

EKSPERTYZA

wykonana na zlecenie LIVING WATER TECHNOLOGY SPÓŁKA Z O. O. oceny urządzenia do strukturyzowania wody zwanego dalej jako: „podstawka LWT” zgodnie z UMOWĄ O ŚWIADCZENIE USŁUG NAUKOWO-BADAWCZYCH Z WYKORZYSTANIEM INFRASTRUKTURY BADAWCZEJ IPPT PAN z dnia 17.04.2025

Streszczenie

Wyniki systematycznych badań przeprowadzonych przy wykorzystaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej wykazały istnienie kilku efektów wpływu podstawki LWT na przebieg krystalizacji oraz topnienia czystej chemicznie wody (filtrowanej systemem odwróconej osmozy o jakości laboratoryjnej). Najistotniejszymi bezpośrednio zaobserwowanymi mierzalnymi efektami wpływu urządzenia na wodę są:

1. wzrost temperatury topnienia lodu
2. spadek ciepła topnienia lodu
3. spadek ciepła właściwego wody ciekłej oraz
4. spadek ciepła właściwego lodu

w stosunku do wody wyjściowej.

Najbardziej wyjątkowym nieoczekiwanym efektem działania podstawki LWT na wodę jest podwyższenie energii swobodnej Gibbsa (potencjału termodynamicznego) wody w stanie ciekłym.

Analiza termodynamiczna wyznaczonych kalorymetrycznie wartości właściwości cieplnych w oparciu o literaturowe dane termodynamiczne dla ciekłej wody, dostępne w bazie *National Institute of Standards and Technology* – NIST, wykazała, iż podstawka LWT wywołuje zmianę wody w fazie ciekłej. Porównanie wyznaczonych układów równowagi termodynamicznej dla wody wyjściowej i poddanej działaniu podstawki LWT wykazała, że przyczyną obserwowanych efektów jest nieznacznie wyższy, w odniesieniu do wody wyjściowej, **potencjał termodynamiczny wody LWT w fazie ciekłej**. Skutkuje to znacznie niższym potencjałem termodynamicznym lodu powstającego z wody LWT, w odniesieniu do lodu z wody wyjściowej. Dużo niższy potencjał termodynamiczny lodu z wody LWT w stosunku do potencjału lodu z wody wyjściowej oznacza jego **większą stabilność (trwałość)**.

Należy podkreślić **brak w dostępnej literaturze** jakichkolwiek doniesień na temat obserwowanego bądź podobnego zjawiska dla czystej chemicznie wody. W związku z tym uzyskane wyniki powinny być postrzegane jako **istotne odkrycie naukowe** oraz powinny być **objęte szczególną ochroną prawną**. Z uwagi na znamiona odkrycia naukowego, niniejsza ekspertyza ma formę bardziej rozbudowaną. Ponieważ odkrycie dotyczy **WODY** podkreślić należy wagę niniejszego doniesienia, które stanowi pierwszą próbę, jakkolwiek poufnego, transferu informacji.

Należy podkreślić, iż **odkryty efekt nie nosi znamion kolejnej** (odnotowano ich 76) **anomalii wody**, gdyż **nie jest to efekt samoistny** lecz wywołany (aktualnie nieokreślonym) działaniem podstawki LWT.

Na obecnym etapie badań **brak dowodów** wskazujących na otrzymanie **nowej odmiany krystalicznej lodu** (jedyną znaną formą termodynamicznie stabilną w badanych warunkach jest lód heksagonalny *Ih*), a **uzyskane wyniki wyraźnie wskazują** na pojawianie się, pod wpływem działania podstawki LWT, **odmiennej fazy ciekłej wody o wyższym potencjale termodynamicznym (wyższej energii wewnętrznej?)**. Może to wskazywać na silniejsze oddziaływania na poziomie klastrów. Dlatego też, **otrzymana ciekła faza wody o**

wyższym potencjale termodynamicznym, krystalizując (najprawdopodobniej) w formie heksagonalnej **Ih**, z powodu (prawdopodobnie) wyższej energii oddziaływań, charakteryzuje się dużo niższym potencjałem termodynamicznym (większą stabilnością) co skutkuje wyższą temperaturą topnienia.

Można oczekiwać, iż właściwości (oraz anomalie) znane dla wody, w wyniku działania **podstawki LWT** mogą ulec zmianie. Zasadna i celowa wydaje się zatem kontynuacja rozpoczętych badań fizycznych **wody** przy wykorzystaniu urządzeń takich jak **podstawka LWT**. Warto tutaj zaznaczyć, że na podstawie prezentowanych w niniejszej ekspertyzie wyników, szczególnie podwyższenia temperatury topnienia lodu, można oczekiwać wyższej temperatury wrzenia wody poddanej działaniu **podstawki LWT** oraz niższej prężności pary. Ta ostatnia powinna prowadzić do wolniejszej dehydratacji, co wydaje się być szczególnie istotne z punktu widzenia zjawisk biologicznych, przyrodniczych oraz zmian zachodzących w środowisku naturalnym.

Należy pokreślić konieczność rozszerzenia badań o inne fizyczne metody badawcze (min. badania strukturalne), fizykochemiczne, chemiczne, biochemiczne, biologiczne itp.

W porozumieniu ze Zleceniodawcą niniejszej Ekspertyzy, zachowując poufność uzyskanych wyników, Autor niniejszej Ekspertyzy proponuje oraz zgadza się:

- kontynuować badania w swoim zakresie eksperckim
- wnioskować do Dyrekcji o powołanie Pracowni Fizyki Wody w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN
- koordynować badania oraz współpracować w innych ośrodkach prowadzącymi badania w dziedzinach spoza własnych dziedzin eksperckich

Ponadto, Autor niniejszej ekspertyzy zgadza się rozważyć wszelkie formy wsparcia dalszych działań badawczych oraz organizacyjnych zaproponowane przez Podmioty zainteresowane.

