

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW

Dr hab. inż. Kinga Pielichowska, prof. AGH

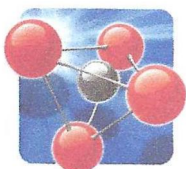
Kraków, 18.05.2022

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Bulandy pt.
„Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego
prototypowania”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Bulandy pt. „Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza w Katedrze Kompozytów Polimerowych. Promotorem pracy był Pan prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Rafał Oliwa.

Podstawowe dane o kandydacie do stopnia naukowego doktora

Pani mgr inż. Katarzyna Bulanda ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza na kierunku „Technologia chemiczna”, specjalność „Inżynieria materiałów polimerowych” - w czerwcu 2018 roku obroniła pracę magisterską pt.: „Kompozyty polimerowe stosowane w technologii Rapid Prototyping (RP)”. W październiku 2018r. rozpoczęła studia doktoranckie na macierzystym Wydziale. Z przedstawionej dokumentacji wynika, że mgr inż. Katarzyna Bulanda nie ubiegała się wcześniej o nadanie stopnia naukowego doktora. Doktorantka przez okres czterech miesięcy w 2018 roku pracowała w dziale kontroli jakości firmy Exact Systems w Rzeszowie, następnie, w 2019 roku była zatrudniona jako instruktor w Zakładzie Kompozytów Polimerowych na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W roku 2020 rozpoczęła pracę na stanowisku specjalisty naukowo-technicznego, a następnie asystenta badawczo-dydaktycznego w Zakładzie Kompozytów Polimerowych na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej, którą kontynuuje do chwili obecnej.



WIMiC

Akademia Górniczo—Hutnicza I Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Katedra
Biomateriałów i Kompozytów
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 44 47, fax +48 12 12 617 33 71
e—mail: biomat@agh.edu.pl

Ocena rozprawy doktorskiej

Znaczenie problematyki

Tematyka przedstawionej do oceny pracy doktorskiej dotyczy aktualnego i intensywnie rozwijanego w ostatnich latach obszaru badawczego, jakim są kompozyty o osnowach z polimerów konstrukcyjnych przeznaczone do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania i otrzymywania elementów z materiałów polimerowych o polepszonych właściwościach przy zastosowaniu metody druku 3D. W ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania nowymi metodami pozwalającymi na przetwórstwo i formowanie materiałów polimerowych, w szczególności druku 3D, które pozwalają na szybkie i bardziej ekonomiczne otrzymywanie elementów z tworzyw sztucznych, szczególnie w odniesieniu prototypów i do produktów otrzymywanych w małej skali, gdzie zastosowanie klasycznych maszyn przetwórczych wiązałoby się ze znacznie większymi kosztami niż użycie drukarek 3D. Kluczowe w tym kontekście staje się otrzymanie filamentów, z których możliwe będzie wytwarzanie produktów o założonych właściwościach mechanicznych i użytkowych. Połączenie dobrze znanych polimerów konstrukcyjnych lub biodegradowalnych z wybranymi napełniaczami mineralnymi oraz napełniaczami pochodzenia naturalnego, może prowadzić do opracowania nowej klasy filamentów do druku 3D. W świetle przedstawionych informacji, wybór tematyki badawczej recenzowanej pracy wydaje się być jak najbardziej uzasadniony.

Układ rozprawy doktorskiej i zastosowane piśmiennictwo

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Bulandy liczy łącznie 204 strony i składa się z dziesięciu części. Na początku pracy zapoznać się można z celem i zakresem pracy, następnie przedstawiony został indeks używanych skrótów, który ułatwia czytelnikowi poruszanie się po pracy. Kolejną, zasadniczą część pracy rozpoczyna wstęp, a następnie część teoretyczna, część doświadczalna zawierająca opis metodologii przygotowania próbek, zastosowanych materiałów i metod badawczych oraz prezentację uzyskanych wyników badań wraz z ich opisem. Tę część pracy zamyka podsumowanie i wnioski. Dalej kolejno znajdują się: spis rysunków, spis tabel, wykaz literatury, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Ostatnią część pracy stanowi dodatek zawierający uzupełniające wyniki badań.

