

Recenzja pracy doktorskiej pana magistra Arkadiusza GRADYSA
z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie
pt. **PRZEMIANY POLIMORFICZNE SUBSTANCJI MAŁOCZĄSTECZKOWYCH I
POLIMERÓW**

Problematyka rozprawy doktorskiej pana magistra Arkadiusza Gradysa znajduje się w nurcie badań nad kinetyką przemian fazowych w polimerach prowadzonych od szeregu lat w Zakładzie Fizyki Polimerów ITPPT pod kierunkiem pana docenta dr hab. Pawła Sajkiewicza.

Recenzowana rozprawa składa się z trzech rozdziałów, liczy 159 stron z rysunkami, tablicami, podsumowaniem, spisem rysunków oraz wykazem cytowanej literatury. Układ pracy klasyczny, z podziałem na trzy zasadnicze części: literaturową, doświadczalną i omówienie wyników.

Po wstępie, autor w rozdziale I zatytułowanym „Przegląd literatury” przedstawił zjawisko polimorfizmu ze szczególnym uwzględnieniem efektów termicznych i kinetycznych towarzyszących transformacjom strukturalnym jednej odmiany w inną.

W pierwszym podrozdziale, autor w sposób uproszczony wprowadza czytelnika w pojęcie wielopostaciowości związków chemicznych. Niestety podane przykłady są niekompletne, lub nie oddają współczesnej wagi badań na polimorfizmem. Podając przykład alotropii węgla pominął fulleren jako ważną odmianę poza grafitem i diamentem. Natomiast polimorfizm kryształów cząsteczkowych to kilkadziesiąt tysięcy związków organicznych, z których wiele ma fundamentalne znaczenie w zastosowaniu terapeutycznym. Informacje na ten temat możemy znaleźć w kilku monografiach, (np. *Polymorphism in Molecular Crystals* – J. Bernstein). Znanych jest wiele faktów informujących, że poszczególne odmiany polimorficzne różnią się właściwościami leczniczymi a w niektórych przypadkach są nawet toksyczne. Podobnie w polimerach syntetycznych, gdzie prawie każdy polimer liniowy występuje w kilku odmianach strukturalnych, różniących się właściwościami. Pominięcie takich informacji wyraźnie umniejsza ważność badań nad zjawiskiem tworzenia i transformacji jednej odmiany w inną.

W kolejnych punktach części literaturowej znajdują się informacje na temat: *Termodynamiki substancji polimorficznych, Teorii przemian fazowych, Kinetyki przemian fazowych*, w którym omówione zostały model Avramiego z modyfikacjami oraz model Ziabickiego dla przemian polimorficznych. W następnych podrozdziałach autor opisał badane materiały.

Jak powiedziano powyżej, przegląd literatury został ograniczony do opisów termodynamicznego i kinetycznego procesu przemian fazowych. Uderza brak krytycznego podsumowania przeglądu literatury, w którym uwypuklone zostałyby to co zostało wykonane zarówno w przypadku przemian związków niskomolekularnych jak i polimerów a co pozostaje do wyjaśnienia. Takie krytyczne podsumowanie dałoby wyraźne uzasadnienie podjęcia badań.

Cel rozprawy sformułowany został w rozdziale bez numeracji, prawdopodobnie miał być to rozdział II.

Ogólnym celem pracy było porównanie zmian termodynamicznych towarzyszących przemianom strukturalnym w siarce elementarnej, związku o małej i zdefiniowanej masie molekularnej oraz w polimerach: izotaktycznym polipropylenie (iPP) i polifluorku winylidenu (PVDF).

Poprzez wyznaczenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych autor poszukiwał odpowiedzi na następujące pytania:

- czy transformacja strukturalna w badanych substancjach jest determinowana dyfuzją, czy też jest bezdyfuzyjna
- czy przemiana jednej odmiany w drugą poprzedzona jest stanem metastabilnym, lub też zachodzi w jedynie obrębie fazy stałej. Ważnym celem było przeprowadzenie obliczeń z zastosowaniem modelu Ziabickiego dla wskazania jakie czynniki decydują o mechanizmie transformacji polimorficznej.

