

Warszawa, 26.04.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Joanna Ryszkowska  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Warszawska  
02-507 Warszawa  
ul. Wołoska 141

## Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Katarzyny Bulandy  
pt. „Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania”  
przygotowanej na Katedrze Kompozytów Polimerowych Wydziału Chemicznego  
Politechniki Rzeszowskiej  
wykonanej pod kierunkiem Promotora Pana Profesora dr hab. inż. Mariusza Oleksego  
oraz dr inż. Rafała Oliwy jako promotora pomocniczego

Podstawą do wykonania recenzji było pismo Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny  
Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej

prof. dr hab. inż. Doroty Antos z dnia 29.03.2022 r.

### **Podstawowe informacje o mgr inż. Katarzynie Bulandzie**

Doktorantka Katarzyna Bulanda stopień inżyniera uzyskała w dniu 7.02.2017 r., a stopień magistra 29.06.2018 r. w Politechnice Rzeszowskiej. Promotorem obu prac był Pan Prof. Mariusz Oleksy z Katedry Kompozytów Polimerowych.

Wcześniej nie ubiegała się o tytuł doktora.

### **Przebieg pracy naukowo-zawodowej**

**2020. 03. 01 – do dziś** - asystent w grupie pracowników badawczo – dydaktycznych, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Katedra Kompozytów Polimerowych, Rzeszów

**2020. 01. 22 – 2020.06.30** - specjalista naukowo-techniczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Zakład Kompozytów Polimerowych, Rzeszów

**2019. 10. 02 – 2020. 02. 21** – stanowisko instruktor, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza Zakład Kompozytów Polimerowych, Rzeszów

**2019. 02. 25 – 2019. 07. 15** – stanowisko instruktor Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Zakład Kompozytów Polimerowych, Rzeszów

**2018. 05 – 2018. 09** – Stanowisko kontroler jakości w firmie Exact Systems, Rzeszów

**2016. 03 – 2016. 06** – Praktyka zawodowa, stanowisko laborant w firmie Polimarky Sp. z o. o. Sp. K, Rzeszów

### **Dorobek naukowy**

Prowadzenie przez Doktorantkę badań zaowocowało przygotowaniem 17 artykułów, których była współautorem (jest pierwszym autorem czterech z nich), dwóch rozdziałów w monografiach (jednego z nich jest pierwszym autorem) oraz trzech zgłoszeń patentowych. Brała udział w realizacji dwóch projektów. Wyniki prowadzonych prac naukowych przedstawiła na 15-tu konferencjach. Dorobek publikacyjny Doktorantki przedstawiony w załączniku do doktoratu wyniósł 1360 punktów MEiN. Przedstawiony dorobek naukowy Doktorantki należy ocenić jako bardzo dobry.

### **Informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej**

**Tytuł rozprawy mgr inż. Katarzyny Bulandy** „Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania”.

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy, a promotorem pomocniczym dr inż. Rafał Oliwa.

### **Ocena układu rozprawy doktorskiej**

Praca o objętości 204 stron zawiera, spis treści, cel i zakres pracy, wykaz skrótów zastosowanych w pracy, wstęp oraz trzy główne części: część teoretyczną, część doświadczalną oraz podsumowanie i wnioski. Kolejne części pracy to: spis rysunków, spis tabel, bibliografia, streszczenie i abstrakt, syntetyczny opis dorobku naukowego doktorantki, oraz dodatek z wynikami badań, niezamieszczonymi w części doświadczalnej.

Po celu i zakresie pracy Doktorantka przedstawiła wstęp, w którym uzasadnia podjęcie tematu kompozytów polimerowych przeznaczonych do zastosowania w technologii szybkiego prototypowania. We wstępie znalazło się też uzasadnienie opracowania kompozytów hybrydowych.

Następnie w pięciu rozdziałach Autorka rozprawy przedstawiła część teoretyczną. Omówiła technologie szybkiego prototypowania (ang. Rapid Prototyping (RP)) wykorzystujące materiały polimerowe, oraz polimerów często stosowanych w technologiach związanych z wytłaczaniem stopionego filamentu w drukarkach 3D, w tym: kopolimer akrylonitryl-butadien-styren, polistyren, poli(tereftalan etylenu), poliwęglan i polilaktyd.

