



Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski

30.08.2024r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Cezarego Makarewicza pt. „Mikromechanizmy deformacji polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach”

Podstawa opracowania recenzji: powołanie przez Radę Naukową Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi w dniu 24.06.2024r. (e-mail z dn. 28.06.2024r.).

Praca doktorska mgr inż. Cezarego Makarewicza pt. „Mikromechanizmy deformacji polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach” została wykonana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi; promotorem pracy jest dr hab. Artur Różański, prof. CBMiM, a promotorem pomocniczym dr inż. Marta Safandowska. Praca doktorska składa się z cyklu trzech oryginalnych prac naukowych, opublikowanych w „Macromolecules” (dwie prace), wiodącym czasopiśmie w dziedzinie nauki o polimerach, oraz w czasopiśmie „Polymers”. We wszystkich trzech publikacjach mgr Makarewicz był pierwszym autorem. Rozprawa doktorska zawiera także Autoreferat, w którym zostały zwięźle przedstawione główne zagadnienia dotyczące realizowanej tematyki badawczej, aktualny stan wiedzy, metody badawcze i uzyskane wyniki badań, jak również zawarte oświadczenia współautorów na temat ich wkładu w przeprowadzone badania. Autoreferat wieńczy bibliografia i opis dorobku naukowego Doktoranta.

Polimery częściowo krystaliczne (semi-krystaliczne), zawierające fazę krystaliczną oraz amorficzną, stanowią przedmiot badań od początku rozwoju współczesnej nauki o polimerach, jednak wciąż trwa poszukiwanie coraz bardziej zaawansowanych zależności pomiędzy ich budową a właściwościami, w tym właściwościami

mechanicznymi. Uporządkowanie fazy krystalicznej sprzyja jej badaniom z wykorzystaniem szeregu metod badawczych, głównie metod dyfrakcyjnych, natomiast rola fazy amorficznej pozostaje wciąż nie końca określona. Jej złożona nieregularna struktura, lokalne zmiany gęstości, występowanie różnego rodzaju defektów, spowodowane m.in. obecnością dodatków, takich jak stabilizatory i przeciwutleniacze, powodują występowanie trudności poznawczych i interpretacyjnych. Rola fazy amorficznej podczas odkształcania polimerów częściowo krystalicznych jest znacząca jako składnika kooperatywnej odpowiedzi mechanicznej obu faz – krystalicznej i amorficznej. Jednoosiowemu rozciąganiu polimerów częściowo krystalicznych towarzyszy zjawisko kawitacji, rozumiane jako tworzenie się nano- i mikro-dziur oraz nieciągłości w materiale i występujące w obszarach amorficznych już przy niewielkim odkształceniu. Warto podkreślić, że w wyjaśnianiu natury zjawiska kawitacji polimerów częściowo krystalicznych znaczący wkład wniósł na przestrzeni lat zespół badawczy prof. Andrzeja Gałęskiego z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, który zrealizował szereg systematycznie zaplanowanych prac w tym zakresie, tworząc uznaną szkołę naukową. Używana w badaniach mikrostruktury polimerów technika niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) umożliwia detekcję porów kawitacyjnych nominalnie o rozmiarach od kilku nanometrów, natomiast określenie wielkości oraz rozkładu wielkości wolnych przestrzeni o mniejszym rozmiarze mogłoby być możliwe przy zastosowaniu odpowiednio przystosowanej metody spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) – tak sformułowana teza legła u podstaw celu recenzowanej pracy, określonej jako takie zaadaptowanie techniki PALS, aby była możliwa analiza zmian strukturalnych komponentów krystalicznego i amorficznego w trakcie deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach, zwłaszcza zmian w fazie nieuporządkowanej.

W celu realizacji tak zdefiniowanego celu pracy oraz zaplanowanych zadań badawczych mgr Makarewicz przystosował metodę PALS tak, aby móc przeprowadzić analizę deformacji plastycznej polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) podczas jednoosiowego rozciągania. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w pracy D1 wchodzącej w skład cyklu publikacji [C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic

Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662]. Adaptacja techniki PALS miała charakter inżynierski i obejmowała zaprojektowanie oraz wykonanie uchwytów zapewniających zachowanie stanu naprężenia / odkształcenie wymuszonego deformacją próbek polimerowych i rejestrowanie danych PALS. Układ pomiarowy obejmował dwie próbki PE, odpowiednio przygotowane i zdeformowane do tej samej wartości lokalnego odkształcenia (LS), oraz źródło radioaktywne umieszczone pomiędzy próbkami. Dobierając odpowiednio siłę docisku elementów mocujących próbki rozciągano do określonej wartości LS, przy której tworzyły się pory kawitacyjne. Analiza porównawcza SAXS *in situ* i *pseudo in situ* pozwoliła na określenie siły docisku przy której nie obserwowano procesów relaksacyjnych. Wyniki badań PALS próbek zdeformowanych wskazały, że średnia wielkość porów swobodnej objętości fazy amorficznej była mniejsza aniżeli w materiale wyjściowym - ten niespodziewany efekt został przypisany specyficznej cesze techniki spektroskopii PAL, w której wartości średniego czasu życia orto-pozytu określają uśrednioną wartość opisującą swobodną objętość w warstwach nieuporządkowanych w całej próbce, bez wnikania w lokalne zmiany mikrostruktury polimeru. Doktorant stwierdził, i stanowi to ważne osiągnięcie pracy, że istnieje korelacja pomiędzy zmianami średniego czasu życia orto-pozytu i jego dyspersji a zmianami wielkości porów swobodnej objętości składnika amorficznego. W początkowym etapie (do wartości LS = 0,04) deformacja PE zachodzi przede wszystkim w obszarach nieuporządkowanych, dla wyższych wartości LS w procesie odkształcania uczestniczy również komponent krystaliczny. Dla próbki odkształconej do wartości LS=0,15, na podstawie badań SAXS i PALS zaobserwowano, że zmiany rozmiarów porów objętości swobodnej indukowane deformacją są stopniowe i zależą od zmian grubości warstw amorficznych. Analiza uzyskanych wyników świadczy o elipsoidalnym kształcie dziur, przy czym do tej pory stosowane metody określenia rozmiarów kawitacji niedoszacowują efekt anizotropii kształtu kawitacji w warunkach ich powstawania.

W toku dalszych prac, mgr Makarewicz zastosował metodę PALS do oceny wpływu wybranych czynników strukturalnych, takich jak grubość kryształów i budowa fazy amorficznej, na ewolucję deformacji plastycznej polipropylenu, zwłaszcza w odniesieniu do zmian objętości swobodnej składnika bezpostaciowego. Wyniki wraz z ich dyskusją zastały zawarte w pracy D2 [C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron

Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076]. Analiza wyników badań uzyskanych metodą PALS pozwoliła na określenie zależności pomiędzy mikrostrukturą PP a anihilacją swobodną oraz anihilacją „pick-off” orto-pozytu, m.in. potwierdzono (zwłaszcza dla PP modyfikowanego poprzez potraktowanie nonadekanem (PPnon)) istnienie bezpośredniej korelacji pomiędzy czasem życia (parametr τ_3) a średnią wielkością porów objętości swobodnej w obszarach amorficznych. Analiza czasu życia orto-pozytu wskazuje na początkowe zmniejszanie wartości parametru τ_3 (w zakresie LS do 0,20) przy jednoczesnym zwiększaniu wartości odkształcenia objętościowego na skutek zmiany kształtu porów objętości swobodnej.

W trzeciej publikacji wchodzącej w skład cyklu - D3 [C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Różański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420], określono wpływ temperatury i szybkości odkształcenia na mikromechanizmy deformacji plastycznej polietylenu HDPE i LDPE. Na podstawie pomiarów wartości LS oraz analizę obrazów SAXS określono siłę docisku próbek w uchwytach w funkcji czasu, odpowiednio dobraną w celu ograniczenia procesów relaksacyjnych. W określonej temperaturze deformacji i przy określonej szybkości odkształcania (warunki standardowe) podczas deformacji HDPE występował efekt mikroszybkowania i kawitacja, natomiast dla LDPE deformacja miała charakter jednorodny wzdłuż odcinka pomiarowego. Zmiana temperatury i szybkości wpływa na intensywność (obecność) kawitacji podczas odkształcania HDPE i LDPE. Dla HDPE obniżenie temperatury lub wzrost szybkości odkształcenia skutkowało zwiększeniem dyspersji średniego czasu życia orto-pozytu, skorelowanym z intensywnością zjawiska kawitacji. Wyniki badań PALS LDPE wskazują, że średni rozmiar porów swobodnej objętości oraz dyspersja ich rozmiarów są większe aniżeli dla HDPE, co Kandydat tłumaczy mniejszym upakowaniem molekularnym w obszarach amorficznych LDPE.