I. Podstawy teoretyczne metody badawczej

W opinii Autora niniejszej Ekspertyzy, uzyskane nieoczekiwane zaskakujące wyniki, dla większego zrozumienia odkrytego zjawiska, wymagają omówienia chociażby podstaw teoretycznych użytej metody. Do wykonania ekspertyzy wykorzystana została metoda **różnicowej kalorymetrii skaningowej** (ang. *Differential Scanning Calorimetry - DSC*). Metoda **DSC** polega na pomiarze **różnicy strumienia ciepła** pomiędzy badaną **próbką** umieszczoną w naczynku kalorymetrycznym a **pustym** naczynkiem **odniesienia**. Podstawy teoretyczne DSC wynikają bezpośrednio z dziedziny fizyki zwanej termodynamiką w zakresie min. równowagi faz oraz przemian fazowych.

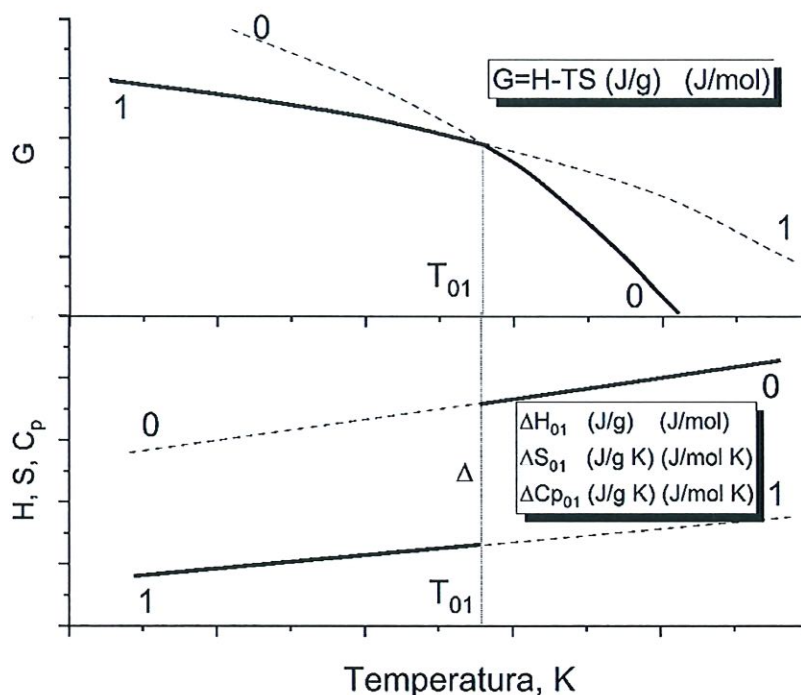
W metodzie **DSC** możliwe jest wychwycenie efektów cieplnych, które towarzyszą przemianom fazowym takim jak krystalizacja (ciecz → ciało stałe), przemiana kryształ – kryształ (przemiana polimorficzna w ciele stałym), topnienie kryształu (ciało stałe → ciecz), jak również ewaporacja (parowanie, ciecz → gaz), które należą do przemian termodynamicznych pierwszego rzędu. Przemianom pierwszego rzędu towarzyszy efekt cieplny, którego wielkość jest mierzona przy wykorzystaniu kalorymetru. Jest to ciepło ujawniające się wskutek **zmiany** pewnej termodynamicznej funkcji stanu, tzw. **entalpii**, **H**, którą można w przybliżeniu rozumieć jako **energia wewnętrzna** (**U**). **Entalpia**, **H**, jest jedną z dwóch składowych **energii swobodnej Gibbsa**, **G**, będącej potencjałem termodynamicznym, którego **obniżenie prowadzi do wzrostu stabilności (trwałości) układu**. Wynika to bezpośrednio z drugiej zasady termodynamiki. Przemianie pierwszego rzędu towarzyszy również **zmiana** innej funkcji stanu, tzw. **entropii**, **S**, która jest miarą nieuporządkowania. **Energia swobodna Gibbsa**, **G**, wyrażona jest wzorem:

$$G(T) = H - T \cdot S$$

gdzie **T** to temperatura bezwzględna w stopniach Kelwina [K].

Aby łatwiej było zrozumieć termodynamikę przemian fazowych, górny schemat na Rys. 1. ilustruje układ równowagi termodynamicznej dla dwóch faz 0 i 1, dla których odpowiednie linie reprezentują temperaturową zależność energii swobodnej Gibbsa.

Zaznaczona na wykresie temperatura T_{01} , to równowagowa temperatura przemiany fazowej. W temperaturze T_{01} obydwie fazy są w równowadze termodynamicznej, gdyż ich potencjały są sobie równe, tzn. $G_0 = G_1$. W zakresie temperatury powyżej T_{01} , termodynamicznie stabilna jest faza 0. I odwrotnie poniżej temperatury T_{01} termodynamicznie stabilna jest faza 1. Decyduje o tym niższy potencjał termodynamiczny, czyli odpowiednio $G_1 < G_0$ dla $T < T_{01}$ oraz $G_0 < G_1$ dla $T > T_{01}$. Dla klarowności, w zakresie stabilności termodynamicznej danej fazy, linie przedstawiono jako pogrubione.



Rys. 1 Schemat ilustrujący zmiany energii swobodnej Gibbsa (u góry) oraz zmiany entalpii, H , entropii, S oraz ciepła właściwego, C_p , (u dołu), w temperaturze przemiany fazowej I rzędu, T_{01} dla dwóch faz „0” i „1”.

W trakcie przemiany fazowej, np. z fazy 1 do 0, w temperaturze równowagowej T_{01} , zachowana zostaje ciągłość energii swobodnej Gibbsa, G , lecz zmienia się jej zależność od temperatury. Związane jest to ze skokową zmianą (delta, Δ) entalpii oraz entropii a także ze zmianą temperaturowej zależności entalpii, z $H_1(T)$ na $H_0(T)$, oraz entropii, z $S_1(T)$ na $S_0(T)$. Ilustruje to dolny schemat na Rys. 1, gdzie pogrubionymi liniami zaznaczono odpowiednio H i S dla termodynamicznie stabilnej fazy. Jak widać w temperaturze T_{01} , dochodzi do skokowej zmiany entalpii, ΔH_{01} , co prowadzi do skokowej zmiany entropii, ΔS_{01} (czyli miary nieuporządkowania), zgodnie ze wzorem:

$$\Delta S_{01} = T_{01} \cdot \Delta H_{01}$$

Zmiana entalpii, ΔH_{01} , ujawniająca się w temperaturze przemiany T_{01} jako efekt cieplny przemiany, to dwie wielkości bezpośrednio mierzone przy wykorzystaniu metody DSC. Zarówno skokowa zmiana entalpii jak i entropii jak i temperaturowe zależności entalpii i entropii ujawniają się są w wielkości **ciepła właściwego, C_p** , które również ulega zmianie skokowej w temperaturze przemiany fazowej. C_p to wielkość fizyczna jak również stała materiałowa charakterystyczna dla danej substancji w danej temperaturze i zdefiniowana jako ilość ciepła potrzebna aby podnieść (obniżyć) temperaturę substancji o jeden stopień kelwina w odniesieniu do jednego grama [J/g K] lub mola [J/mol K] substancji.

Ciepło właściwe, C_p , można bezpośrednio zmierzyć metodą kalorymetryczną. A z zależności pomiędzy C_p a entalpią, H , oraz entropią, S , można wyznaczyć entalpię, H , entropię, S , i ostatecznie **energię swobodną Gibbsa ($G=H-T\cdot S$)**, korzystając z poniższych wzorów całkowych:

$$H = H^0 + \int_{T^0}^T C_p dT$$
$$S = S^0 + \int_{T^0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

gdzie H^0 i S^0 , to wartości entalpii i entropii w temperaturze T^0 .

Wyznaczywszy energię swobodną Gibbsa, G , dla badanych faz, sporządza się wykres fazowy, dzięki któremu można min. określić zakres stabilności termodynamicznej danej fazy czy też ustalić, czy lub która z faz jest termodynamicznie bardziej stabilna.

II. Opis urządzenia oraz metodyka badań

Do pomiarów wykorzystano system składający się ze skaningowego kalorymetru różnicowego (DSC) z kompensacją mocy Pyris 1 DSC oraz urządzenia chłodzącego Intracooler 2P firmy Perkin-Elmer (USA). Kalorymetr z kompensacją mocy charakteryzuje się budową dwupieczową umożliwiającą bezpośredni pomiar różnicy strumienia ciepła doprowadzanego (odprowadzanego) do (od) badanej próbki, zamkniętej w naczynku kalorymetrycznym względem pustego naczynka odniesienia. Urządzenie kontroluje podaż mocy do obydwu pieców tak aby miały tę samą temperaturę. Pomiar efektów cieplnych czy też ciepła właściwego przy użyciu kalorymetru różnicowego z kompensacją mocy charakteryzuje się szybszym czasem reakcji oraz najlepszą dokładnością wśród kalorymetrów, szczególnie, w porównaniu do kalorymetrów o konstrukcji jednopieczowej, w przypadku których efekty cieplne mierzone są na podstawie strumienia ciepła pomiędzy badaną próbką a naczynkiem odniesienia.

Urządzenie chłodzące Intracooler 2P zapewnia stabilne chłodzenie bloku, w którym znajdują się piece, do temperatury $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, co umożliwia prowadzenie pomiarów w warunkach ujemnej temperatury do $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Do pomiarów użyto, dedykowanych przez producenta kalorymetru, hermetycznych naczynek kalorymetrycznych (kapsułek) wykonanych ze stali nierdzewnej z gumową uszczelką typu O-ring wykonaną z Vitonu (DuPont), zamykanych przy pomocy dedykowanej prasy wyposażonej w specjalną przystawkę zamykającą. Naczynka charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną, są odporne na korozję oraz wytrzymują ciśnienie do 350 psi (24 atm.) Naczynka pozwalają na prowadzenie pomiarów w temperaturze powyżej $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ z uwagi na sztywność uszczelki poniżej tej temperatury co może wpłynąć na szczelność naczynka. Maksymalna temperatura pomiarów dla tych naczynek nie powinna przekraczać $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a w przypadku próbek wody $225\text{ }^{\circ}\text{C}$.

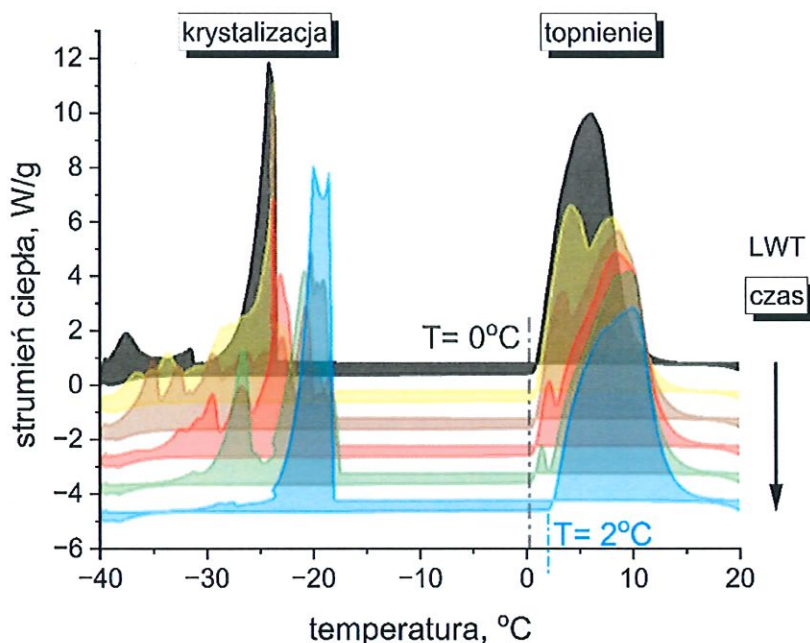
Z uwagi na przedmiot badań, czyli krystalizację oraz topnienie wody, pomiary prowadzone były w zakresie temperatury pomiędzy $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Do pomiarów zastosowano standardową szybkość chłodzenia i ogrzewania 10 K/min .

III. Opis wyników badań

Przeprowadzone pomiary kalorymetryczne pozwoliły stwierdzić istnienie następujących efektów działania podstawki LWT na zachowanie się **każdej z kilkudziesięciu** zbadanych próbek czystej chemicznie wody:

1. Zmiana przebiegu topnienia lodu: stopniowe konsekwentne zmniejszanie się oraz całkowite zaniknięcie pierwotnego pikowego ciepłego topnienia lodu (początek topnienia w około 0 °C) wraz z pojawieniem się, wzrostem oraz powtarzalnym pojawianiem się wyłącznie pikowego ciepłego topnienia lodu w wyrażnie wyższej temperaturze (+ 2 °C).
2. Obniżenie wartości ciepła topnienia lodu.
3. Zmiana przebiegu krystalizacji, polegająca na stopniowym zmniejszaniu się oraz zaniknięciu pierwotnego ostrego wąskiego pikowego ciepłego krystalizacji wraz z pojawieniem się w szerokim zakresie temperatur wielu efektów ciepłych krystalizacji (kilka lub kilkanaście pików) a następnie stopniowa zmiana charakteru krystalizacji z wielopikowego na pojedynczy pik krystalizacji.
4. Obniżenie ciepła właściwego wody ciekłej oraz lodu.

Opisane wyżej efekty ilustrują poniższe wykresy, gdzie pokazano zmiany zachodzące w przebiegu topnienia oraz krystalizacji dla jednej z badanych próbek wody poddanej uprzednio działaniu **podstawki LWT** (moment zaznaczony na wykresie jako **LWT**).



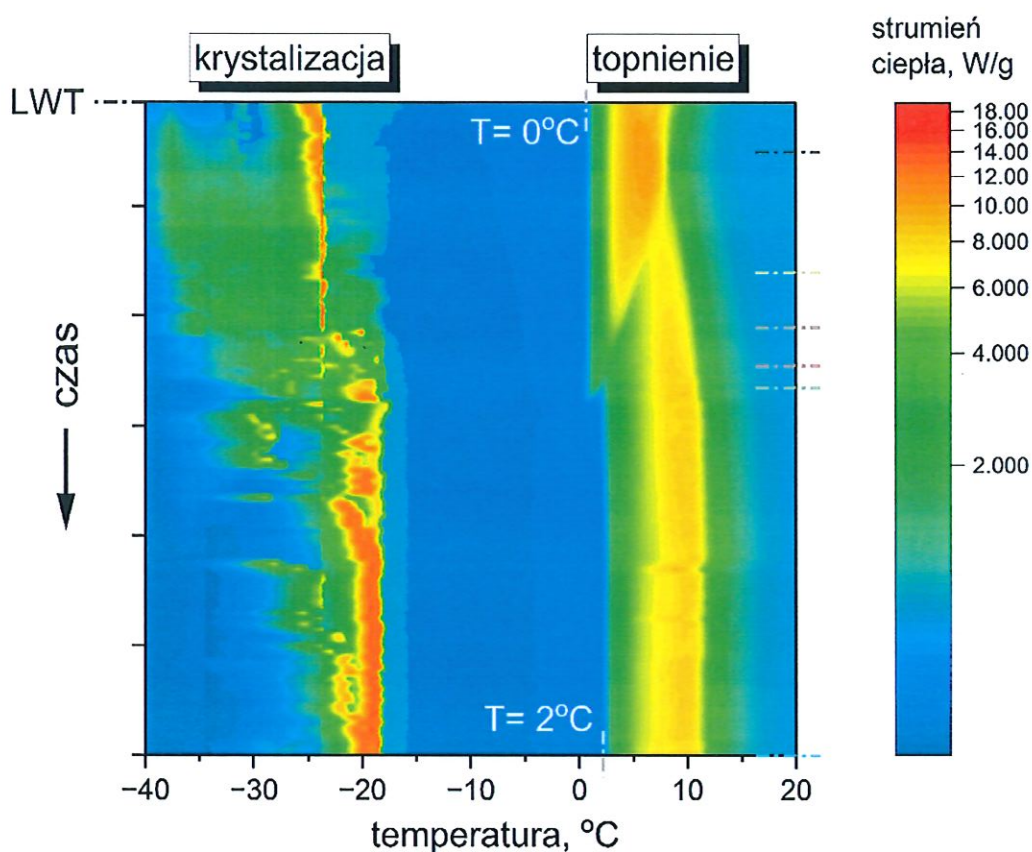
Rys. 2. Kilka wybranych pomiarów (przebiegów chłodzenia oraz ogrzewania) dla tej samej próbki wody, zarejestrowanych w różnym czasie od momentu poddania jej działaniu **podstawki LWT**. Dla bardziej klarownej wizualizacji, każdy pomiar zaznaczono innym kolorem oraz przesunięto chronologicznie w dół osi Y.

Po lewej stronie wykresu na Rys. 2 (dla temperatury niższej niż 0 °C) widać efekty cieplne krystalizacji. Po prawej stronie wykresu (temperatury powyżej 0 °C) widać efekty cieplne topnienia. Pierwszy pomiar (ciemnoszary u góry) oraz ostatni (niebieski u dołu) pokazują pojedynczy efekt cieplny topnienia. Najbardziej istotna różnica pomiędzy tymi dwoma pomiarami polega na wyższej o 2 °C temperaturze początku topnienia lodu dla ostatniego pomiaru (niebieska krzywa); temperatury początku topnienia zostały zaznaczone pionowymi liniami przerywanymi. Pozostałe pomiary dla czasów pośrednich ilustrują stopniowe zmiany intensywności (wielkości) dwóch nakładających się na siebie efektów ciepłych topnienia; widoczne jest zanikanie efektu ciepłego topnienia o początku w 0 °C wraz ze wzrostem efektu ciepłego topnienia o początku w 2 °C.

Powyższy wykres ilustruje również zmiany następujące w przebiegu krystalizacji. Na pierwszej od góry ciemnoszarej krzywej widoczny jest główny prawie pojedynczy efekt cieplny krystalizacji (ok. -23 °C). W kolejnych przebiegach widać pojawianie się w szerokim zakresie temperatur wiele nakładających się na siebie

efektów cieplnych (pików). Podczas ostatniego przebiegu (niebieska krzywa u dołu) widoczny jest głównie pojedynczy efekt cieplny krystalizacji (ok. -20°C).

Aby zwizualizować pełen zakres zmian efektów cieplnych topnienia i krystalizacji w funkcji czasu od momentu działania **podstawki LWT** oraz w funkcji temperatury, poniżej przedstawiono wykres tzw. „mapy cieplnej”, gdzie wartości strumienia ciepła reprezentowane są przy pomocy skali kolorów od zimnego niebieskiego (wartości najniższe) do ciepłej czerwieni (wartości najwyższe).



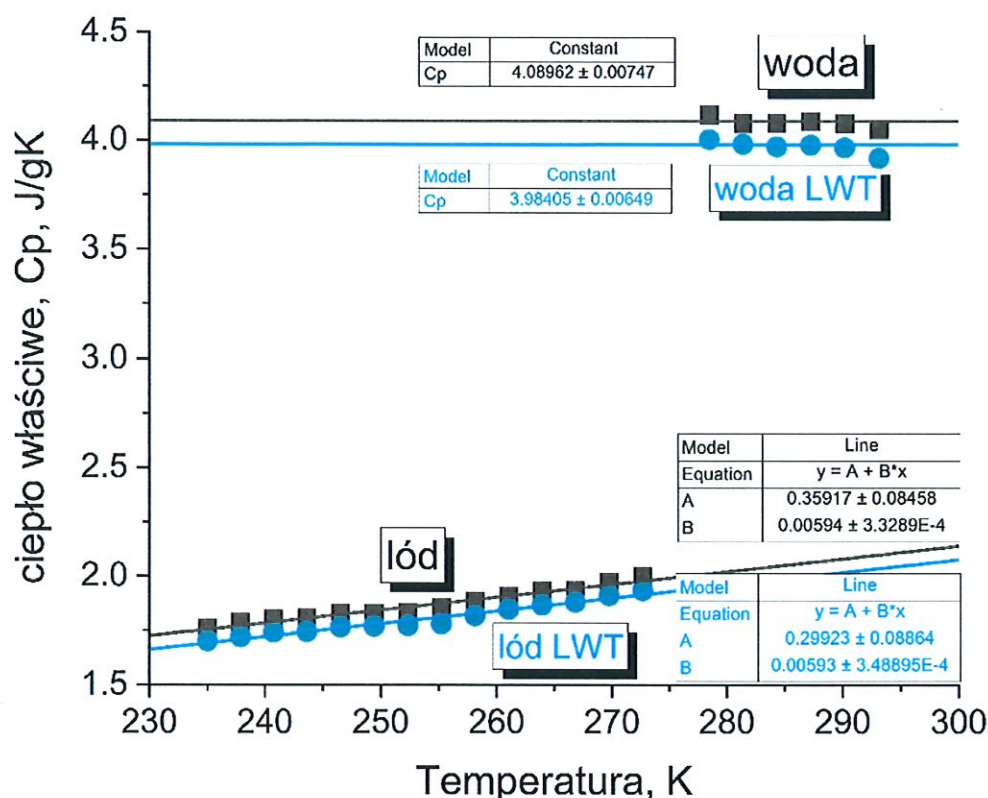
Rys. 3. „Mapa cieplna” reprezentująca zmiany efektów cieplnych topnienia i krystalizacji próbki wody w funkcji czasu (oś pionowa) od momentu poddania działaniu **podstawki LWT** oraz w funkcji temperatury (oś pozioma). Na mapie, na prawej krawędzi, zaznaczono poziomymi przerywanymi liniami w odpowiednim kolorze pomiary prezentowane na wykresie na Rys. 2. W celu klarowniejszej wizualizacji, skala kolorów reprezentujących wartości strumienia ciepła (w W/g) została przyjęta w skali logarytmicznej.

Dalsze badania oraz pogłębiona analiza wyników pomiarów ujawniły, że lód powstający w wyniku działania na wodę **podstawki LWT** nie tylko topnieje w temperaturze o 2°C wyższej niż lód powstający z wody wyjściowej ale również jego ciepło topnienia jest wyraźnie niższe niż dla lodu z wody wyjściowej. Skłoniło to pierwotnie do wyciągnięcia wniosku o powstawaniu **nowej** nie znanej formy lodu, innej niż znana z literatury forma lodu znana pod symbolem *Ih* (forma *I* heksagonalna), czyli jedyna termodynamicznie stabilna w warunkach ciśnienia atmosferycznego forma lodu.

Jednak kolejne badania pozwoliły odkryć, iż efekty wywołane poprzez działanie **podstawki LWT** dotyczą nie tyle lodu co przede wszystkim wody w stanie ciekłym. Precyzyjne pomiary ciepła właściwego na tej samej próbce wody przed i po działaniu **podstawki LWT** pozwoliły ujawnić efekt zmiany ciepła właściwego wody ciekłej oraz lodu. I tak, w przypadku jednej z badanych próbek wyznaczono:

1. Temperaturę topnienia lodu „LWT” jako $1,7^{\circ}\text{C}$ ($274,85\text{ K}$), wartość z literatury dla topnienia lodu to 0°C ($273,15\text{ K}$),

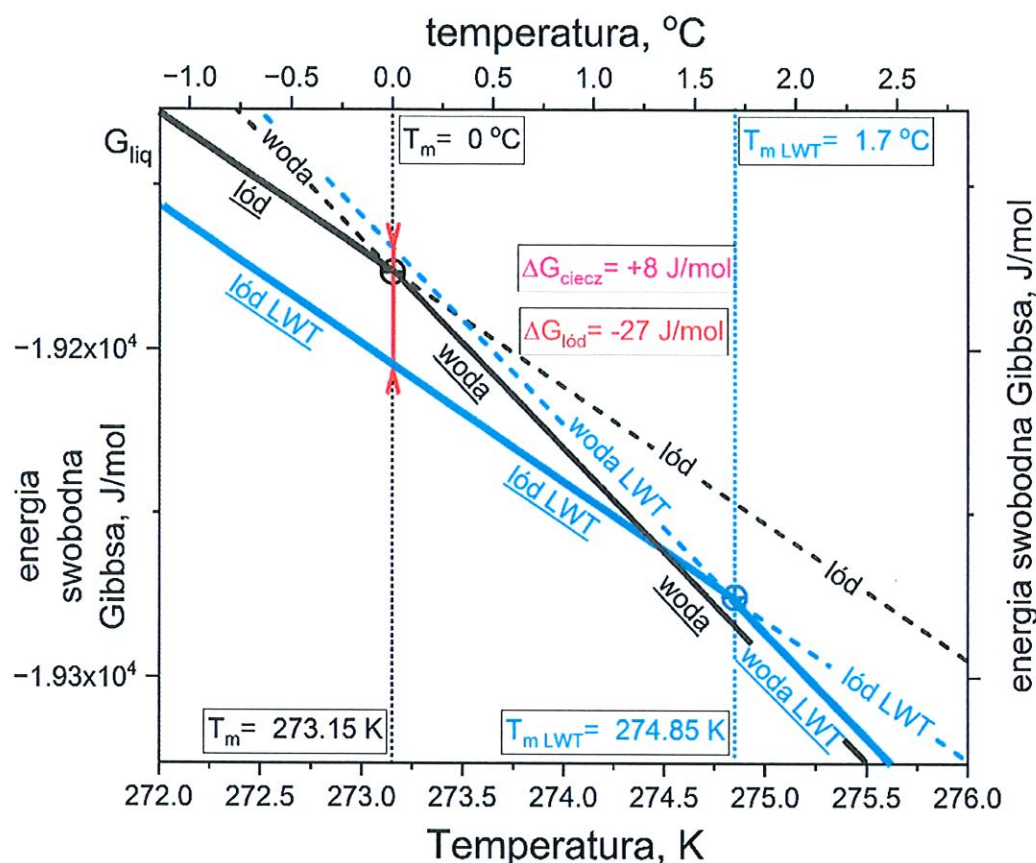
2. Ciepło topnienia lodu „LWT” na poziomie 325,84 J/g (niższe o 2,4 % w stosunku do wartości z literatury to 333,85 J/g),
3. Ciepło właściwe wody ciekłej „LWT” na poziomie 3,98 J/gK, niższe o średnio 2,6 % w stosunku do C_p wody wyjściowej (4,09 J/gK) oraz ciepło właściwe lodu „LWT” niższe o średnio 3,2 % w stosunku do C_p lodu z wody wyjściowej, przykładowo odpowiednio 1,92 J/gK względem 1,98 J/gK w 273,15 K.



Rys. 4. Wyniki pomiarów ciepła właściwego, C_p w J/gK, dla jednej z próbek wody przed (kolor czarny) i po działaniu **podstawki LWT** (kolor niebieski) dla wody w stanie ciekłym oraz lodu.

Dalsza analiza termodynamiczna zmierzonych wartości właściwości cieplnych (temperatury topnienia, ciepła topnienia, ciepła właściwego wody ciekłej oraz lodu) dla wody wyjściowej oraz po działaniu **podstawki LWT**, w oparciu o dane termodynamiczne (ciepło właściwe C_p , entalpię H oraz entropię S dla wody ciekłej) dostępne w internetowej bazie danych *National Institute of Standards and Technology* – NIST¹, pozwoliły wyznaczyć energię swobodną Gibbsa dla wody ciekłej oraz lodu dla badanej próbki wody przed i po działaniu **podstawki LWT**. Wykres przedstawiający układ równowagi faz dla badanej próbki prezentuje Rys. 5.

¹ <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi/InChI%3D1S/H2O/h1H2>



Rys. 5. Układ równowagi faz dla próbki wody przed (kolor czarny) i po działaniu **podstawki LWT** (kolor niebieski).

Układ równowagi faz na Rys. 5. prezentuje zależności energii swobodnej Gibbsa wyznaczone dla wody ciekłej oraz lodu dla jednej badanej próbki wody wyjściowej (kolor czarny) oraz tej samej próbki wody poddanej działaniu podstawki LWT (kolor niebieski). Liniami pogrubionymi zaznaczono zakresy stabilności termodynamicznej wody i lodu a liniami przerywanymi zakresy braku stabilności termodynamicznej.

Dla próbki wody wyjściowej (kolor czarny) poniżej 273,15 K (0°C) stabilny termodynamicznie jest lód. Powyżej tej temperatury stabilna termodynamicznie jest woda w stanie ciekłym.

Dla tej samej próbki poddanej działaniu **podstawki LWT** (kolor niebieski), poniżej 274,85 K ($1,7^{\circ}\text{C}$) stabilny termodynamicznie jest lód LWT, a powyżej woda LWT.

Obydwa układy fazowe, dla wody wyjściowej oraz poddanej działaniu **podstawki LWT**, różnią poziom energii swobodnej Gibbsa. Z wyznaczonych zależności wynika, że działanie podstawki LWT podnosi potencjał wody ciekłej o ΔG_{ciecz} , czyli o około +8 J/mol. Z pozoru mogłoby się wydać, iż **podstawka LWT** działa wbrew zasadom termodynamiki lecz z porównania energii Gibbsa, G , dla lodu i lodu LWT, wynika równocześnie znaczne obniżenie potencjału dla lodu o $\Delta G_{\text{lód}}$, czyli o około -27 J/mol. Oznacza to tym samym, że lód LWT jest dużo bardziej termodynamicznie stabilny niż lód z wody wyjściowej. Z powyższych obserwacji wynika więc, że układ fazowy dla wody po działaniu **podstawki LWT** jest bardziej stabilny termodynamicznie niż dla wody wyjściowej.

W temperaturze 273,15 K (0°C), energie swobodne Gibbsa dla wody i lodu dla próbki wyjściowej są takie same, co oznacza, że są w równowadze oraz że termodynamiczna siła napędowa przemiany wynosi $\Delta G = 0$. Z kolei dla wody po poddaniu działaniu **podstawki LWT**, w tej samej temperaturze (273,15 K czyli 0°C), termodynamiczna siła napędowa przemiany woda LWT $\rightarrow$ lód LWT, ΔG , wynosi około $-8 - 27 = -35 \text{ J/mol}$. Wraz z dalszym obniżaniem temperatury (przechłodzeniem cieczy), termodynamiczna siła napędowa przemiany rośnie dla każdego układu fazowego, gdyż coraz większa staje się różnica pomiędzy G fazy wyjściowej i docelowej, ΔG , jednak dla wody poddanej działaniu **podstawki LWT**, siła napędowa przemiany

jest znacznie większa. Może to posłużyć jako zaledwie wstępne zgrubne termodynamiczne wyjaśnienie odkrytego, zainicjowanego przez **podstawkę LWT**, procesu dążenia do tworzenia się innej nowej termodynamicznie bardziej uprzywilejowanej fazy (struktury) wody.

IV. Wnioski końcowe oraz uwagi

Zgodnie z informacjami od producenta, użyta do badań **podstawka LWT** to jedno z podstawowych urządzeń do strukturyzowania wody. Można więc oczekiwać podobnego efektu w przypadku innych urządzeń o podobnej konstrukcji.

Ponadto, otrzymane wyniki oraz wyciągnięte wnioski wskazują, iż prawdopodobnie właśnie dostrzegliśmy (w pozytywnym sensie) przysłowiowy „wierzchołek góry lodowej”. Powstaje pytanie ile tej „góry” uda się odsłonić a ile zrozumieć na obecnym poziomie technologicznym.

Pragnienie wiedzy rodzi pytania typu:

- dlaczego obserwowany efekt jest rozciągnięty w czasie?
- czy można wpłynąć jakościowo na moc czy szybkość obserwowanego zjawiska?
- czy istnieją warunki w których zjawisko nie występuje?

Odpowiedzi na powyższe przykładowe pytania warto być może poszukiwać uwzględniając modyfikacje zarówno urządzeń do strukturyzowania wody jak również metod i technik badawczych obecnie stosowanych. Warto zastanowić się także nad zastosowaniem pojawiających się nowych oraz niekonwencjonalnych metod co może też wpłynąć na rozwój technologiczny w niezbadanych jak na razie kierunkach.

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
02-106 Warszawa, ul. A. Pawińskiego 5B
NIP: 525-000-89-79

25-07-2025
dr inż. Aleksander Gradyś

v. Dorobek naukowy eksperta, źródło Web of Science

Dr inż. Arkadiusz Gradys

Indeks Hirsha (H-index) 18, liczba publikacji 42, liczba cytowań (bez autocytowań) 1312

Doktorat

2010-11-25 *Przemiany polimorficzne substancji małocząsteczkowych i polimerów*

Dziedzina Inżynieria materiałowa, promotor – prof. dr hab. inż. Paweł Sajkiewicz, IPPT PAN

Lista najważniejszych publikacji (autor korespondencyjny, w porządku chronologicznym od najnowszych):

1

[On the Structural and Biological Effects of Hydroxyapatite and Gold Nano-Scale Particles in Poly\(Vinylidene Fluoride\) Smart Scaffolds for Bone and Neural Tissue Engineering](#)

[Zaszczyńska, A](#); [Zychowicz, M](#); (...); [Sajkiewicz, PL](#) Mar 2025 [MOLECULES](#) 30 (5)

Piezoelectric materials, due to their ability to generate an electric charge in response to mechanical deformation, are becoming increasingly attractive in the engineering of bone and neural tissues. This manuscript reports the effects of the addition of nanohydroxyapatite (nHA), introduction of gold nanoparticles (AuNPs) via sonochemical coating, and collector rotation speed on the formation of electroactive phases and biological properties in electrospun nanofiber scaffolds consisting of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). FTIR, WAXS, DSC, and SEM results indicate that introduction of nHA increases the content of electroactive phases and fiber alignment. The collector rotational speed increases not only the fiber alignment but also the content of electroactive phases in PVDF and PVDF/nHA fibers. Increased fiber orientation and introduction of each of additives resulted in increased SFE and water uptake. In vitro tests conducted on MG-63 and hiPSC-NSC cells showed increased adhesion and cell proliferation. The results indicate that PVDF-based composites with nHA and AuNPs are promising candidates for the development of advanced scaffolds for bone and neural tissue engineering applications, combining electrical functionality and biological activity to support tissue regeneration.

[95 References](#)

2

[Toward a Better Understanding of the Gelation Mechanism of Methylcellulose via Systematic DSC Studies](#)

[Niemczyk-Soczynska, B](#); [Sajkiewicz, P](#) and [Gradys, A](#) May 2022 [POLYMERS](#) 14 (9)

A methylcellulose (MC) is one of the materials representatives performing unique thermal-responsive properties. While reaching a critical temperature upon heating MC undergoes a physical sol-gel transition and consequently becomes a gel. The MC has been studied for many years and researchers agree that the MC gelation is related to the lower critical solution temperature (LCST). Nevertheless, a precise description of the MC gelation mechanism remains under discussion. In this study, we explained the MC gelation mechanism through examination of a wide range of MC concentrations via differential scanning calorimetry (DSC). The results evidenced that MC gelation is a multistep thermoreversible process, manifested by three and two

endotherms depending on MC concentration. The occurrence of the three endotherms for low MC concentrations during heating has not been reported in the literature before. We justify this phenomenon by manifestation of three various transitions. The first one manifests water-water interactions, i.e., spanning water network breakdown into small water clusters. It is clearly evidenced by additional normalization to the water content. The second effect corresponds to polymer-water interactions, i.e., breakdown of water cages surrounded methoxy groups of MC. The last one is related to the polymer-polymer interactions, i.e., fibril hydrophobic domain formation. Not only did these results clarify the MC crosslinking mechanism, but also in the future will help to assess MC relevance for various potential application fields.

15 Citations, 44 References

3

Geometrical effects during crystallization under confinement in electrospun core-shell fibers. DSC study of crystallization kinetics

[Gradys, A](#) Jan 13 2017 [POLYMER](#) 108 , pp.383-394

Calorimetric studies on poly(ethylene glycol) $M_n = 400 \text{ g mol}^{-1}$, encapsulated in polystyrene fibers show non-trivial crystallization behavior. Analysis, assuming constant Avrami exponent n , is unsuitable. Approach allowing for changes in the exponent n , requires assumption of the crystallization rate function, derived from the nucleation theory. Changes in Avrami exponent n , follow the changes in geometry of crystal growth and in nucleation mechanisms. Crystallization in micrometer fibers starts from heterogeneous nucleation with three-dimensional crystal growth - as in bulk - but changes to two and one-dimensional, terminated by homogenous nucleation. For bulk and in 1 and 0.6 μm thick fibers, the approach evidences similar thermodynamic parameters. In 0.6 μm thick fibers, crystallization rate is lower due to higher energy barrier for diffusion, $E_D = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ versus 8.7 kJ mol^{-1} for bulk and 1 μm thick fibers. Additionally, fiber thickness depends not only on parameters of the electrospinning process but also on the thermal history. (C) 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

12 Citations, 40 References

4

Kinetics of isothermal and non-isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) by fast scanning calorimetry

[Gradys, A](#); [Sajkiewicz, P](#); (...); [Schick, C](#) Jan 15 2016 [POLYMER](#) 82 , pp.40-48

Crystallization from melt of poly(vinylidene fluoride) was studied by thin film chip calorimetry at cooling rates from 500 to 100,000 K s^{-1} and isothermally down to 76 degrees C. At ca. 70 degrees C, for cooling rates higher than 2000 K s^{-1} , there appears a change in crystallization from high temperature alpha phase to low temperature beta phase. The amorphous state is preserved at cooling rate 100,000 K s^{-1} . Analysis of the crystallization kinetics with Ziabicki model reveals maximum of the steady-state crystallization rate of beta phase as 2200 s^{-1} at 22 degrees C, and the highest crystallization rate of alpha phase as 200 s^{-1} at 70 degrees C. Approximation of the temperature dependent steady-state crystallization rate with the Turnbull and Fisher nucleation model results in the equilibrium melting temperatures 227 and 173 degrees C for the alpha and beta phase, respectively, and in the energy barrier for short-distance transport, E_D , as 70-80 kJ mol^{-1} at high supercooling. (C) 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

24 Citations, 24 References

Determination of the melting enthalpy of β phase of poly(vinylidene fluoride)

[Gradys, A](#) and [Sajkiewicz, P](#) May 30 2013 [E-POLYMERS](#) 13 (1)

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) analyses of phase composition and of thermal properties of PVDF samples, crystallized at temperatures 27 - 155 degrees C by casting from N,N-dimethyl formamide (DMF) solution, are reported. Samples obtained at 27 degrees C contain only beta crystal phase and with increase of casting temperature content of beta phase decreases in favor of alpha phase. Evaluation of combined: phase content (WAXS) and melting heat (DSC), leads to two fold higher than for 100 % alpha phase value of 100% beta melting enthalpy, $\Delta H_{\beta(0)} = 219.7 \text{ J.g}^{-1}$, which may be justified by strong polar interactions in beta phase TTT conformation. The relation $\Delta H_{\beta(0)} > \Delta H_{\alpha(0)}$ leads either to the thermodynamic stability of beta phase in whole temperature range (if $T_m \beta(0) \geq T_m \alpha(0)$) or to the limited temperature range of thermodynamic stability of a phase (if $T_m \beta(0) < T_m \alpha(0)$).

16 Citations, 35 References

Crystallization of poly(vinylidene fluoride) during ultra-fast cooling

[Gradys, A](#); [Sajkiewicz, P](#); (...); [Schick, C](#) 9th Lahnwitz Seminar on Calorimetry, Sep 15 2007 [THERMOCHIMICA ACTA](#) 461 (1-2) , pp.153-157

Melt-crystallization of polyvinylidene fluoride (PVDF) was investigated in non-isothermal mode at ultra-high cooling rates ranging between 30-3000 K/s as well as at constant temperatures after quenching at 6000 K/s. An increase of the cooling rate above 150 K/s leads to the formation of P phase manifested by a low temperature shoulder of crystallization exotherm in addition to the α modification. At the cooling rates above 2000 K/s there is only low temperature exothermic peak that is attributed to the crystallization of pure beta modification. Isothermal crystallization was possible to realize at 110 degrees C as the lowest, resulting in α form. Much higher crystallization rate in submicrogram samples, as compared to standard DSC experiments, is also reported. (C) 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

110 Citations, 11 References