warunkach [H1-H4].
3. Do opisu kinetyki krystalizacji wprowadzono efekt ograniczonego stopnia krystaliczności wynikający z więzów molekularnych [H3] w układach polimerowych.
4. Pokazano jak za pomocą zmiany koncentracji zarodków predeterminowanych i temperatury można regulować proporcje pomiędzy fazami polimorficznymi [H3].
5. Pokazano jak za pomocą modyfikacji charakterystyk materiałowych można wpływać na kinetykę krystalizacji polimorficznej [H2].
6. Pokazano, że przejście polimorficzne jest zdominowane przez zarodkowanie sporadyczne [H2].
7. Pokazano, że zakres grubości płytek powstających w procesie krystalizacji płytkowej kontrolowanej zarodkowaniem jest ograniczony, a ograniczenie to zależy od temperatury krystalizacji [H4].

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

5.1. Okres po uzyskaniu stopnia doktora

a) Wykaz publikacji stanowiących dorobek publikacyjny

Publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie Journal of Citation Reports (JCR).

- D1. Ziabicki A., Misztal-Faraj B., "Applicability of light depolarization technique to crystallization studies", POLYMER, 46, 2395-2403, 2005. IF=3.438
- D2. Ziabicki A., Misztal-Faraj B., "Interpretation of light depolarization data in terms of polymer crystallinity", MATERIALS SCIENCE-POLAND, Vol. 24, No. 2/2, 493-505, 2006. IF=0.366
- D3. Misztal-Faraj B., Sajkiewicz P., Savytsky H., Bonchuk O., Gradys A., Ziabicki A., "Following phase transitions by depolarized light intensity. The experimental setup", POLYMER TESTING, 28, 36-41, 2009. IF=1.608
- D4. Sajkiewicz P., Gradys A., Ziabicki A., Misztal-Faraj B., "On the metastability of β phase in isotactic polypropylene: experiments and numerical simulation", e-POLYMERS, 124, 1 – 20, 2010. IF=0.515
- D5. Sajkiewicz P., Gradys A., Misztal-Faraj B., "Quantitative analysis of crystallization kinetics by light depolarization technique. Possibilities and limitations", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 46, 2051-2062, 2010. IF=2.739

Publikacja w materiałach konferencyjnych

- D6. Misztal-Faraj B., „Zastosowanie metody depolaryzacji światła do badania krystalizujących polimerów” Materiały XVII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów” Kudowa Zdrój, 12-15 września 2005. str. 666-670,

* oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie znajdują się w Załączniku 8.

b) Omówienie dorobku publikacyjnego po uzyskaniu stopnia doktora

Prace [D1-D3, D5,D6] dotyczą zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych badań krystalizacji polimerów metodą depolaryzacji światła. W przypadku bardzo szybkiej krystalizacji metoda może mieć praktyczne zastosowanie, gdyż jest czuła na szybkie zmiany natężenia światła zdepolaryzowanego. Ze względu na brak w literaturze klarownej interpretacji danych doświadczalnych uzyskanych metodą depolaryzacyjną, głównym celem pracy [D1] było wyprowadzenie wzorów na stopień krystaliczności dla układu polikrystalicznego o przypadkowej orientacji dwójłomnych kryształów i ich szczegółowa analiza. Teoretycznymi podstawami zajmował się prof. A. Ziabicki, ja zajęłam się analizą numeryczną zagadnienia i wraz ze współautorem dyskusją wyników. W pracy pokazano, że natężenie światła zdepolaryzowanego przez układ dwójłomnych kryształów nie może być traktowane jako miara stopnia krystaliczności. Natężenie światła zdepolaryzowanego jest nieliniową funkcją iloczynu stopnia krystaliczności i funkcji średniej grubości kryształu. Przedyskutowano zakres warunków pozwalających na stosowanie liniowego przybliżenia. W pracy [D6] przedstawiłam wstępne wyniki przeprowadzonego przeze mnie doświadczenia. Analizowałam w niej za pomocą powyższego modelu rejestrowane natężenie światła w warunkach izotermicznej krystalizacji w układzie z jednym detektorem. Moje badania doświadczalne wpłynęły na późniejszą modyfikację układu pomiarowego i jego automatyzację [D3].

