

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP

Politechnika Poznańska

Wydział Inżynierii Mechanicznej

Instytut Technologii Materiałów

Zakład Tworzyw Sztucznych

ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. **Cezarego Makarewicza**

pt.: „*Mikromechanizmy deformacji polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach*”

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą formalną przygotowania niniejszej recenzji rozprawy doktorskiej realizowanej w interdyscyplinarnej Szkole Doktorskiej BioMedChem w dyscyplinie nauki chemiczne, jest decyzja o powołaniu na recenzenta przez Radę Naukową Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi z dnia 24.06.2024 oraz zlecenie Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych CBMiM PAN, Pana dr hab. Marka Brzezińskiego, prof. CBMiM.

2. Tematyka i celowość rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Cezarego Makarewicza dotyczy badań nad możliwościami zaadoptowania spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) jako techniki pomiarowej stanowiącej uzupełnienie dotychczas stosowanych metod badawczych przeznaczonych do analizy zmian w komponentach krystalicznym oraz amorficznym polimerów semikrystalicznych przy niewielkich odkształceniach. Szczególną uwagę poświęcono zastosowaniu w/w techniki pomiarowej do oceny zmian w obszarze fazy nieuporządkowanej i na opisie procesu inicjowania powstających w niej kawitacji, w tym przy zróżnicowanych warunkach temperatury oraz szybkości odkształcenia.

W pracy podjęto udaną próbę wytworzenia układu pomiarowego umożliwiającego wykonanie analiz folii polimerowych w stanie naprężonym z zastosowaniem techniki PALS oraz skorelowano uzyskane wyniki nad zmianami w strukturze polimerów z innymi metodami badawczymi, w tym z niskokątową dyfrakcją rentgenowską (SAXS). Jednocześnie odniesiono się do szczegółowo opisanych właściwości polimerów oznaczonych stosując pomiary kalorymetryczne (różnicowa kalorymetria skaningowa, DSC) oraz szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXS). W efekcie rozszerzono znacząco dotychczasowe zastosowanie techniki PALS, tworząc z niej narzędzie umożliwiające skwantyfikowanie zjawisk towarzyszących odkształceniom fazy amorficznej oraz krystalicznej poliolefin. Praca łączy zatem w swej tematyce zagadnienia z zakresu fizykochemii polimerów, inżynierii materiałowej oraz metrologii. Ponadto rozprawa doktorska została zrealizowana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Zrozumienie

 1

3. Układ rozprawy

Prace doświadczalne opisane w rozprawie doktorskiej zostały wykonane w Dziale Nanomateriałów Polimerowych Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, pod kierunkiem dr hab. Artura Różańskiego, Profesora Instytutu. Zakres rozprawy stanowi aktualny temat rozważań naukowych w zakresie fizykochemii polimerów, jednocześnie będąc kontynuacją prowadzonych od lat prac badawczych w jednostce przez zespół DNP CBMiM PAN.

Recenzowana praca mgr inż. Cezarego Makarewicza stanowi przewodnik odnoszący się do trzech artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach (Q1) o zasięgu międzynarodowym, indeksowanych na liście JCR:

- I. **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.
- II. **C. Makarewicz**, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, *Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076.
- III. **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.

Wszystkie prace przeszły pełen cykl redakcyjny, z uwzględnieniem recenzji, w związku z czym dyskusja dotycząca opisanych w nich wyników eksperymentalnych oraz ich interpretacji byłaby niezasadna. Cykl prac, pomimo że dotyczą różnych polimerów, dzięki zastosowaniu tożsamej lub odpowiednio rozwijanej na potrzeby danego eksperymentu metodyki badań, tworzy spójną całość pozwalając na wyciągnięcie komplementarnych wniosków. Recenzowany przewodnik do publikacji I-III pozwala zatem na całościowe podsumowanie wyników badań dotyczących: (i) zastosowania PALS do oceny zjawisk występujących w trakcie odkształceń plastycznych polietylenu o dużej gęstości; (ii) zastosowania spektroskopii PAL do opisu zmian w strukturze niemodyfikowanego oraz odpowiednio modyfikowanego izotaktycznego polipropylenu w zakresie niewielkich wartości odkształceń oraz (iii) oceny wpływu zmian warunków odkształcenia oraz temperatury na procesy zachodzące w fazie uporządkowanej i nieuporządkowanej, kawitujących i niekawitujących odmian polietylenu. Należy podkreślić, że każda z publikacji w pełny sposób pozwala na uzyskanie opisu szczegółowo rozpatrywanych grup zjawisk, a całościowe zestawienie wszystkich trzech prac umożliwia zweryfikowanie zasadności i poprawności stosowania PALS jako techniki pomiarowej do oceny powstawania i ewolucji porów swobodnej objętości w warunkach deformacji plastycznej poliolefin (polietylenu dużej i małej gęstości oraz izotaktycznego polietylenu).