Opisy przeprowadzonych doświadczeń wraz z wynikami przedstawiono w rozdziale 3 zatytułowanym *Część doświadczalna*, gdzie na początku opisane zostały skrótowo znane techniki badawcze, a więc: różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), szerokokątowe rozpraszanie rentgenowskie (WAXS) z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, mikroskopia optyczna (MOP), spektroskopia w podczerwieni (IR) i spektroskopia Ramana. Natomiast szczegółowo opisano najnowszą i unikalną technikę ultraszybkiej kalorymetrii. Należy dodać, że badania w podczerwieni zostały wykonane w laboratorium w Salerno, gdzie autor przebywał na krótkoterminowym stażu, badania WAXS wykonane zostały w laboratorium DESY pod Hamburgiem, natomiast analizę termiczną z wykorzystaniem ultraszybkiej kalorymetrii autor przeprowadził podczas stażu naukowego na uniwersytecie w Rostocku.

Metodyka analizy pomiarów podana została w punkcie III.3. Lektura tego punktu nasuwa pytanie, po co autor powtórzył wzory podane w rozdziale I? Autor podaje, że w obliczeniach posłużył się parametrami termodynamicznymi notowanymi w literaturze, powstaje pytanie jakie parametry i gdzie notowane?

Obiekty badań stanowiły materiały komercyjne: siarka S_8 , izotaktyczny polipropylen (iPP) oraz polifluorek winylidenu.

Odpowiednie formy strukturalne były otrzymywane z fazy stopionej lub w przypadku PVDF z roztworu.

Podstawową metodą badawczą była termiczna analiza różnicowa (DSC) wspomagana ultraszybką kalorymetrią, szerokokątową dyfrakcją rentgenowską oraz mikroskopię optyczną w świetle spolaryzowanym (MOP).

Spektroskopię w podczerwieni oraz spektroskopię Ramana Kandydat stosował dla wstępnej charakterystyki materiałów, zwłaszcza siarki. Należy podkreślić, że charakterystyka siarki została przeprowadzona bardzo starannie.

Eksperymenty oraz pomiary wykonane zostały na dobrym poziomie, zgodnie z współczesnymi standardami. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt wykonanie eksperymentów metodą ultraszybkiej kalorymetrii na próbkach izotaktycznego polipropylenu i polifluorku winylidenu.

W rozprawie wyróżnić można dwa nurty badań, a mianowicie:

- analiza kinetyki przemian fazowych w S_8 , iPP oraz PVDF w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych a także przy ultra szybkich przemianach
- drugi nurt to symulacja numeryczna przebiegu zjawisk transformacji przy zastosowaniu nowego modelu Ziabickiego dla przemian polimorficznych.

Autor analizował zarówno położenie maksimum efektów termicznych procesu jak i powierzchnie pod krzywymi odpowiadające wartościom strumieni ciepła.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w rozdziale III. Przy czym w punkcie 4.1 na 38 stronach przedstawione są wyniki badań siarki S₈, punkt III. 4.2 dotyczy polipropylenu (20 stron), a w punkcie na 30 stronach III.4.3 zebrano rezultaty analizy PVDF. W ostatnim punkcie tego rozdziału przedstawiono efekty symulacji przemian polimorficznych według modelu Ziabickiego

W opracowaniu wyników przeprowadzonych w warunkach izotermicznych autor posługiwał się klasycznym modelem Avramiego i w oparciu o to równanie wyznaczał stałe szybkości k oraz parametr n określający mechanizm wzrostu kryształów. Natomiast dla eksperymentów w warunków nieizotermicznych stosował model niestacjonarny Ziabickiego, według którego określał nieliniowe zależności stopnia przemiany oraz zmienne wartości stałych szybkości k(t). Analizował również czasy indukcji oraz wartości temperatury przy maksimach zmian entalpii.

Przeprowadzone przez autora badania nad przemianami polimorficznymi siarki zawierają wiele nowych informacji na temat termodynamiki i kinetyki przemiany. Natomiast w omówieniu poszczególnych wyników uderza brak szerszych, uogólnionych wniosków w odniesieniu do danych literaturowych np. czy obserwowane przebiegi przemian egzo- lub endotermicznych mają podobny lub inny obraz w porównaniu do tych notowanych przez innych autorów.

Kandydat wykazał zależność czasu indukcji dla przemiany alfa-beta siarki od temperatury (str. 57 i 58) brakuje natomiast próby podania hipotezy dlaczego tak się dzieje, jaki to ma związek z mechanizmem przemiany strukturalnej?

