



Recenzja
rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Cezarego Makarewicza
zatytułowanej „Mikromechanizmy deformacji polimerów częściowo krystalicznych
przy niewielkich odkształceniach”

Podstawę formalną do opracowania niniejszej recenzji stanowi decyzja Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi z dnia 24.06.2024 r. powołująca mnie na recenzenta pracy doktorskiej mgr. inż. Cezarego Makarewicza.

Podstawowe informacje o recenzowanej rozprawie doktorskiej

Przedłożona do recenzji rozprawa stanowi podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora, została wykonana pod opieką promotora Pana dr hab. Artura Różańskiego, prof. CBMiM. Promotorem pomocniczym była dr inż. Marta Safandowska. Temat niniejszej dysertacji dotyczy analizy zmian struktury komponentu krystalicznej oraz amorficznego polimerów częściowo krystalicznych pod wpływem deformacji plastycznej. Analiz dokonano na podstawie nowatorskiej metody jaką jest spektroskopia czasów życia anihilujących pozytonów (PALS). Badania wykonano dla dwufazowych materiałów wykonanych z polietylenu wysokiej gęstości (HDPE), polietylenu niskiej gęstości (LDPE) oraz polipropylenu (PP). Badania PALS były prowadzone w warunkach „pseudo in situ” dla pełniejszego obrazu wykonano również badania niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (SAXS).

Ważną rolę w doborze i zastosowaniu materiałów do określonych zastosowań odgrywa ich charakterystyka fizykochemiczna i mechaniczna, a w szczególności ich odporność na odkształcenia plastyczne. Obecnie w wielu gałęziach gospodarki materiałem dominującym są polimery i kompozyty na ich bazie. W tym kontekście uzasadnionym wydaje się, że zjawisko plastyczności polimerów, w szczególności częściowo-krystalicznych, od dziesięcioleci, stanowi przedmiot wnikliwych badań. Ze względu na złożoność natury procesów towarzyszących temu zjawisku opis jego mechanizmu wciąż pozostaje jedynie przybliżony. Istnieją liczne modele pozwalające z większym lub mniejszym przybliżeniem opisać plastyczność polimerów w skali makroskopowej czy mikroskopowej ale pozostają one wciąż dalekie od dokładnego opisu mechanizmów.

Kluczową rolę w procesie odkształcania plastycznego odgrywa struktura i morfologia ciała. Materiały polimerowe większość swoich unikatowych właściwości fizycznych i mechanicznych zawdzięczają strukturze. Łańcuchy polimerów charakteryzują się bardzo dużymi wartościami stosunku długości do przekroju poprzecznego, co narzuca znaczną ilość ograniczeń natury kinetycznej na procesy jakim ulegają. Warto w tym miejscu wymienić proces krystalizacji, który nawet w warunkach bardzo

sprzyjających termodynamicznie zachodzi w polimerach jedynie częściowo i jest ograniczony do bardzo małych objętościowo domen. Prowadzi to do powstania układu dwufazowego przypominającego strukturą kompozyty, z tą różnicą że faza rozproszona i faza ciągła są chemicznie tożsame i połączone ze sobą kowalencyjnie. Na podkreślenie zasługuje fakt, że pojedyncze łańcuchy polimerowe mogą uczestniczyć jednocześnie w tworzeniu nawet kilku faz krystalicznych i separujących je warstw amorficznych. Prowadzi to do powstania skomplikowanej morfologii hierarchicznej. Wpływ komponentu krystalicznego na właściwości makroskopowe materiałów polimerowych jest obecnie dość szczegółowo pisany w literaturze. Rola fazy amorficznej była jak dotąd marginalizowana, głównie z uwagi na fakt, że moduł sprężystości fazy amorficznej jest o kilka rzędów wielkości mniejszy niż fazy krystalicznej. Ponadto złożona i nieprzewidywalna struktura fazy amorficznej utrudnia generalizację zachodzących w niej procesów a co za tym idzie utrudnia budowanie modeli teoretycznych. Zważywszy na fakt, że fizycznie istotne odkształcenia fazy amorficznej zdarzają się już przy niewielkich siłach deformujących i mają charakter w znacznej mierze odwracalny stanowi ona ciekawy przedmiot badań. Zachodzące podczas deformacji fazy amorficznej procesy kawitacji występujące przy odkształceniach znacznie poniżej granicy plastyczności polimeru stanowią silny argument za tym by na przekór trudnościom proces ten badać i próbować opisać w szerszym ujęciu. W tym kontekście tematyka podjęta przez Pana mgr. inż. Cezarego Makarewicza wpisuje się zakres aktualnej i ważnej tematyki badawczej.