Recenzowana rozprawa doktorska obejmuje 132 strony i ma ona formę przewodnika (52 strony) odwołującego się do trzech jednotematycznych publikacji (I-III). Autor w 4 rozdziałach podsumował dotychczasowy stan wiedzy (Rozdział 1), przedstawił cel i zakres pracy (Rozdział 2), zdefiniował i uzasadnił dobór wybranych technik badawczych, jednocześnie odnosząc zasadność ich użycia w kontekście potwierdzenia zjawisk obserwowanych w trakcie odkształcania polimerów semikrystalicznych metodą PALS (Rozdział 3.1) oraz w sposób syntetyczny zestawiał i podsumował

uzyskane wyniki badań (Rozdział 3.2 i 4). Trzy wyszczególnione publikacje naukowe stanowią natomiast załącznik do dysertacji.

Opisana część literaturowa (Rozdział 1), pomimo swojej zwięzłości, jest klarowna i w wystarczający sposób opisuje zakres wiedzy konieczny do umotywowania podjętych działań badawczych. Praca została przygotowana w formie przewodnika, jednak dzięki przywołaniu 53 pozycji literaturowych stanowi ona dobre uzupełnienie i odrębny wartościowy komentarz pozwalający na szersze ujęcie rozpatrywanych zagadnień. Potwierdza to duże zaangażowanie w zgłębianie zakresu prowadzonych badań, jak również wnikliwości Autora. W rozdziale 3.1 Doktorant definiuje zastosowane materiały, przedstawia procedurę przygotowania próbek do badań i opisuje zastosowaną metodykę pomiarową. Ilość użytych metod badawczych oraz ich dobór świadczy o komplementarnym zaplanowaniu eksperymentu, pozwalającym na świadomą weryfikację nowej techniki oceny zjawisk fizycznych, w tym zdefiniowanie jej ograniczeń. Dalsza część pracy skupia się na opisie zrealizowanych działań eksperymentalnych, dzieląc się na trzy części odpowiednio odnosząc się do publikacji autorstwa Doktoranta. Dobór rycin i wykresów przedstawionych w przewodniku jest wystarczający aby omówić zaobserwowane zjawiska, jednocześnie odnosząc się do części charakterystyk materiałowych w pozostałych częściach pracy (Rozdział 3.1.1) i publikacjach stanowiących załącznik. We wszystkich przypadkach Autor wykorzystuje podobny zakres technik eksperymentalnych, stosując jednak inne materiały i warunki ich przygotowania/modyfikacji oraz warunki zmiennej szybkości odkształcenia oraz temperatury panujące w trakcie pomiarów mających na celu ocenę odpowiedzi materiałów z zastosowaniem PALS.

Pracę kończy podsumowanie zawierające opis wykonanych prac doświadczalnych oraz wniosków wyciągniętych na podstawie przeprowadzonych analiz. W mojej ocenie jedynym i niepodjętym aspektem jest dyskusja dotycząca możliwego dalszego rozwoju opracowanej metodologii badawczej, w celu zwiększenia jej czułości. Należy podkreślić, że rozprawa w przedstawionej formie i napisana w języku polskim, z pewnością będzie ważną pozycją literaturową i źródłem wiedzy. Pozostaje mieć nadzieję, że jej powstanie stanowić będzie przyczynek do przygotowania podobnej w swej treści pracy przeglądowej podsumowującej osiągnięcia nie tylko Doktoranta, ale i całego zespołu badawczego DNP CBMiM PAN na przestrzeni ostatnich lat w zakresie badania zmian strukturalnych fazy amorficznej w polimerach semikrystalicznych.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Część eksperymentalna rozprawy została wykonana w sposób właściwy. Procedura przygotowania materiałów jest przemyślana i konsekwentnie dobrana w odniesieniu do wcześniejszych prac badawczych, w tym uwzględniając wprowadzanie dodatków i procedur mających na celu kontrolowaną zmianę właściwości struktury izotaktycznego polipropylenu. Techniki doświadczalne zastosowane do uzupełnienia danych z pomiarów PALS w warunkach *in situ* i pseudo *in situ* zostały dobrane poprawnie względem udowodnienia celów pracy. Wyniki badań uzyskane przez Doktoranta mają ważne znaczenie poznawcze. Zaproponowana w rozprawie metodyka stanowi znaczny krok w kierunku pełniejszego zrozumienia zjawisk zachodzących w trakcie odkształceń polimerów termoplastycznych, co pomimo podstawowego charakteru prowadzonych badań może mieć duże znaczenie w przyszłości z punktu widzenia modelowania właściwości produktów wytwarzanych z poliolefin. Praca stanowi konsekwentne uzupełnienie wcześniej podejmowanych zagadnień w zakresie oceny zjawisk indukowanych deformacją w polimerach semikrystalicznych.