Kontynuacją prac nad badaniem kinetyki krystalizacji metodą depolaryzacji światła jest kolejna wspólna praca z prof. A. Ziabickim [D2]. Przedstawiono w niej ogólne wzory uwzględniające dodatkowo średni stopień orientacji próbki. Pokazano sposób rozprzężenia potrzebnych strukturalnych charakterystyk. Pomiar przy dwóch różnych orientacjach próbki w stosunku do osi polaryzatora oraz zastosowanie dwóch różnych długości fal pozwala uzyskać informację o średniej grubości kryształów i stopniu krystaliczności. Mój wkład do publikacji [D2] dotyczy badań doświadczalnych krystalizacji polietylenu metodą depolaryzacji światła oraz udziału w dyskusji wyników.

Prace teoretyczne [D1] i [11] zostały wykorzystane przy projektowaniu i konstrukcji układu pomiarowego.

Publikacja [D3] była wynikiem współpracy pomiędzy Instytutem Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, a Instytutem Stosowanych Problemów Mechaniki i Matematyki Narodowej Akademii Nauk Ukrainy we Lwowie. Prace były również częściowo finansowane z projektu badawczego MNiSW N507 019 31/0563.

Zbudowano układ pomiarowy do badania przejść fazowych metodą depolaryzacji światła pozwalający na bezpośrednią rejestrację stopnia depolaryzacji światła i programowanie warunków temperaturowo-czasowych. Bezpośrednia rejestracja stopnia depolaryzacji zamiast oddzielnej rejestracji składowej prostopadłej i równoległej natężenia światła, co jest praktykowane w zwykłym urządzeniu, pozwala wyeliminować niektóre błędy pomiarowe. W pracy przedstawiono wyniki uzyskane przy zastosowaniu powyższej aparatury dla krystalizacji i topnienia izotaktycznego polipropylenu.

W pracy [D3] A. Ziabicki dostosował teoretyczne aspekty metody depolaryzacji światła do doświadczalnego badania przejść fazowych. Wraz z P. Sajkiewiczem uczestniczyłam w pracach koncepcyjnych i przy testowaniu układu pomiarowego. Brałam udział w wykonywaniu doświadczeń. Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej użytą do porównania w niniejszej pracy wykonał A. Gradys. Projekt i konstrukcja urządzenia wykonane zostały przez H. Savvitskyego i O. Bonchyka. Wszyscy współautorzy brali czynny udział w interpretacji i dyskusji otrzymanych wyników.

c) Liczba cytowań i Index Hirscha według bazy Web of Science (dane z 03.06.2013r.)

- liczba cytowań 104
- liczba cytowań bez autocytowań 90
- Index Hirscha 5

**d) Impact Factor publikacji naukowych według bazy Journal of Citation Reports (JCR)
(stan na rok 2013)**

- sumaryczny Impact Factor IF = 30.978
- średni Impact Factor IF = 2.213

e) Udział w projektach badawczych

Granty badawcze

1. „Kinetyka i mechanizm polimorficznych przejść fazowych w substancjach małowcząsteczkowych i polimerach”, Grant KBN 4T09A 008 24, lata 2003-2006, wykonawca.
2. „Opracowanie szybkiej metody badania krystalizacji polimerów”, Grant Badawczy MNiSW N507 019 231/0563, lata 2006 -2011, główny wykonawca.

f) Współpraca z zagranicą

2005r. – Dwutygodniowy pobyt we Włoszech w ramach CoE ABIOMED - badania krystalizacji biodegradowalnych polimerów.

- a) *Institute of Chemistry and Technology of Polymers (CNR), Pozzuoli (NA)*,
- b) *Uniwersytet w Salerno (Fisciano)*.

2006-2008 Współpraca z Instytutem Podstawowych Problemów Mechaniki NANU we Lwowie - współpraca w ramach porozumienia pomiędzy PAN i Narodową Akademią Nauk Ukrainy. Projekt badawczy: „*Opracowanie nowej metody badania struktury polimerów metodą depolaryzacji światła*” na lata 2006-2008. Koordynator ze strony polskiej.

2009-2011 Współpraca z Instytutem Podstawowych Problemów Mechaniki NANU we Lwowie - współpraca w ramach porozumienia pomiędzy PAN i NANU. Projekt badawczy: „*Opracowanie układu do badania struktury polimerów zorientowanych metodą depolaryzacji światła*” na lata 2009-2011. Wykonawca.