W kolejnej części pracy przedstawiono metody modyfikacji właściwości użytkowych tworzyw termoplastycznych a w niej rodzaje i charakterystykę wypełniaczy oraz nanonapełniaczy stosowanych do materiałów polimerowych.

Doktorantka omówiła też wytwarzanie modeli elementów maszyn w procesie przyrostowym z wykorzystaniem polimerowych materiałów kompozytowych, a całość części literaturowej zamknęła podsumowaniem.

Badania własne Doktorantka przedstawiła w drugiej części pracy - Części doświadczalnej. W tej części Autorka rozprawy zawarła opis materiałów, aparatury i zastosowanego sprzętu laboratoryjnego, proces otrzymywania badanych kompozytów, proces otrzymywania kształtek do badań mechanicznych i fizykochemicznych, opis metodyki badań, a zakończyła omówieniem wyników badań. W swojej pracy Autorka rozprawy przedstawiała metodykę badań zastosowanych do realizacji celu rozprawy. W kolejnej części pracy Doktorantka omawia wyniki badań różnych grup kompozytów technikami opisanymi w metodyce badań. Po części doświadczalnej Autorka przedstawiła podsumowanie i wyniki badań oraz bibliografię.

Praca ma typowy dla prac doktorskich układ: przedstawienie celu i zakresu pracy, opis zagadnień dotyczących przedmiotu badań, część dotyczącą surowców i metod badawczych, wyniki badań i ich dyskusję, literaturę oraz podsumowanie i wnioski.

Praca została napisana poprawnym językiem. W pracy pojawiają się pojedyncze błędy stylistyczne i literowe.

### **Ocena zastosowanego piśmiennictwa**

Autorka rozprawy w bibliografii zawarła 197 pozycji dotyczących technologii szybkiego prototypowania z zastosowaniem materiałów polimerowych, metod modyfikacji właściwości użytkowych termoplastów oraz dodatków służących jej realizacji.

Ponad 90% pozycji literatury to odnośniki w języku angielskim. Autorka rozprawy wykorzystowała kilka odnośników do stron internetowych, w których opisane były surowce do wytwarzania kompozytów.

Zacytowane przez Doktorantkę pozycje literatury zostały dobrane we właściwy sposób w analizie literatury, ale też w opisie metodyki badań i analizie wyników. We właściwy sposób została wykorzystana zawartość odnośników do literatury we wszystkich elementach pracy.

## **Ocena celu rozprawy**

Głównym celem rozprawy było opracowanie kompozytów polimerowych o poprawionych właściwościach użytkowych, przeznaczonych do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania.

Dynamiczny rozwój technologii szybkiego prototypowania sprawia, że coraz częściej technologie druku 3D wykorzystywane są nie tylko do wytwarzania prototypów, ale też do produkcji krótkich serii wyrobów. Takie trendy rozwojowe wymagają opracowywania i/lub modyfikacji materiałów dedykowanych do tych technologii, gdyż dotychczas stosowane tworzywa nie mają wystarczających cech użytkowych. Oceniana rozprawa poświęcona jest tej aktualnej, ważnej i ciekawej tematyce badawczej.

Przedmiotem badań były kompozyty wytworzone z zastosowaniem szeregu materiałów osnowy. Były to: kopolimer akrylonitryl-butadien-styren (ABS), poliwęglan (PC), polistyren (PS), poli(tereftalan etylenu) (PET), polilaktyd (PLA) oraz blenda poliwęglan/akrylonitryl-butadien-styren (PC/ABS); do których wprowadzono wytypowane napełniacze oraz nanonapełniacze. Osnowy badanych kompozytów są materiałami często stosowanymi w technologiach szybkiego prototypowania, co zwiększa szansę na wykorzystanie opracowanych kompozytów w praktyce.

Cel pracy oceniam jako właściwie sformułowany, uwzględniający aktualne trendy badawcze.

## **Ocena zastosowanych metod badawczych**

Do realizacji celu badań Autorka rozprawy zastosowała: oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), pomiar właściwości reologicznych za pomocą reometru kapilarnego, oznaczenie twardości wg Rockwella, oznaczenie udarność z karbem wg Charpy'ego, badanie cech wytrzymałościowych podczas statycznej próby rozciągania, opis procesu przyspieszonego starzenia kompozytów, pomiar zawartości wilgoci w badanych kompozytach, oznaczenie chropowatości i porowatości otrzymanych kompozytów, analizę mikrostruktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i mikroskopu sił atomowych (AFM), analizę termiczną z zastosowaniem termogravimetrii (TGA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), budowę chemiczną z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), analizę strukturalną badanych materiałów z wykorzystaniem szeroko kątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS) oraz pomiar przewodnictwa elektrycznego.

W grupie metod badawczych, które zastosowała Doktorantka są metody pozwalające ocenić podstawowe cechy przetwórcze opracowanych materiałów, opis ich struktury oraz wybranych właściwości użytkowych tj. cechy wytrzymałościowe, chropowatość, porowatość, odporność na starzenie, czy przewodnictwo elektryczne.

Do opisu mikrostruktury uzyskiwanych kompozytów mgr inż. K. Bulanda zastosowała szereg technik z obszaru zaawansowanych technologii tj. SEM z EDS, AFM, FTIR i WAXS oraz analizę termiczną TGA i DSC. Metody badawcze zostały dobrane właściwie, a metodyka tych badań została opisana poprawnie. Wyniki analiz zostały we właściwy sposób wyznaczone i zinterpretowane.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Oceniając merytoryczną stronę rozprawy należy stwierdzić, że jej tytuł „Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania” adekwatnie oddaje istotę zagadnień, którymi w pracy zajmowała się Doktorantka. We wstępie pracy Autora rozprawy jasno scharakteryzowała istotę pracy. W części teoretycznej opisała technologie szybkiego prototypowania, koncentrując się na technologiach, którymi są przetwarzane materiały polimerowe. Ponieważ opracowywane kompozyty Doktorantka weryfikowała stosując technologie wytłaczania stopionego filamentu, dlatego w części teoretycznej zawarła dość szczegółowy opis tych technologii, zawierający opis ograniczeń tych metod, ale też ich zalety, dzięki którym można uzyskać wyroby o wysokich właściwościach wytrzymałościowych i wymaganej gładkości powierzchni.

Autorka rozprawy opisała materiały polimerowe często stosowane w technologiach wytłaczania stopionego filamentu w drukarkach 3D oraz ich wady i zalety w trakcie procesu wytwarzania oraz możliwości uzyskania wyrobów o wysokiej jakości. W opisie metod modyfikacji materiałów polimerowych w celu podwyższenia ich właściwości użytkowych, autorka skoncentrowała się na opisie metod fizycznych, które umożliwiają prosty i tani sposób uzyskania podwyższonych cech użytkowych polimerów dedykowanych do zastosowania w technologiach szybkiego prototypowania. W opisie dodatków służących modyfikacji fizycznej polimerów Autorka rozprawy przedyskutowała wady i zalety różnych grup dodatków, w kontekście ich zastosowania w technologiach szybkiego prototypowania. W podsumowaniu zwraca uwagę na zalety kompozytów hybrydowych, które pozwalają uzyskać właściwości lepsze niż konwencjonalne kompozyty otrzymywane z udziałem jednego rodzaju napelnacza.

Część teoretyczna została napisana w zwięzły sposób poprawnym językiem.

Celem pracy było opracowanie kompozytów polimerowych o poprawionych właściwościach użytkowych dedykowanych do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania. Aby zrealizować cel pracy Autorka rozprawy wykonała obszerny zakres prac. W trakcie badań własnych Doktorantka opracowała, wykonała oraz badała kompozyty o podstawie z **siedmiu** materiałów polimerowych: kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren - ABS, poliwęglanu PC fil., mieszaniny poliwęglanu i kopolimeru akrylonitryl-butadien-styren - PC/ABS, polistyrenu – PS, poli(tereftalanu etylenu) modyfikowanego glikolem - PET-G, poliwęglanu - PC oraz polilaktydu– PLA. Jako napełniacze zastosowała **jedenaście** rodzajów napełniaczy, były to: cztery typy krzemionki, bentonit modyfikowany czwartorzędową solą amonową zsyntezowany przez zespół z Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej, krzemionkę zawierającą tlenek glinu, hybrydowy napełniacz lignina/dwutlenek krzemu zsyntezowany przez zespół prof. Jesionowskiego z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, wielościennie nanorurki węglowe, pył bambusowy, pył korkowy oraz mączkę drzewną. W celu podwyższenia właściwości kompozytów stosowano też dwa typy kompatybilizatorów. Łącznie wytworzono 30 materiałów.

Aby przetworzyć kompozyty opracowano autorską linię do otrzymywania filamentu do przetwarzania technikami druku 3D, a szczególnie w technologiach wytłaczania stopionego filamentu. Opracowane stanowisko i odpowiednio dobrane parametry procesu homogenizacji dzięki zastosowaniu w tej linii wytłaczarki dwuślimakowej umożliwiły Autorce rozprawy otrzymanie dobrej dyspersji napełniaczy w osnowie polimerowej. Dyspersję napełniaczy w osnowie analizowała w trakcie obserwacji SEM oraz SEM z przystawką EDS. Wyniki tych obserwacji potwierdziły równomierny rozkład napełniaczy w osnowie polimerowej.

Z kompozytów wykonano próbki metodą druku 3D i metodą wtryskiwania. Próbki scharakteryzowano i porównano właściwości materiałów przetworzonych obydwoma metodami.

Kolejna część pracy zawiera opis badań reologicznych, mechanicznych, strukturalnych oraz fizykochemicznych otrzymanych kompozytów. Przeprowadzono też badania przyspieszonego starzenia w komorze klimatycznej oraz badania właściwości elektrycznych. Wyniki badań zostały starannie opisane i podsumowane. Praca zawiera bardzo obszerny materiał badawczy.

W ramach pracy zbadano materiały kompozytowe o osnowie z polimerów wytwarzanych z surowców kopalnych oraz polimeru z surowców odnawialnych. Zastosowane napełniacze w większości pozwoliły korzystnie modyfikować właściwości reologiczne przetwarzanych materiałów opisane przez masowy wskaźnik szybkości płynięcia oraz lepkość. Wpłynęły też na podwyższenie twardości według Rockwella większości otrzymanych kompozytów, zarówno dla kształtek uzyskanych metodą wtryskiwania do formy, jak i druku 3D, podwyższenie odporności na

dynamiczne złamanie, poprawę modułu Young'a i naprężenia zrywającego dla kształtek kompozytów otrzymanych metodą wtryskiwania do formy.

Z punktu widzenia zastosowań opracowanych kompozytów w technologiach 3D istotne jest jak napełniacze wpłynęły na stan powierzchni formowanych wyrobów. Autorka rozprawy oceniła również te cechy kompozytów i stwierdziła, że krzemionka, bentonit, lignina oraz wielościenne nanorurki węglowe wpłynęły na podwyższenie chropowatość oraz porowatość otrzymanych kompozytów. W wyniku analizy termicznej stwierdzono, że część napełniaczy (modyfikowane napełniacze krzemionka z tlenkiem glinu, lignina z ditlenkiem krzemu oraz hybrydowy układ lignina z ditlenkiem krzemu oraz modyfikowany bentonit) powoduje podwyższenie termostabilności kompozytów, a część z nich jej obniżenie (wielościenne nanorurki węglowe oraz naturalne napełniacze). Uzyskano korzystne podwyższenie przewodnictwa elektrycznego kompozytów na osnowie PET-G i PC.

Wyniki badań przedstawione przez Autorkę pracy stanowią rodzaj bazy danych o właściwościach przetwórczych i użytkowych otrzymanych kompozytów, pozwalający rozszerzyć zastosowania materiałów polimerowych w technologiach szybkiego prototypowania.

### **Ocena omówienia wyników badań**

Wyniki badań Doktorantka przedstawiła i omówiła we właściwy sposób. W trakcie omawiania wyników swoje rezultaty odnosiła do wyników badań przedstawionych w literaturze.

### **Ocena możliwości praktycznego zastosowania wyników badań**

W ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. K. Bulanda opracowała i scharakteryzowała kilka grup kompozytów polimerowych o osnowach z polimerów powszechnie stosowanych w technologiach druku 3D, co zwiększa szansę na ich zastosowanie w praktyce technicznej. W rozprawie przedstawiono wyniki bardzo szerokiego zakresu cech opracowanych przez Doktorantkę kompozytów. Wyniki te stanowią rodzaj bazy danych, która ułatwi wykorzystanie tych materiałów.

### **Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego**

Problem naukowy postawiony przez Doktorantkę - opracowanie kompozytów do zastosowania w technologiach szybkiego prototypowania - wymagał oryginalnego podejścia do opracowania tych materiałów. Jako napełniacze obok materiałów dotychczas wykorzystywanych do modyfikacji polimerów zastosowano nowe grupy materiałów. Były to: hybrydowy napełniacz lignina/dwutlenek krzemu, krzemionka zawierająca tlenek glinu, pył

bambusowy i korkowy, nanokrzemionka, modyfikowany bentonit i wielościenne nanorurki węglowe oraz mączka drzewna.

Kompozyty z tymi napełniaczami przeznaczone do przetwarzania technologiami druku 3D to innowacyjne materiały.

### **Uwagi i pytania dotyczące rozprawy**

- W swojej pracy Doktorantka przedstawia wyniki z bardzo dużą dokładnością, często przekraczającą dokładność stosowanej techniki badawczej, w przyszłych pracach badawczych korzystnie, aby zweryfikowała takie podejście do wyników badań
- W pracy pojawiają się pojedyncze błędy stylistyczne i literowe
- Mało precyzyjny jest wniosek: ....Wprowadzone modyfikowane napełniacze krzemionka, bentonit, lignina oraz wielościenne nanorurki węglowe wpłynęły na chropowatość oraz porowatość otrzymanych kompozytów..... Trzeba wskazać jak wpłynęły.
- Mało precyzyjny jest wniosek: .....Analizując wyniki badań DSC stwierdzono, że wprowadzone napełniacze nie miały wpływu na obserwowane przegięcia stosowanych polimerów i ich kompozytów..... Raczej nie miały wpływu na przemiany zaobserwowane na termogramach DSC
- W analizie literatury dotyczącej technologii szybkiego prototypowania Autorka rozprawy do opisu technologii Directed Energy Deposition (DED) używa polskiej nazwy: ukierunkowane osadzanie energii, a do opisu technologii Vat Photopolymerization - (VP) polskiej nazwy fotopolimeryzacja kadzi. Obie nazwy w języku polskim budzą wątpliwości związane z ich nazewnictwem. Prosiłabym Doktorantkę o jej opinię na ten temat.
- Proszę o wyjaśnienie, co było podstawą wyboru napełniaczy naturalnych zastosowanych do procesu modyfikacji PLA

### **Ocena czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**

Rozprawa doktorska Katarzyny Bulandy jest bardzo interesującą pracą naukową dotyczącą materiałów do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania. Zamieszczone w rozprawie wyniki badań są ciekawym i oryginalnym osiągnięciem Doktorantki, które osiągnęła między innymi dzięki zastosowaniu technik badawczych z obszaru zaawansowanych technologii.



Cel rozprawy został zrealizowany, a uzyskane wyniki stanowią zestaw bardzo cennych informacji o kompozytach polimerowych do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania. Doktorantka wykazała się dużą wiedzą i doświadczeniem badawczym. Wyniki badań związanych z rozprawą doktorską przedstawiła w czterech recenzowanych publikacjach z listy JRC, monografii i na dziesięciu konferencjach naukowych.

### **Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej**

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej opinie stwierdzam, iż praca mgr inż. Katarzyny Bulandy pt. „*Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania*” w pełni odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim. Dlatego uważam, że przedstawiona praca w pełni spełnia warunki stawiane, rozprawom doktorskim, przez obowiązującą ustawę i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Rzeszowskiej.

### **Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej**

Biorąc pod uwagę wysoki poziom rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Bulandy wnioskuję o jej wyróżnienie.

W rozprawie Doktorantka przedstawiła bardzo szeroki zakres badań innowacyjnych materiałów dedykowanych do zastosowań w technologiach szybkiego prototypowania. Wykazała się wysokim poziomem wiedzy na temat: technologii szybkiego prototypowania, badanych materiałów, zastosowanych metod badawczych w tym z obszaru zaawansowanych technologii oraz interpretacji wyników tych badań. Wyniki z zakresu jej rozprawy zostały przedstawione w czterech recenzowanych czasopismach z listy JRC i w rozdziale monografii, co dodatkowo potwierdza wysoki poziom prowadzonych przez nią prac badawczych.

