

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska

Kraków, 28.04.2020r.

Recenzja

w postępowaniu habilitacyjnym dr. Artura Różańskiego w oparciu
o cykl powiązanych tematycznie publikacji pt.
„Zrozumienie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów
krystalizujących”.

Dr Artur Różański ukończył w 2004r. studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu i został zatrudniony w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, początkowo na stanowisku chemika, a od 2006r. asystenta. W 2010r. na podstawie uchwały Rady Naukowej CBMM PAN w Łodzi uzyskał stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Rozprawa doktorska pt. „Initiation of cavitation during drawing of crystalline polymers”, wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Gałęskiego, została wyróżniona. Od 2011r. dr Różański jest zatrudniony w Centrum na stanowisku adiunkta.

Ocena osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe dr Artura Różańskiego, stanowiące podstawę do ubiegania się o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie Inżynieria materiałowa, zostało zatytułowane „Zrozumienie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów krystalizujących”. Tytuł ten brzmi dość dziwnie; zdaniem recenzenta lepiej oceniane osiągnięcie opisywałyby inne tytuły, np. „Zrozumienie wpływu fazy amorficznej na wybrane właściwości polimerów krystalizujących” - w analogii do tytułu pracy nr 2 w cyklu habilitacyjnym „Influence of ... on selected properties of semicrystalline polymers”, lub „Zrozumienie roli fazy amorficznej w zmianach wybranych właściwości polimerów krystalizujących”. Osiągnięcie naukowe

zostało przedstawione w cyklu dziewięciu publikacji w czasopiśmie „Progress in Polymer Science” (praca przeglądowa), „European Polymer Journal” (x1), „Polymer” (x2), „Macromolecules” (x1), „Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics” (x3) i „Polymer Testing” (x1). Wymienione czasopisma stanowią uznane w obszarze nauki o polimerach periodyki, w szczególności czasopisma „Macromolecules” i „Polymer”. Oprócz monoautorskiej pracy w czasopiśmie „Polymer Testing”, większość prac to publikacje dwu- i trzyautorskie; wkład dr Różańskiego w ich powstanie był dominujący i wynosił 40-90 %.

Osiągnięcie naukowe obejmuje określenie roli fazy amorficznej i jej wpływu na wybrane właściwości polimerów semikrystalicznych i opis mechanizmów procesów odkształcania. W modelu dwufazowym polimerów częściowo krystalicznych, faza bezpostaciowa istotnie wpływa zarówno na strukturę interfazy, jak i właściwości polimeru. Badania fazy amorficznej są trudne, a modele opisujące jej budowę wciąż niepełne. Ponadto, lokowanie się dodatków oraz produktów niżej cząsteczkowych w obszarach bezpostaciowych dodatkowo komplikuje opisy strukturalne. W tym kontekście podjęcie tematyki analizy wpływu zjawisk aktywowanych w fazie bezpostaciowej na przebieg deformacji plastycznej i właściwości termo-mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych przez Habilitanta należy uznać za logicznie uzasadnione i z wszech miar wskazane.

Dr Różański przeprowadził analizę zjawiska kawitacji – tworzenia dziur i nieciągłości – podczas jednoosiowego rozciągania (odkształcania) polimerów semikrystalicznych, uwidaczniającego się bieleniem materiału. W oparciu o dane zaczerpnięte z literatury i wyniki badań własnych zestawiał kryteria warunkujące współistnienie deformacji fazy krystalicznej i kawitacji w obszarach amorficznych. Opisał rolę czynników strukturalnych i warunków eksperymentalnych w przebiegu zjawiska kawitacji, co przyczyniło się do opracowania koncepcji dalszych własnych prac eksperymentalnych oraz pogłębionej interpretacji uzyskanych wyników.

Przedmiotem badań prowadzonych przez Habilitanta było określenie wpływu związków małych cząsteczkowych – stabilizatorów, oraz oligomerów na zmiany struktury fazy amorficznej komercyjnie dostępnych iPP, HDPE i LDPE. Po usunięciu dodatków w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem CO₂ w stanie nadkrytycznym, metodą PALS stwierdzono zwiększenie udziału i średniego rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej. Oprócz zmiany wybranych właściwości polimeru, np. właściwości barierowych, usunięcie dodatków nie-polimerowych

skutkowało zintensyfikowaniem zjawiska kawitacji. W toku dalszych badań, dr Różański wprowadził do polipropylenu na drodze sorpcji wosk i nonadekan (udział kilkuprocentowy); modyfikatory, jak potwierdziły wyniki badań kalorymetrycznych i rentgenowskich, lokowały się w obszarze fazy amorficznej i powodowały obniżenie naprężenia na granicy plastyczności. Ten interesujący efekt został wyjaśniony poprzez zwiększenie odległości międzylamelarnych i zmiany stanu naprężenia sieci molekularnej fazy amorficznej powodujące proporcjonalne zmiany stanu naprężenia fazy krystalicznej. Sposób wyjaśnienia opisanego zjawiska może być przydatny także w odniesieniu do zmian właściwości innych polimerów, w tym polimerów inżynierskich, takich jak poliamidy, które wykazują tendencję do absorbowania związków małowcząsteczkowych, np. wody. Zaproponowany mechanizm został następnie wykorzystany przez Habilitanta do wytłumaczenia istoty zmian właściwości mechanicznych układów polimer/modyfikator, wytworzonych poprzez homogenizację składników w stanie stopionym. Taki sposób przygotowania mieszanin powodował, w odróżnieniu od układów wytwarzanych poprzez sorpcję, pęcznienie obszarów międzylamelarnych i naprężenie fragmentów makrocząsteczek łączących sąsiednie kryształy. Kontynuując badania w zakresie układów PP/nonadekan o większej zawartości modyfikatora małowcząsteczkowego, dr Różański zaobserwował stopniowe zmniejszanie wartości naprężenia na granicy plastyczności ze wzrostem udziału dodatku, przy czym nie następowała zmiana grubości kryształów i stopnia krystaliczności polimeru. W zależności od zawartości nonadekanu, oprócz spęcznienia obszarów międzylamelarnych, zachodzi bowiem również zmniejszenie przekroju efektywnie przenoszącego naprężenia rozciągające oraz zwiększenia stopnia deformacji w obszarach międzysferolitycznych. Analizując wartości temperatury topnienia kryształów PP w funkcji udziału wagowego nonadekanu, Habilitant wskazał na istotną kwestię wyznaczania grubości kryształów lamelarnych na podstawie wzoru Gibbs'a-Thompson'a w sytuacji, gdy zmiana temperatury topnienia kryształów, wyznaczana przy zastosowaniu metody DSC, nie jest spowodowana zmianą ich grubości, lecz zmianą rzeczywistej wartości równowagowej temperatury topnienia kryształów. Dla szerokokątowych pomiarów rentgenowskich układów, w których nastąpiło spęcznienie fazy bezpostaciowej, obserwowanemu zwiększeniu wartości długiego okresu nie towarzyszy zmiana grubości kryształów; jednak zastosowanie metody SAXS z wykorzystaniem funkcji korelacji prowadzi do wyznaczenia wiarygodnych wartości grubości kryształów.

Modyfikacja PP nonadekanem i woskiem powodowała zanik zjawiska kawitacji podczas odkształcania jednoosiowego, a kluczową rolę w wyjaśnieniu tego efektu odrywa objętość swobodna wyrażona poprzez średni rozmiar porów, wyznaczany metodą PALS. Uzyskane wyniki ukazały ciekawą zależność dla układów PP/modyfikator, zgodnie z którą zanikowi zjawiska kawitacji odpowiada zwiększenie średniego rozmiaru porów objętości swobodnej fazy bezpostaciowej polipropylenu. Dr Róžański przedstawił logicznie uzasadnione wytłumaczenie tego stanu rzeczy na podstawie analizy zmian odległości międzylamelarnych i ich wpływu na średni rozmiar porów objętości swobodnej. Pomiary PALS umożliwiły również określenie udziału dodatku w obszarach międzylamelarnych w odniesieniu do całkowitej zawartości modyfikatora w obszarach niekryształicznych.

Do interesujących wniosków doprowadziła Habilitanta analiza indukowanego deformacją rozwoju struktury lamelarniej przejawiającego się m.in. pocienieniem lub pogrubianiem lamel, wykazując, że struktury lamelarne i faza amorficzna tworzą dwu-warstwę, która podczas odkształcania ulega pocienianiu aż do rozerwania, gdy, w analogii do pęknięcia warstw cieczy, napięcie międzyfazowe przekroczy wartość wytrzymałości na ścinanie. Obliczona krytyczna grubość dwu-warstwy, dla której zachodzi pęknięcie, odpowiada wartości długiego okresu, dla której zanika sygnał pochodzący od struktury lamelarniej PP. W ew. dalszych pracach w tym obszarze badawczym warto byłoby odnieść się do kwestii wpływu modyfikatorów na zachowanie się tzw. sztywnej frakcji amorficznej (Rigid amorphous fraction – RAF, interfaza na granicy fazy amorficznej i kryształicznej) i mobilnej frakcji amorficznej (mobile amorphous fraction - MAF) polipropylenu, i ich roli w przebiegu zjawisk aktywowanych w fazie bezpostaciowej na rozwój deformacji plastycznej, jako że RAF/MAF wywierają wpływ zarówno na sposób tworzenia się fazy kryształicznej, ew. jej reorganizacji [Q. Zia et al., Rigid Amorphous Fraction in Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2008, 41, 8095-8102], jak i na stabilizowanie (zagregowanej) mezofazy [R. Androsch et al., Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene), *Polymer*, 2010, 51, 4639–62; J.E.K. Schawe, Mobile amorphous, rigid amorphous and crystalline fractions in isotactic polypropylene during fast cooling, *J Therm Anal Calorim*, 2017, 127, 931–937].

Dr Róžański zweryfikował również hipotezę dotyczącą wpływu zjawiska kawitacji na zmniejszenie naprężenia na granicy plastyczności. Porównując układy nie-kawitujące z kawitującymi i uwzględniając efekt pre-deformacji kryształów, stwierdził, że

zjawisko kawitacji nie wpływa na wartość naprężenia na granicy plastyczności. Korzystając z zaawansowanych narzędzi badawczych opartych o promieniowanie synchrotronowe, jak również techniki TEM, Kandydat określił wpływ zjawiska kawitacji na proces fragmentacji lamel; z uwagi na niejednorodności strukturalne, wielkość regularnych krystalitów była znacznie mniejsza od całkowitych wymiarów (długość/szerokość) kryształów lamelarnych, a sam proces fragmentacji zachodzi etapowo. Aktywacja różnych mikromechanizmów deformacji plastycznej prowadzi do różnej szybkości zmian wielkości krystalitów w zależności od analizowanego kierunku. Zjawisko kawitacji wywierało intensywniejszy wpływ na fragmentację krystalitów dla populacji lamel wykazujących orientację równoległą do kierunku deformacji. Analizując rolę kawitacji w odniesieniu do intensywności efektów cieplnych towarzyszących odkształcaniu, Habilitant stwierdził, że dla układów kawitujących temperatura mierzona w strefie deformacji była wyższa aniżeli dla materiałów nie-kawitujących dla określonego poziomu lokalnego odkształcenia. Nastąpiło również zwiększenie różnicy w efektach cieplnych deformacji układów nie-kawitujących i kawitujących w warunkach zwiększonej szybkości odkształcania.

Ocena osiągnięcia naukowego dr Artura Różańskiego, będące podstawą wniosku o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie Inżynieria materiałowa, a dotyczącego określenia wpływu fazy amorficznej na wybrane właściwości polimerów krystalizujących i przebieg zjawiska kawitacji, jest w pełni pozytywna.

Ocena istotnej aktywności naukowej

Istotna działalność naukowa dr Różańskiego obejmowała badania nanokompozytów polipropylenowych, polietylenowych i polilaktydowych z montmorylonitem, formowanych do postaci folii metodą wytłaczania z rozdmuchem oraz, dla układów opartych o polilaktyd, wytwarzanych również metodami prasowania na gorąco i wytłaczania. Przedmiotem badań było określenie wpływu odkształceń ścinających na przebieg krystalizacji polipropylenu w kompozytach PP/MMT oraz, dla układów PP/krzemionka, wpływ funkcjonalizacji powierzchni dodatku na jego zdyspergowanie w matrycy polimerowej. Habilitant zaangażował się również w prace badawcze w zakresie współwytłaczania w celu otrzymywania folii wielowarstwowych, m.in. z poli(tlenku etylenu) i kopolimeru etylenu z kwasem

akrylowym, o bardzo korzystnych właściwościach barierowych. Warto wskazać, że wyniki tych prac zostały przedstawione w czasopiśmie „Science”. Tematykę folii wielowarstwowych, także modyfikowanych grafenem, Kandydat rozwijał podczas staży naukowych w Eindhoven University of Technology (EUT) i ParisTech w Paryżu. Współpraca w grupą badaczy z EUT nad otrzymywaniem oraz oceną struktury i właściwości nowych poliestrów i poliamidów z surowców odnawialnych, kontynuowana po powrocie dr Różańskiego do kraju, przyniosła szereg interesujących wyników, stanowiących podstawę wspólnych publikacji w uznanym czasopiśmie „Macromolecules”. Wspólna tematyka badawcza została następnie poszerzona o kopolimery laktonów oraz kopolimerów blokowych zawierających struktury polipropylenowe i polistyrenowe.

Dorobek naukowy dr Artura Różańskiego obejmuje 37 publikacji naukowych w czasopismach indeksowanych w bazie Web of Science (WoS), z czego 29 zostało opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, oraz licznych wystąpień konferencyjnych w kraju i zagranicą. Jest współtwórcą jednego patentu i jednego zgłoszenia patentowego oraz sześciu publikacji w czasopismach spoza bazy WoS i wydawnictwach konferencyjnych. Sumaryczny Impact Factor wynosi 177, indeks Hirscha i liczba cytowań (bez autocytowań) wg WoS odpowiednio 19 i 887. Wymienione parametry mają bardzo wysokie wartości i świadczą o publikowaniu przez Habilitanta wyników badań w uznanych czasopismach naukowych oraz znacznym odzewie środowiska naukowego.

Istotną działalność naukową dr Artura Różańskiego oceniam pozytywnie. Dorobek naukowy Habilitanta bardzo znaczący i z nadmiarem spełnia wymagania ustawowe stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Dr Artur Różański, z uwagi na charakter zatrudnienia w instytucie PAN, nie prowadził regularnej działalności dydaktycznej. Sprawował opiekę nad pięcioma studentami Politechniki Łódzkiej i Uniwersytetu Łódzkiego, którzy w Centrum odbywali 2-4 tygodniowe praktyki oraz przeprowadził w 2012r. wykład na studium doktoranckim CBMM poświęcony otrzymywaniu folii wielowarstwowych. W ramach łódzkiego Festiwalu Nauki wielokrotnie uczestniczył w pokazach pracowni dla grup

szkolnych. Habilitant pełnił rolę kierownika dwóch projektów badawczych NCN – Sonata i Sonata Bis, oraz był wykonawcą w 11 projektach, m.in. finansowanych przez NCBiR (POIG), NCN i UE (badania na synchrotronie w Hamburgu). Otrzymał stypendium MNiSzW dla wybitnych młodych naukowców (2014r.), nagrody Wydziału IV i Oddziału PAN w Łodzi, oraz nagrody Dyrektora CBMM PAN w Łodzi za najczęściej cytowane prace naukowe. Brał udział w pracach komitetu organizacyjnego The 75th meeting „Subcommittee Structure and Properties of Commercial Polymers”, IUPAC Polymer Division, Łódź 2017r., jak również pełnił rolę recenzenta 11 prac złożonych do redakcji czasopism naukowych, w tym „Macromolecules” i „Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics”. Jest promotorem pomocniczym w dwóch przewodach doktorskich i wygłosił sześć wykładów „na zaproszenie”, w tym w zagranicznych jednostkach naukowych. Odbił wspomniane już staże zagraniczne w Holandii (18 miesięcy) i Francji (4 miesiące) oraz kilka wizyt naukowych, m.in. w Centre Nationale di Reccerche w Pizie i Institute of Macromolecular Chemistry w Pradze. Wykonał osiem opracowań na zamówienie różnych instytucji i firm, w tym Polskiego Radia S.A., ITB „Moratex” i Grupy Azoty S.A.

Ocena przedstawionej działalności dr Różańskiego jest pozytywna.

Podsumowując stwierdzam, że ocena działalności zawodowej dr Artura Różańskiego w zakresie działalności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej jest wysoka. W cyklu publikacji pt. „Zrozumienie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów krystalizujących” Habilitant przedstawił oryginalne wyniki naukowe dotyczące określenia roli fazy amorficznej i jej wpływu na wybrane właściwości polimerów semikrystalicznych i opis mechanizmów procesów odkształcania. Tematyka badawcza, podjęta przez Habilitanta, dotycząca analizy wpływu zjawisk aktywowanych w fazie bezpostaciowej na przebieg deformacji plastycznej i właściwości termo-mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych, jest istotna dla rozwoju wiedzy o charakterze fundamentalnym, jak również aplikacyjnym. Osiągnięcia naukowe dr Różańskiego wskazują na jego znaczny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa. Habilitant jest współautorem licznych publikacji naukowych w uznanych czasopismach, jak również bierze czynny udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Osiągnięcia naukowe Kandydata

spełniają wszelkie warunki ustawowe w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego. Na tej podstawie wnoszę do Komisji Habilitacyjnej o pozytywne rozpatrzenie i skierowanie do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie wniosku o nadanie dr Arturowi Różańskiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych, dyscyplinie inżynieria materiałowa.

un —