

DOC. DR HAB. ZBIGNIEW BARTCZAK
CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

SIENKIEWICZA 112, 90-363 ŁÓDŹ, TEL:+48 (42) 680.3237, FAX: +48 (42) 684.71.26,
e-mail: bartczak@bilbo.cbmm.lodz.pl

Łódź, 23.09.2009

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Arkadiusza Gradysa
pt. „Przemiany polimorficzne substancji małowcząsteczkowych i polimerów”.**

Podstawa prawna recenzji: Pismo Przewodniczącego Rady Naukowej IPPT PAN z dn. 19.06.2009r.

Praca doktorska mgr inż. Arkadiusza Gradysa wykonana została w Pracowni Fizyki Polimerów Zakładu Teorii Ośrodków Ciągłych IPPT PAN w Warszawie. Promotorem jest doc. dr hab. inż. Paweł Sajkiewicz.

Temat rozprawy dotyczy ważnego zagadnienia polimorfizmu tj. zdolności różnych substancji do występowania w wielu odmianach krystalograficznych, różniących się budową wewnętrzną, a wskutek tego również właściwościami. Zjawisko polimorfizmu jest powszechne w wielu materiałach zarówno małowcząsteczkowych (metalach, związkach nieorganicznych i organicznych) jak i w polimerach. Ze względu na istotne różnice właściwości poszczególnych odmian polimorficznych tej samej substancji zjawisko polimorfizmu ma bardzo duże znaczenie praktyczne. Z praktycznego, ale również i czysto poznawczego punktu widzenia bardzo ważne jest poznanie warunków powstawania a także mechanizmów przemian prowadzących do powstawania różnych odmian polimorficznych. Niestety, o ile dokonano identyfikacji odmian polimorficznych wielu substancji i poznano warunki ich powstawania, to wiedza na temat mechanizmów i kinetyki przemian polimorficznych jest wciąż ograniczona. Braki te są szczególnie widoczne w przypadku polimerów częściowo krystalicznych wykazujących polimorfizm. Dlatego też uważam, iż podjęcie tego tematu przez doktoranta było celowe i przemyślane. Tematyka rozprawy jest moim zdaniem w pełni uzasadniona. Wspomniane wyżej aspekty problemu zostały dostatecznie uwypuklone w części literaturowej pracy i w rozdziale zakreślającym cel i zakres pracy.

Rozprawa liczy 159 stron wraz rysunkami i wykresami, składa się z 4 rozdziałów i uzupełniona jest spisem ośmiu publikacji mgr inż. Gradysa związanych z tematem rozprawy, spisem rysunków oraz spisem cytowanej literatury, liczącym 99 pozycji.

Układ pracy jest tradycyjny, zawierający część wstępną – literaturową (rozdział I), przedstawienie celu i zakresu pracy, część doświadczalną (rozdział III), opisującą używane materiały i zastosowane techniki badawcze oraz przedstawiającą uzyskane wyniki doświadczalne wraz z ich dyskusją. Ostatni rozdział pracy zawiera podsumowanie i wnioski wyciągnięte na podstawie przeprowadzonych badań. Układ poszczególnych rozdziałów rozprawy jest logiczny i konsekwentny.

Po informacjach wstępnych, w rozdziale I, zatytułowanym „Przegląd literatury”, liczącym 29 stron, autor omawia stan wiedzy w zakresie poruszanej tematyki. Przegląd ten opiera się na 75 cytowanych monografiach i oryginalnych pracach badawczych. Autor w kolejnych podrozdziałach omawia wiedzę i odnotowane w literaturze wyniki prac na temat zjawiska polimorfizmu, termodynamiki substancji polimorficznych, teorii przemian fazowych, kinetyki przemian fazowych, a także przedstawia krótką charakterystykę substancji polimorficznych wybranych do badań w ramach rozprawy: siarki, izotaktycznego polipropylenu oraz polifluorku winylidenu.