Badając krystalizację siarki ze stopu (rozd. III.4.1.4) autor podaje że przeprowadził kilkadziesiąt prób, bo jak zaobserwował uzyskiwał duży rozrzut wyników. Czy podczas wielokrotnego topienia nie zachodziły zmiany w budowie molekularnej siarki, o której wspomina autor na stronie 52 oraz czy identyfikowano metodami spektroskopowymi (IR, Raman) próbki wielokrotnie topione ?

Interesującą obserwacją było zarejestrowanie aranżacji molekularnej siarki w strukturze formy gama. Objasniając zarejestrowane wykresy (Rys.30) autor podaje, że faza gama jest mniej stabilna niż beta, natomiast na następnej stronie podaje, że uporządkowanie fazy gama jest większe niż fazy beta. Jak to należy rozumieć? Przecież lepsze uporządkowanie, to niższa energia, czyli faza winna być stabilniejsza(?).

Przedstawiona analiza statystyczna, wskazuje na złożoność przemian fazowych w siarce. Jednakże objaśnienia rozrzutów rejestrowanych parametrów jedynie zarodkowaniem są zbyt lakoniczne.

W badaniach kinetyki przemian fazowych autor wyznacza między innymi stałe szybkości, posługując się wartościami odciętej (?). Przecież, jeśli traktujemy zależności $\log(-\ln(1-x))$ vs. $\log(t-t_{ind})$ jako zależność liniową to logk należałoby wyznaczać z rzędnej. Pobieżna obserwacja tych wykresów wskazuje, że byłyby to inne wartości niż to podano np. na wykresie 34a i b (?).

Należy dodać, że wyniki badań siarki zostały częściowo opublikowane w *Annals of the Polish Chemical Society* w roku 2004 we współautorstwie z promotorem doc. Sajkiewiczem.

Na stronie 88 autor konstatuje, że .."wyniki analizy kinetycznej należy traktować jako zgrubne przybliżenie" – ta krytyczna ocena wyników jest w pełni uzasadniona.

Wyniki uzyskane przez kandydata pokazują jak trudno jest precyzyjnie analizować przemiany strukturalne, nawet w takim, jak się wydawało się prostym materiale, jakim jest siarka elementarna.

Badania polimorfizmu w izotaktycznym polipropylenie było ambitnym zadaniem, bowiem zjawisko przemian fazowych w tym polimerze było wielokrotnie badane. Ostatnio szczególnie zainteresowanie budzi forma beta, przede wszystkim ze względu na właściwości mechaniczne. Dotychczas dość dokładnie określono warunki pojawiania się tej formy, natomiast pomimo wielu prac nie wyjaśnione pozostaje zagadnienie mechanizmu powstawania odmiany beta zwłaszcza na powierzchniach specyficznych nukleantów. Niewyjaśnionym problemem pozostaje również tworzenie się formy beta w określonych warunkach termicznych, bez udziału nukleantów a także mechanizm przemiany beta - alfa.

Należy zwrócić uwagę, że izotaktyczny polipropylen stosowany w doświadczeniach doktoranta był materiałem komercyjnym i najprawdopodobniej zawierał jakieś addytywy, które mogły spełniać rolę nukleantów formy beta. W rozprawie nie ma wzmianki o tym, że iPP był specjalnie oczyszczany.

Powstaje więc pytanie, czy powstawanie formy beta było wynikiem zmian termicznych czy też skutkiem działania addytywów.

W badaniach WAXS autor stwierdził obecność zaledwie 4 % formy beta, co jak wiadomo jest na granicy możliwości ilościowej oceny składników tą metodą. W metodzie DSC, natomiast endoterma przypisywanego formie beta może również zawierać składową egzotermiczną pochodzącą od procesu wtórnej krystalizacji. Tak więc ocena zawartości formy beta w takich niewielkich ilościach wymaga dużej ostrożności.

Przedstawione badania wzbogacają wiedzę na temat kinetyki przemian, jednak szkoda, że autor w dyskusji nie podkreśla istotnych nowości w jego pracy stwierdzając jedynie, że wyniki zmian termicznych towarzyszącym przemianom fazowym iPP są zgodne z wynikami innych autorów..