2012-2014 Współpraca z Instytutem Podstawowych Problemów Mechaniki NANU we Lwowie - współpraca w ramach porozumienia pomiędzy PAN i NANU. Projekt badawczy: „*Rozbudowa układu do badania struktury polimerów zorientowanych metodą depolaryzacji światła*” na lata 2012-2014. Wykonawca.

g) Zgłoszenie patentowe

Sajkiewicz Paweł, Misztal-Faraj Beata, Savytskyy Hrygoriy, Bonchuk Oleksandr, Ziabicki Andrzej, Gradys Arkadiusz, *Sposób i urządzenie do badania kinetyki przemian fazowych metodą pomiaru depolaryzacji światła* – wniosek patentowy złożony w 2010r. - nr P.390382

h) Prezentacje na konferencjach

1. 3-rd Conference on Modelling in Polymer Chemistry and Physics, Rzeszów, 15-17.07. 2004. Ziabicki A., Misztal-Faraj B., “Theoretical analysis of light depolarization technique (LDT) as a tool for studying polymer structure”.
2. XVII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów” Kudowa Zdrój, 12-15 września 2005r. .
3. International Seminar on Nanomaterials – Simulations and Experiments, Łódź, 15-16 kwietnia 2005r.; Ziabicki A., Misztal-Faraj B., “Interpretation of Light Depolarization Data in Terms of Polymer Crystallinity”.
4. Rolduc Polymer Meeting 2006, October 22-25 2006, Kerkrade (Holandia).
5. International Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal Polymer, 7-9 June 2009, Congress Centrum Mainz, Germany.
P. Sajkiewicz, B. Misztal-Faraj, A. Ziabicki, A. Gradys “Quantitative analysis of phase transitions by depolarized light intensity”. *Frontiers in polymer science*.
6. 4th International Conference on Polymer Behavior, International Union of Pure and Applied Chemistry, Łódź, Poland, 20-23.09.2010.
7. Word Forum on Advanced Polymeric Materials Synthesis, Properties, Characterisation, POLYCHAR 18, 7-10 April 2010, Siegen, Germany.

5.2. Okres przed uzyskaniem stopnia doktora

a) Osiągnięcia naukowo badawcze i dydaktyczne

W 1986r. ukończyłam VI L.O. im. Tadeusza Rejtana w Warszawie i rozpoczęłam studia na wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej wybierając specjalność fizyka techniczna. Moje początkowe badania naukowe dotyczyły przewodników szybkich jonów zwanych również przewodnikami superjonowym, a także elektrolitami stałymi.

Duże zainteresowanie tymi materiałami wynikało z możliwości praktycznego ich zastosowania w ogniwach elektrochemicznych nowych typów. Prowadzono również badania nad szklistymi przewodnikami mieszanymi tj. wykazującymi przewodnictwo zarówno jonowe jak i elektronowe w celu zastosowania ich jako elektrod. Prace magisterską wykonywałam w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Politechniki Warszawskiej zajmując się otrzymywaniem i badaniem właściwości elektrycznych szklistych przewodników układu $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Badania elektryczne wykonywałam stosując metodę spektroskopii impedancyjnej.

W 1990 r. odbyłam 4-miesięczną praktykę zawodową w Philips Lightning w Eindhoven w Holandii. Studia ukończyłam w 1991 r. z wynikiem bardzo dobrym uzyskując tytuł magistra inżyniera podstawowych problemów techniki.

W latach 1996-2001 byłam uczestnikiem dziennych studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej (od 1999 r. Wydział Fizyki) Politechniki Warszawskiej.

Prowadziłam badania nowych polielektrolitów żelowych oraz elektrolitów polimerowych na bazie PEO w celu poznania zjawisk związanych z transportem jonów litu w tych materiałach. Pomiary właściwości elektrycznych wykonywałam za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Badania umożliwiły określenie liczb przenoszenia jonów litu w badanych materiałach oraz scharakteryzować warstwy pasywacyjne powstające na złączu z elektrodą litową. Badania wykazały, że w wyniku oddziaływania metalicznego litu z elektrolitami żelowymi, tworzą się niestabilne warstwy pasywacyjne, a procesowi pasywacji towarzyszy tworzenie ruchliwych anionów. Uzyskane temperaturowe zależności przewodności i częstotliwości relaksacji dielektrycznej sugerowały, że transport kationów w tych materiałach jest wspomagany przez relaksacyjne ruchy segmentowe matrycy polimerowej. W przypadku elektrolitów na bazie PEO wyniki badań potwierdziły występowanie dyspersji przewodności, wynikającej z niejednorodności materiału.

W okresie studiów doktoranckich prowadziłam ćwiczenia rachunkowe z fizyki oraz ćwiczenia laboratoryjne z fizyki dla studentów Wydziału Mechatroniki, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Wydziału Inżynierii Produkcji Politechniki Warszawskiej.

b) Wykaz publikacji stanowiących dorobek publikacyjny

Publikacje w czasopismach z znajdujących się w bazie Journal of Citation Reports (JCR).