Część literaturowa pracy obejmuje 32 strony i zawiera podstawowe informacje dotyczące problematyki badawczej poruszanej w niniejszej dysertacji. Pierwszy rozdział poświęcony jest szeroko pojętej tematyce technologii szybkiego prototypowania materiałów polimerowych. Opisano różne rodzaje druku 3D materiałów polimerowych z uwzględnieniem ich zalet i wad oraz zagadnień związanych z optymalizacją parametrów

druku 3D. W kolejnym rozdziale przedstawiono charakterystykę materiałów polimerowych stosowanych w technologiach FFF/MEM/MEP, w szczególności wybranych konstrukcyjnych polimerów termoplastycznych takich jak: terpolimer akrylonitryl-butadien-styren (ABS), polistyren (PS), poli(tereftalan etylenu) (PET), poliwęglan (PC) oraz polilaktyd (PLA). Trzeci podrozdział dotyczy metod modyfikacji właściwości użytkowych tworzyw termoplastycznych. Zawiera również informacje na temat rodzajów i charakterystyki napełniaczy i nanonapełniaczy stosowanych do polimerów termoplastycznych. Następnie przedstawiono informacje odnośnie wytwarzania elementów maszyn metodą druku 3D z polimerów termoplastycznych. Część literaturowa kończy się posumowaniem, wskazującym na potrzebę dalszych poszukiwań materiałów o pożądanych właściwości do druku 3D. Fragment ten stanowi interesujące kompendium wiedzy dotyczące aktualnej sytuacji i trendów w obszarze (nano)kompozytów i tworzyw do druku 3D. Część literaturowa pracy została właściwie zaplanowana, stanowi rzeczowe i kompetentne wprowadzenie do zagadnień i problemów poruszanych w dalszych rozdziałach pracy. Wykaz literatury liczy 197 pozycji. Należy zwrócić uwagę, że Doktorantka pisząc pracę korzystała głównie z najnowszych doniesień literaturowych opublikowanych w uznanych czasopismach z ostatnich pięciu lat. Dobór źródeł literaturowych jest poprawny i zgodny z omawianą tematyką badawczą.

Podczas lektury tej części pracy można jednak odczuwać pewien niedosyt - wskazane byłoby bardziej dogłębne omówienie niektórych tematów, Przykładowo, w rozdziale 1.2. „Charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych w technologiach FFF/MEM/MEP” warto byłoby przedstawić informacje odnośnie modyfikowanych filamentów na bazie wymienionych tworzyw konstrukcyjnych.

Praca napisana jest poprawnym językiem. Uwagę zwraca staranna strona edytorska pracy. Autorka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów:

- str. 16 niejasne sformułowania: „Ponowne powlekanie świeżej warstwy materiału i nanoszenie jej za pomocą lasera UV powoduje powstawanie kolejnych warstw wyrobu”;
- str. 26” nieprawidłowy wzór strukturalny ABS - ABS nie jest terpolimerem liniowym wszystkich trzech komonomerów, otrzymuje się go na drodze kopolimeryzacji akrylonitrylu ze styrenem i szczepienia na polibutadienie;
- str. 29: „Materiał w temperaturze około 72 °C ze stanu stałego (twardy materiał, podobny do szkła) przechodzi w stan elastyczny”, podczas gdy w temperaturze zeszklenia zachodzi przejście ze stanu szklistego do elastycznego;
- str. 31: „Polimer dzięki swojej budowie, która charakteryzuje się długimi segmentami oraz utrudnioną rotacją pierścieni aromatycznych, posiada wysokie ciepło topnienia.” Poliwęglany zaliczane są raczej do polimerów amorficznych, a obecność fazy krystalicznej obserwuje się dopiero po odpowiedniej obróbce, przy

czym ciepło topnienia fazy krystalicznej jest porównywalne z ciepłem topnienia innych polimerów;

- str. 32: „cena jest stosunkowo droga...”
- str. 40: „Bentonit to naturalnie występujący claymineral...”

Cel pracy i zastosowana metodyka badawcza

Zasadniczym celem pracy było opracowanie kompozytów polimerowych o poprawionych właściwościach użytkowych dedykowanych do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania. Zakres realizowanych prac badawczych obejmował:

- przegląd literatury naukowej (w szczególności z ostatnich lat) dotyczącej technik szybkiego prototypowania oraz stosowanych w nich materiałów polimerowych,
- wytypowanie oraz charakterystykę polimerów konstrukcyjnych do badań (ABS, PC, PS, PET oraz PLA),
- wytypowanie i charakterystykę napełniaczy (dla polimerów konstrukcyjnych: krzemionka modyfikowana tlenkiem glinu, bentonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową, lignina modyfikowaną krzemionką, wielościennie nanorurki węglowe; dla PLA pył drzewny, korkowy i bambusowy),
- otrzymanie kompozytów na osnowie z wytypowanych tworzyw termoplastycznych przy użyciu wyłaczarki filamenty otrzymano stosując linię technologiczną zaprojektowaną dla potrzeb realizacji niniejszej pracy,
- otrzymanie kształtek do badań przy użyciu wybranych technik szybkiego prototypowania oraz metodą wtrysku,
- oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) oraz badanie właściwości reologicznych,
- badania twardości wg Rockwella oraz udarności wg Charpy'ego,
- badania wytrzymałości na rozciąganie,
- badania właściwości mechanicznych po procesie przyspieszonego starzenia,
- oznaczenie zawartości wilgoci w otrzymanych kompozytach,
- badania chropowatości i porowatości wybranych kompozytów,
- badania mikroskopowe przy zastosowaniu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM),
- badania stabilności termicznej metodą termogravimetryczną (TGA) oraz badania właściwości termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC),
- badania spektroskopowe (FTIR) oraz rentgenograficzne (WAXS) otrzymanych kompozytów,
- badania przewodnictwa elektrycznego.

Szerokie spektrum odpowiednio dobranych i zastosowanych technik badawczych pozwoliło na sporządzenie szczegółowej charakterystyki otrzymanych kompozytów oraz na porównanie właściwości otrzymanych kompozytów z układami otrzymanymi przy użyciu konwencjonalnych metod przetwórstwa ze stopu.

Wyniki badań i dyskusja

W części doświadczalnej rozprawy doktorskiej zawarto spis używanych materiałów i odczynników, opis używanej aparatury oraz opis metodyki przygotowania próbek, w tym warunki przetwórstwa. Zestawiono także w odp. tabelach wszystkie otrzymane kompozyty wraz z podaniem ich składu. Na uwagę zasługuje szeroki zakres prac, jakie Doktorantka wykonała otrzymując kolejne materiały kompozytowe w oparciu o kilka tworzyw konstrukcyjnych oraz kilka różnych napełniaczy w różnych kombinacjach, jak również dokonując szerokiej charakterystyki przy użyciu szeregu metod badawczych.

Rozdział 11.6 zawiera wyniki badań i ich omówienie. Przedstawiono kolejno wyniki oznaczenia masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) dla kompozytów o osnowach z ABS, PC, ABS/PC, PS, PET-G oraz PLA i następnie wyniki badań właściwości reologicznych uzyskanych za pomocą reometru kapilarnego. W kolejnym podrozdziale przedstawiono wyniki oznaczenia twardości wg Rockwella, a dalej udarnośći wg Charpy'ego. Dalsze podrozdziały zawierają wyniki badań właściwości mechanicznych (statyczna próba rozciągania), wyniki badań właściwości mechanicznych po procesie przyspieszonego starzenia kompozytów i zawartości wilgoci, chropowatości i porowatości wybranych kompozytów, wyniki badań mikroskopowych (SEM i AFM). Następnie badane były właściwości termiczne, w tym stabilność termiczna (TG) oraz inne parametry termiczne, takie jak temperatury przemian fazowych (DSC). W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań spektroskopowych (FTIR), rentgenograficznych (WAXS) oraz przewodnictwa elektrycznego.

Część doświadczalna została właściwie zaplanowana, a uzyskane wyniki odpowiednio opracowane i właściwie zinterpretowane. Dowiedziono, że wprowadzenie różnego typu napełniaczy do filamentu prowadzi do otrzymania szeregu różnych, nowych materiałów o zróżnicowanych właściwościach, co może przełożyć się na możliwość ich szerszego zastosowania. Wykazano, w jakim zakresie stężeń wprowadzone dodatki poprawiają wybrane właściwości i, co istotne, dla większości badanych układów zaobserwowano poprawę stabilności termicznej matrycy polimerowej po wprowadzeniu dodatku. Wyjątek stanowił tu PLA, gdzie zaobserwowano niższą stabilność termiczną kompozytów, jednakże nadal wystarczającą do dalszego ich przetwórstwa i użytkowania. W odniesieniu do tej części pracy nasuwają się następujące komentarze i uwagi:

- str. 49: „Spektrometr do podczerwieni z diamentową przystawką ATP” - raczej przystawka ATR z kryształem diamentowym; _ czy przed przystąpieniem do procesów przetwórstwa zbadano stabilność termiczną dodatków pochodzenia naturalnego (pył korkowy, bambusowy oraz mączka drzewna), aby upewnić się, że są stabilne termicznie w temperaturach przetwarzania PLA?
- str. 53, tabela 15, druga kolumna: prędkość wytłaczania [obr/min] - czy chodzi o prędkość obrotową ślimaków?
- str. 54, tabela 16, trzecia kolumna: Moc silnika [A] czy podano odpowiednią jednostkę mocy?
- str. 120, tabela 45 podawanie wyników z dokładnością do 0,01 ° c przy przemianach rozciągniętych na kilkadziesiąt stopni nie jest wskazane, bardziej uzasadnione byłoby podanie wartości z dokładnością do jedności; _ str. 121 - co Doktorantka miała na myśli pisząc: „Kompozyty ulegają degradacji w wyższych temperaturach, ponieważ podczas ogrzewania obecne aromatyczne zwęglone rodniki ligniny tworzą powłokę ochronną”?
- rys. 53 - na osi Y powinien być opis „Masa [%/0]” zamiast skrótu nazwy metody badawczej; _ str. 129 - proszę o objaśnienie stwierdzenia: „Wprowadzenie modyfikowanych napełniaczy S, B, L oraz hybrydowego układu L/B nie spowodowało zmian w historii termicznej kompozytów.”?
- str. 127-130 dlaczego nie wyznaczono temperatur zeszklenia na podstawie uzyskanych wyników DSC? Wyznaczenie Tg pozwoliłoby zapewne na ukazanie trendów związanych z wpływem napełniaczy na matryce polimerowe, szczególnie, że w niektórych przypadkach, na krzywych DSC widać wpływ napełniaczy w odniesieniu do innych efektów, np. relaksacji entalpii.

Powyższe uwagi krytyczne i komentarze - do dyskusji podczas obrony pracy - nie wpływają jednak na jednoznacznie pozytywną ocenę całej pracy, w której zaplanowane i poprawnie przeprowadzone badania doprowadziły do zrealizowania postawionego na początku celu pracy. Doktorantka otrzymała kompozyty polimerowe o poprawionych wybranych właściwościach użytkowych dedykowane do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania w oparciu o wybrane polimery konstrukcyjne oraz napełniacze mineralne i pochodzenia naturalnego. Na szczególną uwagę zasługuje szerokie ujęcie zaprezentowanej tematyki, użycie różnych polimerów konstrukcyjnych, jak również polimeru biodegradowalnego, zastosowanie różnego rodzaju napełniaczy, szeroka analiza właściwości kształtek otrzymanych z wytworzonych kompozytowych filamentów metodą druku 3D, łącznie z porównaniem do właściwości analogicznych kształtek otrzymanych klasycznymi metodami przetwórstwa ze stopu. Podkreślić należy również, że na potrzeby

niniejszej pracy opracowano autorską linię do otrzymywania kompozytów w postaci filamentu na osnowach z materiałów polimerowych stosowanych w technikach druku 3D. Zakres pracy oraz jakość uzyskanych wyników świadczy o tym, że mgr inż. Katarzyna Bulanda swobodnie porusza się zarówno w obszarze przetwórstwa polimerów, jak również charakterystyki materiałów polimerowych przy użyciu różnych technik badawczych. Potwierdza to również odpowiednie teoretyczne przygotowanie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę w uprawianej dyscyplinie nauki.

Głównym osiągnięciem Doktorantki stanowiącym jednocześnie oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jest otrzymanie kompozytów polimerowych dedykowanych do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania o poprawionych wybranych właściwościach w porównaniu do tworzyw niemodyfikowanych, oraz opracowanie linii do otrzymywania kompozytów na osnowie z materiałów polimerowych w postaci filamentu.

Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań, opisane w recenzowanej pracy, mają duże znaczenie naukowe i wnoszą istotny wkład w wiedzę w zakresie nowych kompozytów polimerowych do zastosowań w technologii szybkiego prototypowania. Opracowanie i scharakteryzowanie nowych kompozytów w oparciu o wybrane, otrzymywane na szeroką skalę polimery konstrukcyjne, przeznaczonych do druku 3D, który jest obecnie intensywnie rozwijany, stanowi element nowości naukowej, a uzyskane wyniki badań mogą być wykorzystane w przyszłości w praktyce w różnych dziedzinach nauki i techniki. Tematyka rozprawy dobrze wpisuje się w aktualne trendy w badaniach nad nowoczesnymi technologiami kompozytowymi.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Bulandy pt. „Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020 poz. 85, wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Bulandy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, ze względu na bardzo szeroki zakres wykonanych badań połączony z dokładną charakterystyką otrzymanych układów, nowatorski charakter przeprowadzonych prac oraz bogaty dorobek naukowy doktorantki wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Bulandy.

Kinga Pielińska