Analiza wyników badań w warunkach szybkiego chłodzenia wywołuje pytanie, czy podczas takich eksperymentów tworzyła się forma alfa iPP?

Zmiany strumienia ciepła w metodzie ultraszybkiej krystalizacji zarejestrowane podczas krystalizacji izotermicznej pokazano na rysunku 56. Interpretacja tych wykresów jest dyskusyjna, bowiem wiadomo, że faza mezomorficzna jest trwała do 70°C, czyli maksima wskazane na rys 56a najprawdopodobniej pochodzą od tej fazy, za wyjątkiem być może maksimum rejestrowanym przy 90°C. Idąc tym tokiem należałoby uznać wykresy na rysunku 57b jako odnoszące się do topnienia fazy mezo.

Inne nasuwające się pytanie, to czy zarejestrowane maksimum strumienia przy 130°C dotyczy topnienia fazy alfa (str. 104 i 105)? Ogólnie przyjęto że temperatura topnienia fazy alfa jest około 160°C. Niekiedy tylko, wspomina się w literaturze, że małe i bardzo zdefektowane kryształy fazy alfa topią się w temperaturze znacznie niższej niż 160°C. Brak właściwego komentarza ze strony autora jest przyczyną wątpliwości. Na rysunku 59 (str. 107) podano, że w wyniku ultraszybkiej krystalizacji obserwuje się duży rozrzut wartości n , w porównaniu do danych z DSC. Autor podaje, iż to wskazuje na różnice w mechanizmach krystalizacji. Należałoby zastanowić się, czy można bezpośrednio porównywać parametry krystalizacji próbek nanometrycznych w ultraszybkim kalorymetrze z próbkami analizowanymi w normalnym DSC. W tej pierwszej metodzie próbki krystalizują w warunkach ograniczonej przestrzeni i oddziaływanie powierzchni „obcych” na próbkę próbki jest znacznie większe, co może skutkować np. specyficznym zarodkowaniem ale też determinować mechanizm wzrostu. Co zresztą zostało przez autora zauważone przy omawianiu krystalizacji PVDF na stronie 134.

Wyniki badań przemian fazowych polifluorku winylidenu ze szczególnym uwzględnieniem odmiany strukturalnej beta przedstawiono w rozdziale 4.3. Należy dodać, że formę beta PVDF autor uzyskał poprzez krystalizację z roztworu dimetyloformamidu i identyfikował ją za pomocą WAXS oraz spektroskopii FT-IR.

Na początku rozdziału autor przedstawia szczegółową analizę składu fazowego odmian alfa i beta PVDF otrzymanych z roztworu w różnych temperaturach oraz krystalizowanych ze stopu. Istotną informacją jest wykazanie parametrów kinetycznych dla formy beta PVDF i porównanie ich z parametrami dla odmiany alfa. W tym miejscu analogiczna, jak powyżej uwaga dotycząca krytycznej oceny wyników w odniesieniu do ogólnych mechanizmów transformacji fazowej. Na przykład stwierdził, że maksimum szybkości krystalizacji odmiany beta jest o rząd większe niż odmiany alfa. Natomiast nie ma próby odpowiedzi na pytanie co jest tego przyczyną, czy może jest to związane z różnym oddziaływaniem międzymolekularnym determinowanym przez polarne grupy?

W wynikach dotyczących PVDF na uwagę zasługuje określenie równowagowej entalpii topnienia (ΔH^0) fazy beta.

Rozdział 4.4 to analiza możliwości zastosowania modelu Ziabickiego dla przemian polimorficznych. Autor przeprowadził szereg symulacji stosując literaturowe parametry termodynamiczne. Dopasowanie wyliczonych parametrów do wyników doświadczalnych wymaga właściwego doboru danych literaturowych. Jednym z dyskusyjnych parametrów są wartości napięcia powierzchniowego. Przyjmowanie wartości literaturowych może być błędne z uwagi na to, że powierzchnie rosnących elementów zależą od warunków eksperymentu i mogą silnie odbiegać od danych literaturowych.

Pomimo tych zastrzeżeń należy stwierdzić, że wyniki obliczeń pokazały przydatność modelu do jakościowej analizy przemian. Pozwalają oszacować i porównywać np. bariery energetyczne zarodkowania, wzrostu a także elementu dyfuzyjnego.