- D7. Dygas J.R., Misztal-Faraj B., Florjańczyk Z., Krok F., Marzantowicz M., Zygadło-Monikowska E. "Effects of inhomogeneity on ionic conductivity and relaxations in PEO and PEO-salt complexes", *SOLID STATE IONICS*, 157, 249-256, 2003. IF=2.646
- D8. Florjańczyk Z., Zygadło-Monikowska E., Rogalska-Jońska E., Krok F., Dygas J. R., Misztal-Faraj B., "Polymer electrolytes based on PEO and aluminum carboxylates", *SOLID STATE IONICS*, 152-153, 227-234, 2002. IF=2.646
- D9. Florjańczyk Z., Bzducha W., Langwald N., Dygas J. R., Krok F., Misztal-Faraj, "Lithium gel polyelectrolytes based on crosslinked maleic anhydride-styren copolymer", *ELECTROCHIMICA ACTA*, 45, 3563-3571, 2000. IF=3.832
- D10. Krok F., Dygas J. R., Misztal-Faraj B., Florjańczyk Z., Bzducha W., "Impedance and polarisation studies of new lithium poly(electrolyte) gels", *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 81-82, 766-771, 1999. IF=4.951
- D11. Florjańczyk Z., Bzducha W., Dygas J. R., Misztal-Faraj B., Krok F., "Gel Polyelectrolytes Based on Lithium Carboxylates", *SOLID STATE IONICS*, 119, 251-259, 1999. IF=2.646

Publikacje w materiałach konferencyjnych

- D12. Misztal-Faraj B., Krok F., Dygas J. R., Florjańczyk Z., Zygadło-Monikowska E., Rogalska E., "Dielectric relaxations in lithium composite polymer electrolytes based on PEO and diethylaluminum carboxylate", *MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES*, ed. Julien C., Stoynev Z., *NATO Science Series, 3 High Technology*, 85, 627-632, 2000.
- D13. Dygas J. R., Krok F., Misztal-Faraj B., Florjańczyk Z., Zygadło-Monikowska E., Rogalska E., "Electrical Properties of Lithium Composite Polymer Electrolytes based on PEO and Aluminium Carboxylates", *MOLECULAR PHYSICS REPORTS*, 27, 18-25, 2000.
- D14. Krok F., Florjańczyk Z., Bzducha W., Misztal-Faraj B., „Wyznaczenie liczby przenoszenia jonów litu w elektrolitach polimerowych”, *Materiały VI Krajowego Sympozjum „Przewodniki Szybkich Jonów”*, wyd. AGH, str. 26, Mogilany 1997.

Misztal-Faraj

Literatura cytowana w autoreferacie

1. A. Ziabicki: *Nucleation-controlled multiphase transitions*. J. Chem. Phys. **123**, 174103 (2005).
2. A.N. Kolmogoroff: *A statistical theory for crystallization of metals* (in Russian). Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Math., **1**, 355 (1937).
3. W.A. Johnson, R.F. Mehl: *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. Trans. A. I. M. E., **135**, 416 (1939).
4. M. Avrami: *Kinetics of Phase Change. I-III*. J. Chem. Phys., **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
5. U.R. Evans: *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*. Trans. Faraday Soc. **41**, 365 (1945).
6. P. Sajkiewicz, A. Gradys, A. Ziabicki, B. Misztal-Faraj: *On the metastability of β phase in isotactic polypropylene: experiments and numerical simulation*. e-Polymers no. 124 (2010).
7. A. Keller: *A note on single crystals in polymers: evidence of a folded-chain configuration*. Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
8. J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen Jr.: *Crystallization of bulk polymers with chain folding: Theory of growth of lamellar spherulites*. J. Res. Nat. Bur. Std. (U.S.), **65A**, 297 (1961).
9. J. D. Hoffman: *Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: Bulk polymers*. Soc. Plastics Eng. Trans. **4**, 315 (1964).
10. J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. I. Lauritzen Jr.: *The rate of crystallization of linear polymers with chain folding*, in: Treatise on Solid State Chemistry, vol. **3**, ed. N.B. Hannay, Plenum Press, 1976, pp. 497-614.
11. A. Ziabicki, J. Opt. A Pure Appl. Opt. Transmission of light through a statistical system of birefringent plates. **7**, 774 (2005).

Warszawa, 10.06.2013r.

Miejscowość i data

Misztal-Faraj

Podpis