Część literaturowa, przygotowana została w sposób staranny i przedstawiona przejrzysto. Przegląd literatury, obejmując szereg zagadnień niezbędnych do zrozumienia przeprowadzonych w rozprawie badań, jest adekwatny do podjętego w rozprawie złożonego i trudnego tematu. Przegląd ten prezentuje dobre podstawy wiedzy Autora w zakresie podjętych badań. Drobnie zastrzeżenie może budzić jedynie zbyt pobieżne moim zdaniem potraktowanie niektórych aspektów omawianych zagadnień, np. analizy znanych modyfikacji równania Avramiego dla procesów w warunkach nieizotermicznych czy proponowanych w literaturze mechanizmów przemian polimorficznych w iPP.

Analiza danych literaturowych w pełni uzasadnia cel podjętych badań, sformułowany w rozdziale II, zatytułowanym ‘Cel i zakres pracy’. Analizując stan wiedzy Doktorant znalazł wiele przesłanek wskazujących na celowość podjęcia zamierzonej pracy. W oparciu o tę analizę rzeczowo zdefiniował główne cele pracy. Zasadniczym celem rozprawy była porównawcza analiza przemian polimorficznych zachodzących w substancjach małowcząsteczkowych i w polimerach. Do badań wybrano substancje modelowe, dla których warunki powstawania odmian polimorficznych są względnie dobrze określone: siarkę jako modelową substancję niskocząsteczkową oraz izotaktyczny polipropylen (iPP) jako modelowy polimer. Autor postanowił dodatkowo włączyć do programu badań polifluorek winylidenu (PVDF), polimer wykazujący szereg przemian polimorficznych, lecz poznany w mniejszym stopniu niż iPP.

W ramach postawionego celu badań Autor postanowił przede wszystkim poznać mechanizm przemian polimorficznych i stwierdzić czy przemiany w badanych substancjach zachodzą poprzez

zarodkowanie i wzrost kryształów nowej fazy (mechanizm określany przez Autora chyba niezbyt fortunnie jako „mechanizm dyfuzyjny”) , czy też może z wykorzystaniem innego mechanizmu. Kolejnym istotnym zagadnieniem było sprawdzenie czy przemiany polimorficzne w badanych materiałach zachodzą bezpośrednio z fazy wyjściowej do docelowej czy też może z udziałem przejściowych struktur nierównowagowych. Należało również ustalić czy nie zachodzą przejścia pośrednie z udziałem fazy amorficznej, tj. *kryształ I* → *faza amorficzna* → *kryształ II*. Z uwagi na istotne różnice w budowie można było oczekiwać wyraźnych różnic w przebiegu przemian fazowych substancji niskocząsteczkowej i polimerów. Z tego względu badania zaplanowano w szerokim zakresie, uwzględniającym nie tylko przemiany *stricto* polimorficzne ale również te z udziałem fazy amorficznej. Badania doświadczalne Autor postanowił uzupełnić obliczeniami modelowymi (symulacjami numerycznymi), które miały okazać się pomocne w określeniu potencjalnych czynników wpływających na mechanizm przemian polimorficznych. Zaplanowano ponadto badania mające na celu określenie znaczenia efektów czasowych (relaksacyjnych) w kinetyce przemian fazowych.

Wybór celu i zakresu zaplanowanych badań uważam za całkowicie uzasadniony.

W pierwszej części rozdziału III „Część doświadczalna” (p. III.1-III.3) Autor przedstawił charakterystykę badanych materiałów oraz opis używanych technik badawczych i metodyki badań. Głównymi technikami były różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), ultraszybka kalorymetria, pozwalająca na pomiary przy szybkości zmian temperatury w zakresie 30-10000 K/s oraz dyfrakcja rentgenowska. Jako uzupełniające zastosowano techniki spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana oraz mikroskopii świetlnej. Wybór metod badawczych uważam za właściwy, adekwatny do rozwiązywania postawionych zadań. Opis materiałów oraz metod i urządzeń badawczych, zawarty w rozdziale III, nie budzi większych zastrzeżeń. Opisy metod przedstawione zostały właściwie. Wyjątek stanowi wciąż nowatorska metoda ultraszybkiej kalorymetrii, w opisie której zabrakło kluczowych informacji na temat sposobu przygotowania próbek wykorzystywanych nawet kilkusetkrotnie do kolejnych pomiarów oraz podjętych środków zapobiegających ich degradacji podczas cyklu pomiarowego. Ponadto, brak jest informacji weryfikującej hipotezę iż degradacja próbek została rzeczywiście wyeliminowana bądź istotnie ograniczona (np. przez porównanie wyników pomiarów w identycznych warunkach przeprowadzonych na początku i końcu serii pomiarowej pojedynczej próbki).

Zasadniczą, badawczą część rozprawy stanowi rozdział III.4 zatytułowany „Wyniki” liczący 96 stron (w tym 79 rysunków i 1 tabela) zawierający omówienie i dyskusję uzyskanych przez Autora wyników badań. Pomiary wykonane zostały na dobrym poziomie, zgodnie ze współczesnymi standardami.

W rozdziale dotyczącym przemian polimorficznych siarki (III.4.1) Autor przedstawił wyniki

badan strukturalnych i przemian fazowych $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow stop$, $stop \rightarrow \beta$, $stop \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \beta$ siarki S_8 w różnych warunkach termicznych, a także kinetyki wybranych przemian, analizowanej za pomocą równania Avramiego dla warunków izotermicznych oraz niestacjonarnego modelu Ziabickiego dla warunków nieizotermicznych. Uzyskane wyniki doświadczalne a także wykonane na ich podstawie symulacje numeryczne przedstawione w rozdz.III.4.4 pozwoliły stwierdzić, że mechanizmem przemian polimorficznych siarki jest zarodkowanie i wzrost kryształów nowej fazy, kontrolowane przez ruchliwość elementów kinetycznych. Stwierdzono również pojawianie się struktur nierównowagowych (metastabilnych, fazy γ i β) na drodze do form równowagowych (faza α).

Rozdział III.4.2 poświęcony został omówieniu uzyskanych wyników badań przemian fazowych obserwowanych w izotaktycznym polipropylenie w różnych warunkach termicznych (izotermicznych jak i nieizotermicznych w bardzo szerokim zakresie szybkości chłodzenia lub ogrzewania). Badania krystalizacji iPP ze stopu pokazały, że zarówno w warunkach izotermicznych jak i podczas chłodzenia ze stałą, umiarkowaną szybkością ($\leq 60K/min$) powstają równocześnie kryształy fazy α jak i β . Szczegółowa analiza krzywych topnienia oraz dyfraktogramów, uwzględniająca separację pików pozwoliła na oszacowanie końcowego składu fazowego badanych próbek. Oszacowania te mogą być niestety obciążone dość dużym błędem, ze względu na arbitralne przyporządkowanie pików do procesów topnienia lub rekrytalizacji poszczególnych faz, wyboru funkcji aproksymujących oraz dużą liczbę stopni swobody w procedurze rozdzielania pików. Nasuwa się również pytanie czy uwzględniony został tzw. 'efekt pamięci termicznej' – z doniesień literaturowych wiadomo, że faza β jest zdolna do rekrytalizacji do fazy α tylko wtedy, gdy próbka była chłodzona podczas procesu zestalania poniżej pewnej krytycznej temperatury $T_R^* \sim 100-110^\circ C$. W próbkach, nie chłodzonych podczas krystalizacji poniżej T_R^* kryształy β nie rekrytalizują do odmiany α podczas ogrzewania. W tym przypadku dochodzi często do przemiany $\beta' \rightarrow \beta''$, w trakcie której zachodzi doskonalenie sieci przestrzennej bardziej stabilnych krystalitów odmiany β'' . Dalsze ogrzewanie prowadzi do bezpośredniego stopienia krystalitów β'' , bez przechodzenia w krystality odmiany α . Efekt pamięci termicznej i możliwość rekrytalizacji $\beta \rightarrow \alpha$ jest wynikiem tworzenia się podczas chłodzenia materiału poniżej T_R^* pewnej niewielkiej liczby krystalitów fazy α , silnie rozproszonych pomiędzy sferolitami odmiany β , w procesie krystalizacji wtórnej. Podczas późniejszego ogrzewania materiału powodującego stapienie kryształów β , stabilne wciąż krystality α działają jako zarodki krystalizacji odmiany α , zapoczątkowując proces wzrostu nowych kryształów α z materiału ze stopionych krystalitów β , tj. rekrytalizacji $\beta \rightarrow \alpha$ (por. np. J.Varga, w: Polypropylene: structure, blends, composites, ed. J.Karger-Kocsis, Chapman, 1995). W związku z tym analiza krzywych topnienia i przyporządkowanie poszczególnych efektów cieplnych do odpowiednich przemian powinny uwzględniać historię termiczną próbki.