 3

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska prezentuje oryginalne rozważania oraz podejście do rozwiązywania istotnych problemów związanych ze zrozumieniem i opisem zjawisk w zakresie fizykochemii polimerów, a wyniki badań stanowią nowość naukową. Badania miały charakter poznawczy, niemniej dzięki zaprojektowaniu uchwytów mających na celu adaptację spektroskopii PAL do śledzenia zmian rozmiarów porów swobodnej objętości indukowanych odkształceniem, jednocześnie wykraczają poza zakres badań podstawowych, pozwalając na wyciągnięcie wniosków umożliwiających dalszy rozwój metrologicznego podejścia w budowie zaawansowanej aparatury pomiarowej.

5. Dyskusja i uwagi krytyczne

Rozprawa w postaci przewodnika do publikacji przygotowana jest w sposób staranny z językowego punktu widzenia, niemniej nie jest pozbawiona pojedynczych błędów literowych czy też nazewniczych, wynikających prawdopodobnie z tłumaczenia z języka angielskiego. Ponadto w przewodniku kilkakrotnie pojawia się informacja dotycząca siły docisku, właściwie momentu siły, podanego w funtach i calach (lb.in). Pomimo, że podana wielkość związana była prawdopodobnie z wartościami przedstawionymi na skali użytych narzędzi, powinny one być przeliczone na jednostki układu SI. Dla definiowanych w przewodniku równań nie podano jednostek dla poszczególnych wielkości fizycznych. Ponadto w przypadku szczegółowego przedstawiania wartości, wielokrotnie zastosowano jako separator dziesiętny kropkę, a nie przecinek. Powyższe uwagi mają jednak jedynie charakter porządkowy i w najmniejszym stopniu nie umniejszają bardzo dobrej ocenie recenzowanej pracy. Jakość obiektów graficznych i ich dobór nie stwarzają większych zastrzeżeń i pozwalają na bezproblemowe odniesienie się do opisywanych w tekście komentarzy Autora.

Pomimo stosowania dobrze zweryfikowanych metod badawczych, w przypadku opisu metodyki należałoby uszczegółowić część informacji dotyczących zastosowania wybranych procedur przygotowania próbek czy analizy danych, w tym: informacji dotyczącej metody dekonwolucji profili dyfrakcyjnych, czy też procedury optymalizacji siły docisku szczęk mocujących próbki w uchwytach pomiarowych. O ile Autorzy w ramach przeprowadzenia eksperymentu z pewnością dostosowali i zweryfikowali sposób mocowania próbek umożliwiający realizację pomiarów *in situ* i pseudo *in situ* z wykluczeniem wpływu efektów aparaturowych, to podanie szczegółowych danych, choćby w postaci dodatkowego pliku z danymi dołączonymi do artykułu, stanowiłoby istotne uzupełnienie cech eksperymentu pozwalających na jego powtórzenie i zweryfikowanie przez innych badaczy w przyszłości.

Zarówno w publikacji (II), jak i w samym przewodniku, nie przedstawiono pełnej charakterystyki procesowej związanej z wytworzeniem próbek materiałowych w procesie prasowania, tj. nie podano informacji dotyczącej profilu chłodzenia próbek polipropylenowych poddawanych procesowi izotermicznej krystalizacji. Pojawia się również pytanie czy Autor dobierając parametry procesu przetwórstwa uwzględnił potencjalne zmiany wynikające z możliwości tworzenia się wolnych rodników i utlenienia samego polimeru w trakcie ekspozycji na podwyższoną temperaturę (PPa) lub też krystalizacji izotermicznej w atmosferze utleniającej (PPic). W literaturze opisuje się bowiem możliwość wytworzenia struktur utlenionych w warunkach ekspozycji na atmosferę utleniającą, w tym w temperaturze w zakresie poniżej temperatury topnienia, a nawet temperatury relaksacji α . Pojawia się zatem pytanie czy w przypadku pomiarów o tak dużej czułości i podejmując dyskusje uwzględniającą obecność wtrąceń w obszarze amorficznym, nie byłoby konieczne zastosowanie technik formowania próbek materiałowych w atmosferze gazu obojętnego.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Kozłowski