Otrzymane przez mgr Makarewicza i poddane wnikliwej dyskusji naukowej wyniki są cenne z poznawczego punktu widzenia; wykorzystanie po raz pierwszy spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów do badania deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych – HDPE, LDPE i PP – przyczyniło się do lepszego poznania analizowanego zjawiska.

Pragnę w tym miejscu zapytać o trzy kwestie:

- w pracy stosowano polietylen wysokiej i niskiej gęstości (HDPE, LDPE) oraz polipropylen (PP), produkty firmy LyondellBasell (nazwy handlowe Hostalen GC7260, Lupolen 1840D, Moplen 456H). Czy stosowane do tych polimerów dodatki wpływają na mechanizm deformacji przy niewielkich odkształceniach? Czy Doktorant dysponuje informacjami, jak wpływa usunięcie dodatków na drodze ekstrakcji na ewolucję rozkładu wielkości porów swobodnej objętości oraz przebieg zjawiska kawitacji podczas deformacji plastycznej takich „oczyszczonych” polimerów?
- czy w warunkach pomiaru PALS może dojść do częściowej degradacji próbki polimerowej poprzez wytworzenie wolnych rodników, a następnie sieciowanie, ew. dalsze reakcje z tlenem? Tego typu efekty były opisywane w literaturze, np. [T. Suzuki et al., Positron irradiation effects on polypropylene and polyethylene studied by positron annihilation, Radiation Physics and Chemistry, 45 (1995) 657],
- w duchu szerszej dyskusji naukowej - czy ew. obecność sztywnej fazy amorficznej (Rigid amorphous fraction RAF) w PP może wpływać na mechanizm deformacji? Czy zaadaptowana metoda PALS mogłaby – wg Doktoranta - wnieść dodatkowe informacje w analizę tego efektu?

Autoreferat został przygotowany starannie; opis uzyskanych wyników jest klarowny i precyzyjny, a prawidłowo zestawione rysunki i tabele pomagają w lekturze tekstu. Z obowiązku recenzenta wskazuję kilka sformułowań, które wzbudziły moje wątpliwości:

- str. 6: „Unikatowe właściwości (...) są pochodną ich równie unikatowej struktury” (styl);
- str. 17 – „zaadoptowanie”? raczej „zaadaptowanie”;
- str. 15, 37: „...polietylenów” – jest jeden polietylen, oraz jego różne odmiany;
- str. 19 (DSC): warto byłoby podać masę naważki.
- lektura Autoreferatu byłaby ułatwiona, gdy stosowane liczne skróty były zestawione w tabeli.

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr inż. Cezary Makarewicz zaadaptował technikę PALS tak, aby była możliwa analiza zmian strukturalnych komponentów krystalicznego i amorficznego w trakcie deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych - HDPE, LDPE i PP - przy niewielkich odkształceniach, zwłaszcza zmian w fazie nieuporządkowanej. Doktorant określił przebieg ewolucji objętości swobodnej fazy amorficznej oraz procesu inicjowania kawitacji podczas odkształcania wymienionych polimerów w funkcji temperatury oraz szybkości odkształcania. Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w aktualne trendy badawcze związane z badaniem polimerów semi-krystalicznych i oceną roli fazy amorficznej. Praca wnosi istotny wkład w stan wiedzy w zakresie chemii fizycznej polimerów i szerzej w dziedzinę nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinę nauki chemiczne. Otrzymane w trakcie realizacji pracy doktorskiej wyniki mają charakter podstawowy i mogą w przyszłości być wykorzystane do projektowania nowych materiałów poliolefinowych o polepszonych właściwościach mechanicznych; stanowią one oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie opisów mikromechanizmów deformacji polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia w pełni wymagania *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, tak więc niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie Pana mgr inż. Cezarego Makarewicza do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Jednocześnie, z uwagi na wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych prac oraz ich szeroki zakres, potwierdzony publikacjami w uznanych czasopismach, jak również znaczny dorobek naukowy, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