Analiza widm dyfrakcyjnych zebranych podczas krystalizacji izotermicznej próbek iPP pozwoliła na wyznaczenie krzywych konwersji obu faz krystalicznych w funkcji czasu. Uzyskane wyniki

wskazują, że w początkowych stadiach krystalizacji faza β pojawia się jako pierwsza. Po relatywnie szybkim początkowym przyroście ilości fazy β zaobserwowano zatrzymanie, a nawet lekki spadek zawartości fazy β . Obserwacja ta skłoniła Autora do postawienia hipotezy, że tworzenie fazy α następuje w rezultacie przemiany polimorficznej $\beta \rightarrow \alpha$, która w początkowym stadium krystalizacji może być ułatwiona ze względu na większą swobodę łańcuchów. W tym miejscu nasuwają mi się jednak ponownie pewne wątpliwości. Stopień krystaliczności wyznaczony za pomocą separacji dyfrakcyjnych pików krystalicznych i halo amorficznego zwykle obarczony jest sporym błędem, na pewno przekraczającym 1%. Zaobserwowane efekty zmian zawartości fazy β w początkowym etapie krystalizacji są jednak również rzędu 1%, czyli na poziomie błędu doświadczalnego. Stawianie całkiem odważnej hipotezy na podstawie takiego oszacowania, bez dodatkowych obserwacji doświadczalnych wydaje się więc dość ryzykowne i chyba nieco przedwczesne. Zgadzam się całkowicie ze zdaniem Doktoranta, iż zagadnienia te wymagają dalszych prac badawczych.

Należy w tym miejscu zauważyć, iż w świetle dotychczasowej wiedzy transformacja $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzić powinna raczej poprzez fazę ciekłą i wymaga stopienia krystalitów β i ponownej krystalizacji krystalitów odmiany α . Stopienie i ponowna krystalizacja wydają się być konieczne z powodu różnego ułożenia chiralnych łańcuchów w krystalitach obu odmian – część łańcuchów musi zmienić w tym procesie chiralność na przeciwną. (Według Garbarczyka bezpośrednia przemiana $\beta \rightarrow \alpha$ może zachodzić w 3 etapach: (1) rozluźnienie struktury poprzez rozciągnięcie łańcuchów, (2) obrót i równoległe przesunięcie łańcuchów – ruch śrubowy, (3) translację wzdłuż osi łańcuchów. Schemat ten nie tłumaczy jednak zadowalająco w jaki sposób i kiedy dochodzi do zmiany chiralności części makrocząsteczek. Xu, Martin i Arruda [52] sugerowali, że transformacja $\beta \rightarrow \alpha$ może zachodzić również jako przemiana fazowa typu ciało stałe \rightarrow ciało stałe podczas deformacji plastycznej kryształów β . Przemiana taka może być zrealizowana poprzez jednoczesny poprzeczny poślizg krystalograficzny wzdłuż płaszczyzny (300) lub (2 10) sieci odmiany β oraz deformacja tej sieci przez jej ścinanie, wszystko w obecności defektów konformacyjnych. Propagacja tych konformacyjnych defektów wzdłuż łańcuchów umożliwia odwrócenie skrętu helisy wymagane do zakończenia transformacji $\beta \rightarrow \alpha$. Uzyskane ostatnio wyniki Łęzaka [Polymer 2006, J.Pol.Sci.Phys. 2008] sugerują jednak, że również w tym przypadku transformacja $\beta \rightarrow \alpha$ podczas deformacji odbywa się z udziałem fazy przejściowej – mezofazy.)

Niezwykle interesujące są wyniki dotyczące przemian fazowych iPP i ich kinetyki uzyskane przez Doktoranta za pomocą ultraszybkiej kalorymetrii. Dzięki zastosowaniu różnych szybkości chłodzenia w bardzo szerokim zakresie $dT/dt=20-1000$ K/s udało się wyznaczyć pełną zależność szybkości krystalizacji od temperatury, uwzględniającą powstawanie faz α , $\alpha+\beta$, oraz mezofazy.

Równie ciekawe są wyniki badań transformacji fazowych w PVDF, opisane w rozdziale III.4.3 rozprawy. Rezultaty te są tym bardziej wartościowe, gdyż istotnie rozszerzają dotychczasową wiedzę o krystalizacji PVDF, w tym m.in. na temat kinetyki krystalizacji PVDF ze stanu stopionego. Wyniki uzyskane w warunkach dużego przechłodzenia za pomocą ultraszybkiej kalorymetrii mają wręcz charakter pionierski.

W rozdziale zatytułowanym „Podsumowanie i wnioski” Autor dokonał podsumowania wyników prezentowanych w rozprawie. Wnioski te są zgodne z uzyskanymi wynikami a ich sformułowania (być może poza dyskutowaną wcześniej hipotezą transformacji $\beta \rightarrow \alpha$) nie budzą żadnych zastrzeżeń. Prezentowane wyniki wraz z omówieniem i wnioskami wskazują jednoznacznie, że cel pracy został osiągnięty.

Redakcja pracy nie budzi żadnych zastrzeżeń. Rozprawa napisana jest starannie, poprawnym językiem, z interesującą szatą graficzną wzbogaconą licznymi kolorowymi wykresami ilustrującymi uzyskane wyniki badań, ułatwiającymi interpretację i zrozumienie badanych zjawisk. Sposób edycji pracy jest również poprawny: w całej pracy zauważyłem jedynie kilka błędów korektorskich.

Nieliczne moje uwagi krytyczne dotyczą niektórych interpretacji i sformułowań użytych w pracy, np.:

- s. 11. „Fazę amorficzną ciekłą (powyżej T_g) charakteryzuje stan elastyczny, a fazę szklistą (poniżej T_g) stan sprężysty.” - terminy elastyczny i sprężysty są synonimami. Powyżej temperatury zeszklenia polimer przechodzi do stanu kauczuko-podobnego.
- s. 28. Rysunek 7 jest zbędnym powtórzeniem Rysunku 1.
- s. 31. Równanie (66) – w drugim wierszu powinno być t^4 zamiast t^3 .
- s. 48. Siatka mikroskopu konfokalnego o rozdzielczości raczej 1200 linii na 1mm a nie nm.
- s.63. Badając przemianę $\beta \rightarrow \alpha$ w warunkach izotermicznych Autor postuluje istotne obniżenie się ciepła przemiany $\Delta H_{\beta\alpha}$ dla $T < 25^\circ\text{C}$, chociaż wniosek ten oparty jest w zasadzie na pojedynczym wyniku dla $T=4^\circ\text{C}$ (Rys.24). Po jego odrzuceniu ciepło przemiany w zakresie temperatur 10-50°C można by szacować jako bliskie teoretycznej wartości 12.5J/g. W dyskusji, na podstawie analizy danych DSC przemiany odwrotnej zachodzącej podczas ogrzewania, odrzucona została hipoteza niekompletnej przemiany, zatrzymywanej w niskich temperaturach z powodów kinetycznych. Nie da się jednakże wykluczyć, iż do ukończenia przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ mogło dojść podczas ogrzewania próbki w zakresie temperatur powyżej $T_{\beta\alpha}$, $T=10-60^\circ\text{C}$, tj. znacznie poniżej piku $T_{\alpha\beta}$ (por. Rys.25a). Wydaje się, iż w celu zweryfikowania postawionej hipotezy należałoby wykonać dodatkowe pomiary dyfrakcyjne próbki bezpośrednio po przemianie $\beta \rightarrow \alpha$. Z drugiej strony, na korzyść hipotezy zatrzymania przemiany z przyczyn kinetycznych mogą świadczyć wyniki

uzyskane dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ w warunkach nieizotermicznych pokazujące obniżanie się obserwowanego ciepła przemiany przy dużych szybkościach chłodzenia (Rys.28).

- s.115.** Analizę składu fazowego PVDF na podstawie pomiarów WAXS prowadzono w oparciu o wartości intensywności po korekcji Lorentza, podczas gdy w podobnych obliczeniach dla iPP korekcja ta nie była stosowana. Doktorant nie wyjaśnił czy konieczność zastosowania korekcji Lorentza wynikała z zastosowania innego układu pomiarowego (np. płaskiego licznika 2-D ?) czy też z innych przyczyn.
- s.132.** Autor stwierdza zarodkowanie sporadyczne podczas krystalizacji izotermicznej fazy α PVDF w zakresie wysokich temperatur krystalizacji na podstawie wykładnika Avramiego $n=4$, obserwowanego dla jednej tylko próbki. Dla pozostałych próbek krystalizowanych w zakresie temperatury 150-160°C wykładnik ten jest zbliżony do $n=3$, co sugeruje raczej wzrost kryształów na zarodkach predeterminowanych.
- s.140.** Obliczona teoretyczna temperatura przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w iPP wyniosła aż 1219K. Mogę się domyślać, że Autor wykorzystał do tego oszacowania równanie (13), $\Delta g = \Delta h \Delta T / T_0$, słuszne jedynie w pobliżu T_0 . Na tej podstawie wnioskowane są małe wysokości barier energetycznych zarodkowania i wzrostu kryształów dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ na drodze do termodynamicznie stabilnej fazy α .
- s.141/142.** Najlepsze dopasowanie krzywych obliczonych na podst. modelu Ziabickiego do wyników doświadczalnych uzyskano zakładając m.in. gęstość zarodków predeterminowanych na poziomie $N^{L\alpha} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Jest to wielkość zupełnie nierealistyczna – prowadzi do średniego promienia sferolitów poniżej 0.1 μm .

Wyniki symulacji przedstawione na Rys. 88 wskazują niemal identyczną kinetykę krystalizacji w $T=123^\circ\text{C}$ (Rys.88a) i w $T=130^\circ\text{C}$ (Rys.88b) przy ustalonych pozostałych parametrach symulacji (tymczasem wyznaczona doświadczalna szybkość krystalizacji w 123°C jest ok. 4-krotnie większa niż w 130°C - por. Rys.53). Z drugiej strony zablokowanie krystalizacji fazy β (zał. $N^{L\beta}=0$) prowadzi w tej samej temperaturze krystalizacji $T=123^\circ\text{C}$ do drastycznego spowolnienia procesu krystalizacji (por. Rys. 88a i 88c). Wynik ten nie został w pracy skomentowany.

Uwagi powyższe jak i te sformułowane wcześniej nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej rozprawy. Podjęcie tematu badań w rozprawie było w pełni uzasadnione jego dużym znaczeniem poznawczym i praktycznym, a uzyskane wyniki w pełni odpowiadają postawionemu celowi badawczemu. Realizacja postawionych zadań badawczych odznacza się dużą starannością w zakresie doboru materiałów, zastosowanych metod doświadczalnych oraz sposobu przeprowadzenia badań, co stwarza podstawy do wysokiej wiarygodności uzyskanych wyników i właściwego wnioskowania. W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr inż. Gradysa wnosi oryginalny i

znaczący wkład do wiedzy o zjawiskach polimorfizmu w polimerach częściowo krystalicznych i spełnia wymagania ustawy o stopniach i tytule naukowym. Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Gradysa do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Wyniki badań opisanych w rozprawie zostały już opublikowane w postaci 8 artykułów naukowych, których spis dołączono do rozprawy. Publikacje te zostały już zauważone w literaturze światowej i mimo krótkiego czasu od ich ukazania się są już 15-krotnie cytowane (z wyłączeniem autocytowań).

PODSUMOWANIE

Podsumowując, bez wątpliwości stwierdzam, iż recenzowana rozprawa spełnia warunki przewidziane stosowną ustawą dla prac doktorskich i dlatego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN o dopuszczenie Pana mgr inż. Arkadiusza Gradysa do kolejnych etapów postępowania kwalifikacyjnego i do publicznej dyskusji na temat rozprawy.

Doc. dr hab. Zbigniew Bartczak