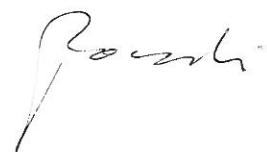
W publikacji II, jak również w przedstawionym do recenzji przewodniku, opisano ograniczenia możliwości zastosowania techniki PALS do oceny odkształceń zmian kawitacyjnych wzdłuż najkrótszej osi poru (oznaczonego jako oś c), wykluczając możliwość zarejestrowania anihilacji orto-pozytu w tej osi ze względu na niewielkie wymiary – pozostające poza techniką PALS. Pojawia się pytanie, czy na kanwie uzyskanych doświadczeń i wyników badań, Doktorant przewiduje kontynuację tematu oraz widzi możliwości zwiększenia czułości metody lub sprzężenia z dodatkowymi technikami pomiarowymi, tak aby opisać zmiany geometryczne porów kawitacyjnych w ich najkrótszych wymiarach?

Mając na uwadze powyżej przedstawione komentarze należy podkreślić, że nie obniżają one wartości merytorycznej rozprawy i nie wpływają na właściwe osiągnięcie zdefiniowanych celów poznawczych. Wskazują jednak na konieczność zachowania przez Doktoranta większej uwagi w trakcie redagowania tekstu rozprawy, w szczególności uzupełnienia informacji o obserwowanych zjawiskach oczywistych dla Autora, a mogących budzić pytania ze strony czytelnika. Z merytorycznego punktu widzenia nie zostały wystosowane żadne uwagi negatywne mogące stać w sprzeczności z istotą założeń pracy. Doktorant wraz z Promotorami w bardzo staranny sposób zaplanował, zrealizował i opisał wyniki prac doświadczalnych w przedstawionych publikacjach oraz w syntetyczny aczkolwiek wystarczający sposób podsumował całość zrealizowanych działań badawczych, cechujących się bardzo wysokim poziomem naukowym. Postawione w pracy hipotezy zostały zweryfikowane w sposób niebudzący zastrzeżeń, zastosowanie nowego podejścia do wykorzystania techniki PALS zostało zweryfikowane, a uzyskane wyniki zostały odpowiednio skorelowane z eksperymentami prowadzonymi z zastosowaniem metod rentgenograficznych. Świadczy to o bardzo dobrym warsztacie badawczym i dojrzałości naukowej Doktoranta.

6. Podsumowanie

Cel pracy w zdefiniowanym zakresie przedstawiony w recenzowanej rozprawie został w pełni osiągnięty przez Doktoranta. Jego realizacja wiązała się z koniecznością wykazania wiedzy z różnych obszarów nauki, zarówno pod względem fizykochemii polimerów, zastosowania zaawansowanych metod analizy termicznej i strukturalnej, jak i zagadnień w zakresie metrologii i adaptacji nowych układów pomiarowych. Zrealizowanie ambitnych celów wiązało się z opracowaniem narzędzi wielokryterialnej oceny i kwantyfikacji wybranych zjawisk fizycznych. Mając na uwadze zarówno właściwe zaplanowanie badań, ich realizację oraz interpretację uzyskanych wyników, możliwe było przygotowanie przez doktoranta niniejszej rozprawy na bardzo dobrym poziomie zarówno merytorycznym, jak i formalnym. Na podstawie wszystkich składowych recenzowanej rozprawy, w tym uwzględnieniu przedstawionego dorobku naukowego, stwierdzam, że Doktorant wykazuje dużą dojrzałość naukową, posiada szeroką wiedzę z zakresu dyscyplin nauki chemiczne i inżynieria materiałowa, jak również przygotowany jest do samodzielnego prowadzenia badań naukowych na dalszych etapach kariery.

Podsumowując stwierdzam jednoznacznie, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Cezarego Makarewicza pt. *„Mikromechanizmy deformacji polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach”* w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim wynikające z Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) oraz Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ustaw z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). W związku z powyższym wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr



inż. Cezarego Makarewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej jej obrony.

Ponadto mając na uwadze wysoki poziom naukowy przeprowadzonych prac badawczych i znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne wynikający z nowatorskiego podejścia, przekładającego się na opracowanie nowej metodyki badawczej umożliwiającej szersze zrozumienie trudnych do opisanie zjawisk fizycznych występujących w polimerach semikrystalicznych, wnoszę o wyróżnienie pracy.



dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP