

Warszawa 20 grudnia 2013

Prof. dr hab. Krystyna Jabłońska
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Czesława Ślusarczyka pt.
„*Krystalizacja w układach polimerowych – badania metodami szerokokątowej (WAXS) i małokątowej (SAXS) dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego*”
oraz ocena dorobku naukowego

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa habilitacyjna składa się z 9. publikacji pochodzących z okresu 1999-2013 a więc 14 lat. Prace te zostały wybrane z 52 publikacji znajdujących się, według bazy Web of Science, w dorobku autora. Prace wchodzące w skład rozprawy dotyczą szeregu aspektów związanych z procesem krystalizacji w układach polimerowych, którym zajmował się autor na przestrzeni 14 lat pracy po uzyskaniu stopnia doktora w roku 1997. Rozprawa zawiera wyniki badań, które autor zebrał w trzy grupy tematyczne: synchrotronowe badania procesu krystalizacji polietylenu w czasie rzeczywistym (H1, H2); krystalizacja poli(tlenku etylenu) w mieszaninie z jonomerem styrenowym (H3-H7); oraz badania struktury nadcząsteczkowej barwionych włókien polipropylenowych i mieszaniny poli-propylenu z protonowaną polianiliną (H8, H9). Prezentowane rezultaty badań powstały w wyniku twórczego rozwijania przez habilitanta metod analizy wyników badań, głównie metodami SAXS i WAXS oraz ich interpretacji. Tematyka prowadzonych badań ze względu na stały postęp w zakresie produkcji polimerów i wymagań co do ich właściwości jest bardzo aktualna, a stosowane przez autora metody wykorzystujące również promieniowanie synchrotronowe dostarczają unikatowych informacji.

Obydwie prace wchodzące w zakres wspomnianej pierwszej grupy prac są jedno autorskie. Pierwsza z nich raportuje przebieg krystalizacji izotermicznych polietylenu o wysokiej gęstości w czasie rzeczywistym. Praca ta potwierdziła doświadczalnie przewidywaną na podstawie modeli teoretycznych rolę heksagonalnej fazy metastabilnej w procesie krystalizacji tego materiału. Pomiar SAXS zostały przeprowadzone na nie istniejącym już synchrotronie DORIS w DESY Hamburg. Autor zastosował bardzo pomysłowy sposób przeprowadzania pomiarów w ustalonej temperaturze zaczynając od próbki stopionej w temp. 200 C. Umożliwiło to rejestracje parametrów charakterystycznych dla procesu krystalizacji polimeru w funkcji czasu oraz temperatury startując z tego samego stanu wyjściowego. Wykazano, że obecność fazy heksagonalnej, w której makrocząsteczki polietylenu wykazują dużą mobilność umożliwia szybką krystalizację poprzez mechanizm pogrubiania (duży współczynnik B_1). Efekt ten zaobserwowano dla temp. powyżej 118 C. Natomiast w niższych temp. współczynnik ten jest znacznie niższy i typowy dla krystalizacji bezpośrednio w stabilnej fazie rombowej. Uzyskanie tych wyników wymagało starannego przygotowania danych doświadczalnych i eliminacji niepożądanych efektów. Procedura ta została również starannie omówiona. Został przeanalizowany ponadto rozkład grubości lamel krystalicznych w czasie procesu krystalizacji. Rozkład ten jak wykazał autor jest źródłem dodatkowych,

istotnych informacji o procesie krystalizacji, a niewielu naukowców poddawało go analizie. W drugiej pracy opublikowanej znacznie wcześniej bo 2004 roku, stosował autor tą samą metodę doświadczalną do wyznaczenia struktury podczas nieizotermicznej krystalizacji i topnienia mieszaniny dwóch rodzajów polietylenów, polietylenu wysokiej gęstości i jednorodnego kopolimeru etylen-1-alken. Ten ostatni materiał jest materiałem modelowym do badań wpływu poszczególnych parametrów struktury łańcucha komonomerów na proces krystalizacji. W pracy tej zaproponował autor ciekawy sposób wyznaczania charakterystycznych parametrów krystalizacji polimerów w przypadku gdy zarówno minimum jak i maksimum jednowymiarowej funkcji korelacji SAXS nie jest dobrze wyodrębnione w serii widm śledzących proces krystalizacji co miało miejsce w badanej mieszaninie. Zastosowanie zaproponowanej przez autora metody analizy funkcji korelacji serii krzywych pozwoliło ustalić tworzenie się w trakcie krystalizacji bimodalnego rozkładu grubości lamel krystalicznych.

Praca oznaczona jako H7 jest również jedno autorska i została przyporządkowana do grupy drugiej. Pozostałe prace wchodzące w zakres rozprawy habilitacyjnej są wiele autorskie. Udział autora w pracach wielu autorskich jest dobrze wyodrębniony i określony zarówno przez autora jak i w oświadczeniach współautorów nie tylko procentowo ale i merytorycznie. Udział prof. Włochowicza został określony jedynie przez habilitanta ze względu na zły stan zdrowia profesora potwierdzony przez dziekana Wydziału Nauk o Materiałach, Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej prof. Jarosława Janickiego. Wszystkie prace są wynikiem współpracy z naukowcami z macierzystej jednostki i Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu. Większość prac wchodzących do rozprawy stanowi właśnie drugą grupę tematyczną. Przedmiotem tych prac jest charakteryzacja za pomocą metody WAXS, SAXS, XRD i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz SEM mieszanin politlenku etylenu i kopolimeru styrenu z kwasem akrylowym neutralizowanych różnymi kationami. Mieszaniny tego typu obniżają krystaliczność czystego politlenku, która jest niepożądana w wielu zastosowaniach w tym np. jako elektrolit stały wykorzystywany do produkcji baterii. Dwie z tych prac H3 i H4 zostały opublikowane w specjalistycznym czasopiśmie European Polymer Journal i są najczęściej cytowane z pośród prac habilitacyjnych. Podstawową techniką badawczą w tych pracach była SAXS, co podkreślono w podtytułach prac. Badano jonometry wytworzone dwoma metodami, a mianowicie kopolimeryzacji w masie i kopolimeryzacji w emulsji. Wyznaczono czynniki wpływające na klasteryzację grup jonowych stwierdzając, że zależy ona zarówno od rodzaju kationu zobojętniającego jak i od metody otrzymywania jonometru. W pracy H5 zbadano podobne mieszaniny ale zobojętnione jonami Na^+ . Charakteryzacji materiału dokonano za pomocą metody WAXS. Wykazano częściową mieszalność składników, która wskazuje na silne oddziaływania między składnikami. Zapostulowano, że obecne w grupach eterowych atomy tlenu mogą koordynować jony metali alkalicznych. Podobne efekty raportowano w literaturze dla mieszaniny z poli(α -L-glutaminianu) sodowego. Stwierdzono również, że wielkość obszarów krystalicznych w badanych mieszaninach w niewielkim stopniu zależy od zawartości grup jonowych w jonomerze natomiast zależy od składu mieszaniny, natomiast rozmiary krystalitów zależą od zawartości jonometru. W kolejnej pracy z tej grupy H6 wyznaczono rodzaj usytuowania składnika amorficznego mieszaniny względem składnika semikrystalicznego. Metodą badawczą była tutaj SAXS. Analiza krzywych SAXS wykazała jednoznacznie, że składnik

amorficzny mieszaniny nie wchodzi w obszar pomiędzy lamelami krystalicznymi, ale znajduje się na zewnątrz stosów lamel, występuje więc w tym materiale separacja międzyfibrilarna składnika amorficznego niezależna jak wykazano w poprzedniej pracy od zawartości grup jonowych w jonomerze. (Autor wskazuje w autoreferacie omyłkowo na prace H6.) Ostatnia praca w tej grupie opublikowana ostatnio (2011) dotyczy procesów krystalizacji nieizotermicznej i topnienia czystego poli(tlenku etylenu) w odniesieniu do tych procesów w mieszaninie (50/50) z jonamerem zawierający grupy jonowe neutralizowane jonami Na^+ . Badania te pokazały w jakim zakresie temperatur następuje separacja składników mieszaniny obserwowanych w pracy H6. Praca ta jest więc dopełnieniem opisu procesów zachodzących w badanych mieszaninach.

Pozostałe dwie prace stanowiące grupę trzecią dotyczą włókien formowanych z izotaktycznego polipropylenu barwionych i nie barwionych, stanowiących jak pisze autor, trzeci surowiec włókienniczy świata (H8) oraz układów wieloskładnikowych materiałów polimerowych (H9). Praca H8 została opublikowana w roku 1999 i jest najstarszą pracą wchodząca w zakres rozprawy. W pracy tej za pomocą laboratoryjnych metod WAXS i SAXS scharakteryzowano strukturę włókien formowanych w różnych warunkach. Stwierdzono, że w warunkach formowania włókien z dużą prędkością obecność barwników ma niewielki wpływ na proces formowania włókien. Natomiast temperatura stabilizacji termicznej wpływa na stopień krystaliczności materiału. Praca H9 została opublikowana w 2006 roku i podejmuje zagadnienie układów wielofazowych, których interpretacja przekracza ramy klasycznej teorii dla układów dwufazowych. Wyznaczone za pomocą technik WAXS i SAXS parametry takiego układu skorelowano następnie z ich właściwościami elektrycznymi stwierdzając, że małe rozmiary krystalitów w mieszaninie sprzyjają tworzeniu się ścieżek przewodnictwa i poprawiają właściwości elektryczne układu.

Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

Pracę magisterską pt. *“Zastosowanie formalizmu Mori do badania funkcji korelacji prędkości katowej molekuł w cieczach”* wykonał autor na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, po kierunkiem doc. dr hab. Edwarda Kluka uzyskując dyplom z wyróżnieniem. Po ukończeniu studiów podjął pracę w Instytucie Włókienniczym Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej w której pracuje do dzisiaj, a która przekształciła się obecnie w Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej.

Tematyka, rozwijana w ramach doktoratu obejmowała prace nad rozwojem w ośrodku w Bielsku-Białej metod rentgenowskich, w tym szczególnie SAXS, w zastosowaniu do włókien i polimerów, które są bardzo niejednorodnymi materiałami. Badania związane z określeniem wpływu temperatury na stan agregacji w jonomerach, a w szczególności jonomerach zawierających akrylany niklu i kobaltu stały się tematem rozprawy doktorskiej zatytułowanej *„Badania struktury nadcząsteczkowej jonomerów styren akrylan Co(II), Ni(II), Zn(II) metodami rentgenowskimi”*, napisanej pod kierunkiem prof. Andrzeja Włochowicza. Na realizację rozprawy uzyskał autor grant promotorski. Rozprawa została obroniona na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach w 1997 r.

Za osiągnięcia w dziedzinie wykorzystania metod rentgenowskich w badaniach polimerów i włókien zespół, w którego pracach autor aktywnie uczestniczył, uzyskał w 1993 r. nagrodę I stopnia Ministra Edukacji Narodowej. Prowadzone przez niego prace miały również znaczący wpływ na uzyskanie grantu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w programie SEZAM. Przed doktoratem opublikował 15 prac po doktoracie 59 z czego z t.z. listy filadelfijskiej 36.

Po uzyskaniu stopnia doktora kandydat kontynuował prace badawcze dotyczące jonomerów. Materiały te były syntezowane na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu przez dr. Kazimierę Suchocką-Gałaś współautorkę wielu prac habilitanta wchodzących w zakres rozprawy.

Załączony wykaz publikacji zawiera jedynie prace po uzyskaniu stopnia doktora, a nie wszystkie prace z podziałem na te przed doktoratem i po. Habilitant ma również w swoim dorobku rozdział *Agregacja grup jonowych* w monografii pod redakcją K. Suchocka-Gałaś *Jonomery. Struktura, właściwości i zastosowanie*, wydanej przez Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń w 2010, oraz 23 publikacje naukowe w czasopiśmie międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie Web of Science. Jest on również współautorem jednego zgłoszenia patentowego dotyczącego nowego materiału z nanokompozytów polimerowych z grafenem, który może służyć do wytwarzania nowego typu włókien. Podsumowując według Web of Science z grudnia 2013 wszystkie prace autora (52) pochodzą z okresu 26 lat i cytowane były łącznie 212 razy (171 bez autocytowań) a index *h* dla ich autora wynosi 7. Prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej cytowane były 51 razy.

Ponieważ związany jest on z instytutem zajmującym się włóknami, dlatego jego zainteresowania naukowe były i są związane z materiałami zarówno naturalnymi jak i sztucznymi przydatnymi do zastosowań w włókiennictwie. Rozszerza on również aktywnie stosowane metody badawcze, obecnie również o spektroskopię anihilacji pozytonów oraz dwuwymiarową spektroskopię korelacyjną.

Niewiele w autoreferacie wspomina autor o osiągnięciach dydaktycznych. Pisze jedynie, że w okresie od 2005 do 2012 przez dwie kadencje pełnił on funkcję prodziekana do spraw studenckich. Dlatego trudno ocenić mi tą działalność.

Oceniając działalność organizacyjną należy podkreślić udział autora w wielu projektach naukowych w tym w projekcie FP6 i POIG. Udział w projekcie polsko-flamandzkim jest jedyną prowadzoną przez autora współpracą międzynarodową, która nie jest zbyt imponująca. Ponadto brał on udział jako główny wykonawca w 13 projektach krajowych, niestety żadnym nie kierował.

Aktywnie uczestniczy w organizacji życia naukowego jednostki, w której jest zatrudniony. Był członkiem komitetów organizacyjnych w 5. międzynarodowych cyklicznych konferencjach organizowanych od 25 lat przez jego macierzysty Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, pod nazwą *International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure XIPS*. Prowadzi działalność recenzencką w tym dla uznanych czasopism z dziedziny polimerów takich jak *Langmuir* czy *Polimer*.

Za działalność naukową został wyróżniony Brązowym Krzyżem Zasługi oraz 5. nagrodami indywidualnymi Rektora ATH.

Podsumowując, wymienione tu osiągnięcia zarówno naukowe jak i organizacyjne wskazują, że dr Czesław Ślusarczyk jest przygotowany do podjęcia obowiązków samodzielnego pracownika naukowego i samodzielnego zdobywania środków na prowadzoną działalność naukową. Prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej stanowią jedno tematyczny zbiór i spełniają wymogi stawiane rozprawą habilitacyjnych. Wszystkie dotyczą charakteryzacji struktury polimerów ważnych dla zastosowań przemysłowych. Autor wykazał, że doskonale opanował metody WAXS i SAXS i potrafi zastosować je twórczo do charakteryzacji tych bardzo skomplikowanych materiałów. Habilitant wniósł znaczący wkład do poznania morfologii materiałów polimerowych, co ma istotne znaczenie w opracowywaniu nowych procesów technologicznych. Stosunkowo niewysoki index $h = 7$ dla jego prac wiąże się z wąską specjalizacją jego badań i ich znaczeniem technologicznym, co nie znajduje zazwyczaj odbicia w literaturze naukowej, natomiast w świetle nowych programów naukowych w Polsce i w Komisji Europejskiej (program Horyzont 2020) podkreślających związek badań z innowacyjnością, ma dużą wartość.

Uważam, że rozprawa habilitacyjna i cały dorobek naukowy dr Czesława Ślusarczyka wnosi znaczący wkład do rozwoju rentgenowskich metod strukturalnych w zastosowaniu do wielofazowych materiałów polimerowych. Oceniana rozprawa habilitacyjna spełnia kryteria ustawy o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi uzupełnieniami, wnoszę więc do Rady Naukowej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH o nadanie mu stopnia naukowego doktora habilitowanego z fizyki.