Ogólne podsumowanie otrzymanych wyników autor przedstawił w kolejnym nienumerowanym rozdziale, gdzie podane są wnioski w przeprowadzonych badań. Przedstawiono również analizę porównawczą parametrów krystalizacji dla siarki i badanych polimerów.

Ogólne wnioski są zgodne z uzyskanymi wynikami i nie budzą zastrzeżeń.

Z pośród wielu pomiarów przeprowadzonych przez mgra Gradysa za najbardziej interesujące należy uznać badania kalorymetryczne w zakresie bardzo szybkich zmian temperaturowych

Wyniki prac mają przede wszystkim znaczenie poznawcze, choć mogą być też pomocne w opracowaniu warunków termicznych technologii przetwarzania polimerów jak również siarki.

Poniżej kilka uwag i pytań szczegółowych:

- Na str. 34 autor pisze, że w komórce elementarnej kryształów formy gamma S_8 znajdują się dwie cząsteczki a w tabeli 1 wymienione są cztery (?)
- Autor stosuje nietypową kolejność w omawianiu wyników: najpierw omawia rezultaty, które przedstawione są na rysunkach na następnych stronach. Dla czytającego jest to dużym utrudnieniem.
- Część rysunków jest mało czytelna, np. rys 35, 37, 61, 65 itp.; na wykresach są różne opisy, raz autor opisuje temperaturę w stopniach Celsjusza w innym miejscu w skali Kelvina 9 rys 86, 87 88 i dalsze. Nie ułatwia to czytelnikowi analizy danych.

- Na str. 98 autor przyjął arbitralnie dwie składowe amorficzne dla iPP uzasadniając, że halo ma charakter asymetryczny; Równie dobrze można wykreślić kształt symetryczny. Podział na dwa rodzaje fazy amorficznej powinien być uzasadniony fizycznie. Czy na przykład znane są autorowi badania innymi metodami, które jednoznacznie uzasadniały taki podział?
- Autor stosuje wiele skrótów myślowych i w konsekwencji tekst w niektórych miejscach może być tylko zrozumiały dla autora. Jako przykłady mogą posłużyć poniższe cytaty, na stronie 105: „Powyższy fakt odzwierciedlają przebiegi ogrzewania zarejestrowane po procesach chłodzenia (Rys. 57b), które pokazują praktycznie identyczny przebieg przemian podczas ogrzewania dla szybkości chłodzenia”: albo na str. 123 : „... co skutkowało zaszumieniem sygnału, powodującym trudności w precyzyjnej analizie składu fazowego”, a w innym miejscu: „zmniejszenie elementów kinetycznych siarki” .
- na stronie 115 i dalszych podano szczegółowo sposób rozdzielania maksimum dyfrakcyjnych WAXS dla PVDF, czy to był inny sposób niż stosowany przy analizie obrazów iPP? czy przyjęcie równości szerokości połówkowych refleksów przy zmiennej temperaturze poprzedzone zostało odpowiednią analizą.

Pomimo powyższych uwag oraz kwestii dyskusyjnych podanych wcześniej stwierdzam, że rezultaty prezentowane w rozprawie zawierają nowe informacje, poszerzające a także pogłębiające wiedzę w zakresie fizyki przemian polimorficznych, zwłaszcza polimerów. Powyższa konstatacja poparta jest dołączonym spisem prac już opublikowanych lub przygotowanych do publikacji, w których mgr Gradys jest współautorem

Wykonane eksperymenty wraz z omówieniem rezultatów, pozwalają wyrazić opinię, że mgr Arkadiusz Gradys, potrafi kompetentnie posługiwać się wieloma technikami instrumentalnymi, a uzyskane wyniki interpretować.

PODSUMOWANIE

Biorąc pod uwagę całość rozprawy, można wyrazić opinię, że przedstawione wyniki mają określoną wartość poznawczą, że praca zawiera wiele nowych oryginalnych obserwacji pozwalających lepiej zrozumieć procesy przemian polimorficznych związków chemicznych.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia warunki przewidziane stosowną ustawą dla prac doktorskich i dlatego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie o dopuszczenie pana magistra Arkadiusza GRADYSA do kolejnych etapów postępowania kwalifikacyjnego oraz do publicznej dyskusji na temat rozprawy.