Z formalnego punktu widzenia przedłożona do oceny rozprawa doktorska składa się z opisu tematyki pracy podzielonej na stosowne rozdziały oraz zbioru artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora wraz z załączonymi oświadczeniami współautorów. Cykl załączonych przez doktoranta publikacji składa się z trzech artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR takich jak: Polymers (IF=4,7) i Macromolecules (IF=5,1) – dwie prace. Pan mgr Cezary Makarewicz jest pierwszym autorem we wszystkich publikacjach i zgodnie z oświadczeniami współautorów odgrywał on znaczącą rolę zarówno w wykonywaniu badań jak i przygotowaniu wymienionych artykułów do druku. Całość materiału dysertacji mieści się na 132. stronach maszynopisu. W mojej opinii przygotowany przez doktoranta materiał w sposób adekwatny przedstawia i dyskutuje całokształt osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę ubiegania się przyznanie stopnia doktora.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Pierwsza z prac cyklu oznaczona symbolem D1, to „Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High Density Polyethylene” opublikowana na łamach Macromolecules. Jest ona poświęcona zastosowaniu spektroskopii czasu życia anihilujących pozytonów, do analizy procesu odkształcenia plastycznego polietylenu o dużej gęstości jako reprezentatywnego polimeru częściowo-krystalicznego. W pracy tej autorzy wykazali, że średni rozmiar

porów wolnej objętości fazy amorficznej w badanym zakresie odkształceń ulega zmniejszeniu w porównaniu z polimerem nieodkształconym, nawet po zainicjowaniu zjawiska kawitacji. Zjawisko to tłumaczone było wysoce anizotropowym, elipsoidalnym kształtem wnęk o współczynniku kształtu wynoszącym ~ 45 . Średni czas życia pozytonów był praktycznie stały w analizowanym zakresie odkształceń ze względu na wzajemnie kompensujące się efekty aktywowane w fazie krystalicznej. Autorzy zwrócili uwagę na wyraźną zmianę dyspersji czasu życia pozytonów w funkcji lokalnego odkształcenia. Efekt ten był skorelowany ze zmniejszeniem długości krystalitów wywołanym przemieszczaniem względnym sąsiednich płaszczyzn krystalicznych w obrębie poszczególnych lamel.

Kolejna praca (D2), opublikowana w tym samym czasopiśmie i zatytułowana „Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy”, poświęcona jest analizie wyników PALS do badania odkształceń plastycznych w polipropylenie. W artykule opisano zastosowanie nowego podejścia metodologicznego umożliwiającego analizę odpowiedzi mechanicznej polipropylenu w sposób podobny do warunków badań „in situ”. Wykazano, że czas życia pośredni wyrażony za pomocą wartości średniego czasu życia pozytonu (τ_2) i dyspersji (σ_2) dostarcza wartościowych informacji na temat komponentu krystalicznego. Dodatkowo, najdłuższy czas życia pozytonów wyrażony wartościami średniego czasu życia orto-pozytonu (τ_3) i jego dyspersji (σ_3) dostarcza informacji na temat objętości swobodnych w fazie amorficznej. W pracy przeanalizowano wpływ mikrostruktury polipropylenu (grubość i doskonałość kryształów lamelarnych) i zjawiska kawitacji na proces odkształcania wykorzystując dane PALS. Jednoczesne wykorzystanie pomiarów PALS i odkształceń objętościowych pozwoliło analizować zmiany kształtu porów objętości swobodnej fazy amorficznej wywołane odkształceniami z izotropowego (sferycznego) na anizotropowy (elipsoidalny). Wykorzystanie pomiarów PALS i rentgenowskich pozwoliło na oszacowanie początkowego kształtu porów kawitacyjnych.

Trzecia praca tego cyklu (D3) pt. „Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy” opublikowana została w czasopiśmie *Polymers* w 2024 roku i dotyczy analizy odkształceń plastycznych polietylenów zarówno niskiej jak i wysokiej gęstości (LDPE i HDPE) przy użyciu PALS. Wykazano, że w nieodkształconym LDPE zarówno średni czas życia orto-pozytonu (τ_3), jak i jego dyspersja (σ_3), odpowiadające średniej wielkości i rozkładowi rozmiarów wnęk objętości swobodnej komponentu amorficznego, były wyraźnie wyższe niż w przypadku HDPE. Efekt ten autorzy tłumaczą niższym i mniej jednorodnym upakowaniem rozgałęzionych łańcuchów LDPE w obszarach amorficznych. Zaobserwowany podczas odkształcania LDPE wzrost wartości τ_3 w zakresie odkształceń lokalnych do 0,25 został zinterpretowany jako wynik dodatniego względnego wzrostu odległości międzywarstwowych w kryształach lamelarnych. Przyrost ten był zależny od orientacji krystalitów względem kierunków odkształcenia. Jednocześnie stwierdzono, że wymiar porów wolnej objętości stawał się bardziej jednolity, co przekładało się na spadek wartości σ_3 . Badania nie wykazały istotnego

wpływu temperatury ani szybkości odkształcania na wartości τ_3 i σ_3 w przypadku odkształcania LDPE. Natomiast w przypadku odkształcania HDPE zaobserwowano nasilenie zjawiska kawitacji przy jednoczesnym spadku wartości τ_3 wraz ze wzrostem szybkości odkształcania lub obniżaniem temperatury. Na podstawie odpowiedzi mechanicznej próbek o podobnej granicy plastyczności wykazano, że podatność obszarów amorficznych LDPE na tworzenie się wnęk jest mniejsza niż w przypadku składnika amorficznego HDPE.

Odnosnie wstępnej części pracy zawierającej opis projektu jako jednolitą całość w języku polskim, to obejmuje ona 50 stron tekstu wraz ze spisem literatury cytowanej. Część ta w większości stanowi tłumaczenie głównych informacji z cyklu artykułów, co jest zwykle przyjętą praktyką w tego typu dysertacjach. Część ta została napisana poprawnym językiem jej układ i struktura jest logiczna, a praca jest dobrze przygotowana od strony edycyjnej. Znalazły się tam jednak pewne elementy na które muszę zwrócić uwagę jako recenzent. W tej części pracy napisanej w języku polskim wskazane było by przestrzeganie zasad dotyczących tekstów polskojęzycznych. Tymczasem, Doktorant w całym tekście konsekwentnie używa kropki w charakterze separatora miejsc dziesiętnych dla przytaczanych liczb podczas gdy w języku polskim rolę tę pełni przecinek. Druga uwaga dotyczy jednostek stosowanych w przypadku gdy mowa o sile docisku. Ogólnie przyjmuje się stosowanie w polskich tekstach jednostek w systemie metrycznym (SI) natomiast autor używa do tego celu jednostki cal-funt należącej do systemu angielskiego. Nie są to poważne błędy, zwłaszcza biorąc pod uwagę fakt że mają one swoje źródło w oryginalnych artykułach w których są popraną formą.

Kolejna rzecz, na którą chciałbym zwrócić uwagę to fragment tekstu, który zaczyna się ostatnim akapicie na stronie 38. Fragment ten pierwotnie poświęcony miał być, jak wynika z logicznej analizy tekstu, dyskusji wpływu temperatury i szybkości deformacji na obecność i intensywność zjawiska kawitacji. Autor koncentruje się na omówieniu danych zaprezentowanych na rys. 10, jednak w toku rozważań zgubił trochę wątek przesuwając środek ciężkości rozważań z kawitacji na odkształcenie objętościowe. Jakkolwiek zjawiska te są ze sobą powiązane, to u niewprawionego czytelnika może to wywołać dysonans poznawczy. Oczekuję, że w swojej prezentacji doktorant przedstawi jasno w jaki sposób temperatura i szybkości deformacji wpływa na procesy kawitacji. Tym bardziej, że z tekstu na stronie 39 nie wynika to jednoznacznie, a jedynie analiza załączonych publikacji pozwala zrozumieć ten wątek.

Podstawowym celem tego projektu jako całości było zaadoptowanie techniki PALS w sposób umożliwiający analizę zmian struktury komponentu krystalicznego i amorficznego podczas deformacji plastycznej polimerów częściowo-krystalicznych. Uwzględniając ograniczenia techniki PALS i niejednoznaczność niektórych wyników jak doktorant ocenia potencjalne szersze stosowanie tego typu badań w wyjaśnianiu zmian strukturalnych materiałów polimerowych poddanych różnego rodzaju stresom mechanicznym lub chemicznym.

Podsumowanie

Oceniając rozprawę doktorską Pana mgr. Cezarego Makarewicza pragnę podkreślić że dotyczy ona istotnej i aktualnej tematyki badawczej. Uzyskane wyniki w istotny sposób wzbogacają wiedzę w zakresie właściwości polimerów częściowo-krystalicznych na poziomie nadmolekularnym i przyczyniają się do poszerzenia współczesnej wiedzy na temat procesów odkształcenia plastycznego w tych materiałach. Wyniki badań są istotne zarówno z praktycznego punktu widzenia jak i w kontekście badań podstawowych. Analiza zbioru artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora Panu mgr Cezaremu Makarewiczowi wykazała, że potrafi On właściwie zaplanować skomplikowane eksperymenty badawcze włączając w to implementację nowych rozwiązań dostosowujących techniki pomiarowe do skomplikowanych wymagań badanych materiałów. Ponadto doktorant umiejętnie i rozsądnie interpretuje wyniki swoich eksperymentów w oparciu o współczesne doniesienia literaturowe. Dowodzi, to że Pan mgr Cezary Makarewicz wykazuje się dojrzałością naukową i jest zdolny samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawowe określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie Pana mgr. Cezarego Makarewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK

Jacek Nowaczyk
Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu