

dr hab. inż. Tomasz Rydzkowski
profesor Politechniki Koszalińskiej
Politechnika Koszalińska
Wydział Mechaniczny
Raławicka 15-17
75-620 Koszalin

Koszalin, 29.08.2022

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Patrycji Bazan

pod tytułem:

Kształtowanie właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych kompozytów na podstawie polioksymetylenu

***Praca realizowana w dyscyplinie Inżynieria materiałowa,
w specjalności Kompozyty polimerowe***

Promotor rozprawy doktorskiej: **dr hab. inż. Stanisław Kuciel, prof. PK**
Promotor pomocniczy: **dr inż. Marek Nykiel**

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest pismo numer I-0-520-144/2022 z dnia 21.06.2022 roku skierowane do mnie przez Pana Profesora Marka Kozenia, Przewodniczącego Komisji ds. Przewodu Doktorskiego.

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Patrycji Bazan pod tytułem: *Kształtowanie właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych kompozytów na podstawie polioksymetylenu*. Praca, wraz z dwoma streszczeniami i spisem źródeł bibliograficznych i aneksem, ma objętość 190 stron. Sam tekst pracy, rozpoczynający się od Wstępu a kończący Wnioskami końcowymi i kierunkami dalszych badań, zajmuje 125 stron, zawiera łącznie 86 rysunków i 29 tabel.

Analiza tematyki, podjętych problemów i zastosowanych metod badawczych pozwala na stwierdzenie, że badanie zmian właściwości kompozytów polioksymetylenu wzmocnionych włóknami bazaltowymi i zmodyfikowanym różnorodnymi dodatkami (silikon, grafit proszkowy i płatkowy, PTFE, wiskery SiC, disiarczek molibdenu), jako materiałów konstrukcyjnych, przeznaczonych na elementy układów kinematycznych maszyn i urządzeń, mieści się w zakresie dyscypliny naukowej Inżynieria Materiałowa.

Z uwagi na fakt, że zajmuję się zagadnieniami przetwórstwa oraz recyklingu tworzyw polimerowych i kompozytów, budową maszyn oraz inżynierią materiałową, to znam

tematykę podjętych przez Autorkę zagadnień, czuję się zatem kompetentnym do opracowania zleconej recenzji.

Uważam, że w dobie wzrastających wymagań stawianych elementom urządzeń oraz wzrostu stosowania kompozytów polimerowych w wielu branżach, podjęta tematyka jest ważna, ambitna i została właściwie wybrana.

2. Tematyka rozprawy doktorskiej

Tematyka rozprawy dotyczy zmian właściwości kompozytów polioksymetylenu wywołanych dodatkiem napełniacza mineralnego – włókna bazaltowego i różnorodnych modyfikatorów. Jako matrycę polimerową wybrano kopolimer polioksymetylenu POM, konkretnie (wytwarzany przez Grupę Azoty w Tarnowie) Tarnoform 300, będący atrakcyjnym, szeroko stosowanym polimerowym tworzywem konstrukcyjnym. Badaniom poddano zmodyfikowane kompozyty zawierające od 7,5 do 40% wag włókna bazaltowego. Jako modyfikator stosowano: grafit proszkowy i płatkowy, disiarczek molibdenu oraz silikonowy środek poślizgowy o: średniej i ultra wysokiej masie cząsteczkowej oraz ultra wysokiej masie cząsteczkowej zmodyfikowany dodatkowo cząstkami kredy a także PTFE i wiskery SiC.

Przeprowadzono szerokie badania umożliwiające opisanie wpływu wzmocnienia i modyfikatorów na właściwości wytworzonych kompozytów. Oznaczono ich wybrane właściwości fizyczne i wytrzymałościowe. Zbadano również właściwości kompozytów przy obciążeniach dynamicznych oraz wskaźniki tribologiczne (współczynnik tarcia i zużycie). Mikroskopowo zbadano strukturę materiałów, przeprowadzając analizę obrazów SEM złomów uzyskanych po badaniach wytrzymałościowych. Analizowano rozmieszczenie cząstek wzmocnienia i modyfikatorów oraz oceniano adhezję komponentów.

Zrealizowano cztery etapy badań. W pierwszym oceniono wpływ dodatku włókien bazaltowych na właściwości POM w różnych warunkach temperaturowych -21, 21 i 80°C. Etap drugi obejmował badanie wpływu dodatków poślizgowych na właściwości wytrzymałościowe i tribologiczne. Etap trzeci to ocena synergicznego wpływu dodatków poślizgowych oraz włókien bazaltowych na właściwości wytrzymałościowe i tribologiczne. Badano również wpływ czasu immersji w wodzie na właściwości kompozytów. W etapie czwartym zbadano wpływ kompatybilizatora na właściwości kompozytów. Tym razem również badano wpływ temperatury a także czasu immersji w wodzie na właściwości kompozytów.

Wyniki poddano analizie statystycznej, tabele z wynikami zamieszczono jako aneks do pracy. W tabelach podano wartości średniej arytmetycznej, odchylenie standardowe, skorygowane odchylenie standardowe, błąd graniczny pojedynczego pomiaru oraz błąd graniczny średnich arytmetycznych poszczególnych badanych wielkości. Wyniki oznaczeń

przeanalizowano poszukując zależności i ich wyjaśnień. Pracę zakończono wnioskami końcowymi i poznawczymi oraz kierunkami dalszych badań.

Należy stwierdzić, że podjęta tematyka jest bardzo ważna i aktualna. Zrealizowane badania dotyczą możliwości zmian właściwości kopolimeru polioksymetylenu poprzez dodatek wzmocnienia mineralnego – włókien bazaltowych oraz modyfikację różnorodnymi dodatkami. Polioksymetylen i jego kompozyty nie są materiałami popularnymi w badaniach naukowych, literatura z tego zakresu oczywiście jest ale nie jest szczególnie obszerna, warto również i to zauważyć. Uzyskane wyniki są istotne zarówno pod względem naukowym jak i utylitarnym, potwierdza to zrealizowana aplikacja wybranych, zmodyfikowanych olejami silikonowymi, kompozytów polioksymetylenu w branży meblarskiej.

3. Opis i ocena struktury recenzowanej rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji dysertacja składa się z dziewięciu rozdziałów (choć formalnie Wstęp, Literatura i Aneks nie są rozdziałami i nie powinny być numerowane jak rozdziały), które można generalnie podzielić na dwie części. Trzy pierwsze (wg spisu 2 ÷ 4) to przegląd stanu wiedzy i pięciu kolejnych rozdziałów (5 ÷ 9) stanowiących część badawczą. „Rozdział” pierwszy - *Wstęp* poprzedzony jest wykazem oznaczeń. *Wstęp* mieści się na 4 stronach. Rozdział drugi nosi tytuł *Polioksymetylen i kompozyty na jego podstawie* (28 stron), dotyczy on bardzo ogólnej charakterystyki rynku polioksymetylenu oraz przedstawia badane tworzywo i jego kompozyty a także powszechnie stosowane włókna wzmacniające. Dalej opisane jest zagadnienie tarcia i zużycia tribologicznego oraz powszechnie stosowane środki smarujące i mechanizmy ich oddziaływania. Szkoda, że Autorka nie pokusiła się o podsumowanie przeglądu literatury, było by ono doskonałym wprowadzeniem dla Rozdziału 5 – Teza naukowa i cel pracy. Piąty rozdział zatytułowany *Teza naukowa i cel pracy* zajmuje około $\frac{3}{4}$ strony. Przedstawiona teza brzmi: „Dodatek włókien bazaltowych do kompozycji na podstawie polioksymetylenu modyfikowanej dodatkowo środkami poślizgowymi powoduje synergiczny wzrost właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych.”

Na stronie 56 rozpoczyna się część metodyczna – 6. Plan badań. Opisano w nim dość skrótowo i ogólnie etapy badań. Dla każdego etapu przedstawiono uproszczone schematy obiektów badań („czarna skrzynka”). Rozdział 7 to Część doświadczalna, gdzie Autorka zawarła: charakterystykę badanych materiałów (7.1 Materiały), Wytworzenie próbek (7.2), oraz Metodykę badań (7.3). W Metodyce (5 stron) Autorka opisała stosowane techniki badawcze i związane z nimi obliczenia. Rozdział 8. obejmujący 62 strony, to Wyniki badań i ich omówienie. Rozdział 9 to Wnioski końcowe kierunki dalszych badań zawarte na tylko dwóch stronach. Rozdział 10 to Literatura zawierająca wykaz 185 pozycji literaturowych. W trzech Doktorantka jest współautorką a jeden jest

jej samodzielnym opracowaniem. Rozdział 11 to Aneks zawierający wyniki analizy statystycznej wyników. Końcowymi elementami są dwa streszczenia, jedno w języku polskim a drugie po angielsku. Streszczenia mają objętość ciut większą niż jedna pełna strona (cztery/pięć linijek na stronie drugiej).

Należy stwierdzić, że struktura pracy jest typowa dla prac kwalifikacyjnych i jest właściwa. Podział na rozdziały jest zasadniczo logiczny, nie budzi większych zastrzeżeń. Oprócz uwag dotyczących strony redakcyjnej.

Pozytywnie ocenić należy proporcję ilości stron pracy poświęconych przeglądowi literatury i części badawczej - część badawcza dominuje objętościowo.

4. Ocena tezy naukowej, celu naukowego i użyteczności oraz zakresu pracy

Przedstawiona w piątym rozdziale teza brzmi następująco:

„Dodatek włókien bazaltowych do kompozycji na osnowie polioksymetyleny modyfikowanej dodatkowo środkami poślizgowymi powoduje synergiczny wzrost właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych.”

Cel naukowy pracy Autorka sformułowała następująco:

„Ocena oddziaływań między poszczególnymi składnikami kompozytów w odniesieniu do polimerowej osnowy oraz ich wpływu na zmianę właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych.”

Cel użyteczny brzmi następująco:

Celem użytecznym jest opracowanie składu kompozytów na osnowie polioksymetyleny charakteryzującego się (powinno być „charakteryzujących się”) podwyższonymi właściwościami mechanicznymi i obniżonym zużyciem a przez to o wydłużonym czasie (powinno być „czasie”) eksploatacji.

Przedstawiona przez Autorkę teza oraz cel naukowy i użyteczny dobrze definiują obszar zadań niezbędnych do rozwiązania postawionych problemów badawczych. Zrealizowany i opisany w pracy zakres badań należy uznać za szeroki i ocenić jako prawidłowy.

5. Ocena poziomu naukowego rozprawy

Część przeglądowa została opracowana solidnie, zawiera informacje o polioksymetylenie, jego kompozytach i ich zastosowaniach. Omówione zostały wybrane włókna stosowanej jako wzmocnienie, w tym włókna: szklane, węglowe, oczywiście bazaltowe (tematyka pracy) a także wzmocnienia hybrydowe. Dość szczegółowo omówiono mechanizm wzmocnienia włóknami. Kolejnym analizowanym zagadnieniem jest mechanizm tarcia oraz oddziaływanie typowych środków smarnych. Po przeglądzie literatury (szkoda, że Autorka nie pokusiła się o jego podsumowanie) znajduje się teza

naukowa i cel pracy a następnie zaczyna się część badawcza otwierana opisem materiału oraz stosowanych technik badawczych. Jest to jak najbardziej poprawne.

Zakres zrealizowanych badań jest szeroki. Oceniając analizy uzyskanych wyników należy stwierdzić, że są one wnikliwe, pokazują zmiany wartości poszczególnych właściwości jednocześnie wyjaśniając mechanizm tych zmian. Czasem Autorka poszukuje korelacji pomiędzy innymi właściwościami. Wyjaśniono zagadnienie wpływu zawartości wzmocnienia na chłonięcie wody, na właściwości wytrzymałościowe, w tym na obciążenia cykliczne, właściwości termodynamiczne wraz z analizą widm FTIR-ATR oraz przeprowadzono analizy fraktograficzne SEM przełomów. Zbadano również wpływ kompatybilizatora, na bazie LLDPE funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym, na właściwości oraz adhezję POM i włókien bazaltowych.

Bardzo proszę Doktorantkę aby podczas publicznej obrony przybliżyła zagadnienie wilgotności i wodochłonności a także mechanizmy zmiany wilgotności kompozytów z wzmocnieniem/napełnieniem mineralnym i naturalnym.

Ze względu na zastosowane włókno bazaltowe i modyfikacje polioksymetylen uzyskał interesujące właściwości, co doprowadziło do nowych zastosowań tego typu kompozytów w technice. Co jest bardzo istotne.

Dokonując generalnej oceny poziomu naukowego recenzowanego doktoratu stwierdzam, badania i sama praca zostały właściwie zaplanowane. Autorka zrealizowała szeroki plan badań, dokonała stosownych analiz wyjaśniając mechanizmy stwierdzonych efektów, na ich podstawie osiągnęła zakładany cel użyteczny, potwierdziła postawioną tezę oraz sformułowała wnioski. Poziom merytoryczny opisów i analiz zawartych w recenzowanej pracy jest na co najmniej dobrym poziomie i zasługuje na pozytywną ocenę.

Szkoda, że Doktorantka nie pokazała fotografii próbek żadnego z wytworzonych i badanych kompozytów. Dało by to możliwość zobaczenia i porównania ich wyglądu. Elementy konstrukcyjne oprócz odpowiednich cech wytrzymałościowych czasem muszą również estetycznie wyglądać. Bardzo proszę aby Doktorantka uwzględniła tę uwagę podczas publicznej obrony.

Pewien niedosyt budzi zasadniczy brak dyskusji wyników i efektów stwierdzonych przez Doktorantkę z wynikami innych naukowców a także brak podsumowania, które poprzez wskazanie najważniejszych osiągnięć zwięźliło by badawcze dokonania Doktorantki. Bardzo proszę aby Doktorantka podczas publicznej obrony zwróciła większą uwagę na dokonania innych naukowców.

Poziom naukowy recenzowanej pracy spełnia w bardzo dobrym stopniu wymagania stawiane pracom doktorskim. Struktura pracy jest zasadniczo właściwa. Dokonano przeglądu literatury. Sformułowano tezę naukową. Opracowano wieloetapowy plan

badania. Zrealizowano postawione zadania badawcze, potwierdzając atrakcyjne właściwości zmodyfikowanych kompozytów POM wzmocnionych włóknem bazaltowym, co było celem niniejszej pracy. Tu bezwzględnie należy przypomnieć, że wybrane spośród opracowanych kompozytów zastosowano w przemyśle meblarskim, co niewątpliwie jest dużym sukcesem.

Autorka potwierdziła zatem, że potrafi dokonać analizy literatury, potrafi właściwie dobrać materiał badawczy i stosowne techniki oznaczeń oraz potrafi je zrealizować i przeanalizować uzyskane wyniki a na koniec wyciągać stosowne wnioski.

6. Merytoryczne uwagi szczegółowe

W trakcie lektury niniejszej dysertacji powstało wiele mniej lub bardziej istotnych uwag i wątpliwości o charakterze merytorycznym, poniżej wypunktowano ważniejsze z nich.

- Opisując rynek polioksymetylenu Doktorantka wymienia czterech głównych producentów i pokazuje ich udziały w rynku POM. Na rysunku 2.1 występuje piąty producent Ticona z 21% udziałem, w opisie firma ta nie pojawia się. Nie podano również źródeł danych statystycznych pod rysunkami.
- W pracy naukowej nie jest poprawne stwierdzenie „ze wzrostem napełniacza” (s. 18 w. 15), jest to skrót myślowy, powinno być „ze wzrostem ilości lub udziału napełniacza”, podobnie „wyższa granica plastyczności”.
- Środki smarowe (s. 39) to raczej „środki smarne”.
- Podrozdział 7.1 nosi tytuł Materiały, moim zdaniem lepszy by był Charakterystyka badanych materiałów.
- Opisując zastosowane techniki badawcze (s. 64 i inne) Autorka powołuje się na numery stosowanych norm, nie podaje jednak ani ich tytułów, ani nie umieszcza ich w spisie bibliografii.
- „Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej” (s. 34 i inne) – to raczej badanie właściwości termodynamicznych przy pomocy różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC.
- Używanie metalograficznego terminu „wyżarzanie” (s. 82) w stosunku do tworzyw i kompozytów polimerowych przygotowywanych do badań termicznych uważam za niewłaściwe, po wyżarzaniu to nie ma już polimeru, uległ by on rozkładowi termicznemu. W tym zatem wypadku stosowniejszym terminem by było „wyrzewanie”.
- Moim zdaniem streszczenia powinny zostać umieszczone przed Aneksem.

7. Ocena strony redakcyjnej pracy

Należy stwierdzić, że praca jest opracowana bardzo solidnie i estetycznie. W tekście występują jednak dość liczne błędy literowe i interpunkcyjne, edycyjne, czasem nadmierne skróty myślowe. W kilku zdaniach występują słowa nie bardzo do nich pasujące, co moim zdaniem jest wynikiem działania autokorekty pakietu MS Office - s. 4 w. 10 („maskowy” – powinno być masowy), 132 w. 18 („wymina” – powinno być wymiana). Pakiet ten nie jest nastawiony na nas, techników, stąd czasem automatycznie zamienia słowa „techniczne” na bardziej „humanistyczne”. Szkoda, że Autorka nie dopatrzyła się tego.

W pracy zauważono dość dużo mniejszych i większych usterek redakcyjnych, poniżej wypunktowano część z nich:

- Wstęp, Literatura oraz Aneks formalnie nie są rozdziałami pracy więc nie powinny być numerowane tak jak rozdziały pracy.
- Nie należy numerować pozycji w wyliczeniach rozbudowanych (s. 40, 45, 49, ...) należy zastosować wybrany punkt i konsekwentnie go stosować w całej pracy. Tak jak to Autorka zrobiła na s. 11, 31 itd.
- Według znanych mi zasad nie powinno się umieszczać górnego tytułu rysunków i wykresów, jeżeli będą one podpisane „pod spodem” – Rys. 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.6, 7.1, 8.22, 8.23, 8.24, 8.31 itd.
- Edytory tekstów umożliwiają wstawianie indeksów górnych, zatem jednostkę gęstości powinno się zapisywać g/cm^3 a nie g/cm3 (s. 4), objętości zaś nie cm3 a cm^3 (s. 5).
- Powyżej rysunków i pod ich podpisami należy stosować jeden wolny wiersz wyraźnie oddzielający rysunek od tekstu pracy.
- Rysunek składający się z kilku ustawionych jeden pod drugim wykresów/fotografii (np. rysunek 5.17 na s. 60, 5.20, 5.61, 5.62 (s. 93-94) i kilka kolejnych) powinien mieścić się na jednej stronie a jeżeli jest to niemożliwe, to należy podzielić go na kilka i każdy opatrzyć stosownym podpisem. Podobnie należy postępować z dużymi tabelami. Przy podziale tabeli powinno się opatrzyć kolejne części tabeli tytułem takim jak poprzedni kończąc dopiskiem c.d. – ciąg dalszy i powtórzyć u góry nazwy kolumn.
- Na wykresie chłonności wody widocznym na rys. 8.3 linie graficznie przedstawiające wzrost zawartości wody dla POM 2B i POM 4B oznaczono tym samym czarnym kolorem i takimi samymi punktami - czarne koła.
- Wnioski napisano w postaci akapitów, bez numeracji. We wnioskach nie wydzielono wniosków naukowych i użytecznych, nie wydzielono wyraźnie również kierunków dalszych badań.
- Spis źródeł bibliograficznych jest niestarannie sformatowany, dodatkowo nie powinno się stosować w nim cudzysłowów przy tytule. Nie należy podawać pełnych imion

autorów a tylko ich inicjały. Nie jest również właściwe stosowanie w polskich tekstach angielskiego „and” przed ostatnim współautorem. Czyżby był to częściowo styl MLA???

8. Podsumowanie

Wymienione powyżej uwagi czasem mogą być dyskusyjne. Nie wyczerpują one również wszystkich, zwłaszcza drobniejszych usterek edycyjnych napotkanych w tekście recenzowanej pracy. Usterki te nie wpływają znacząco na generalnie bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy.

Wypunktowane uwagi mają na celu wskazanie poważniejszych usterek napotkanych w tekście recenzowanej pracy, co powinno spowodować przykładanie większej uwagi do poprawnego i bardziej precyzyjnego formułowania tekstów w dalszej pracy naukowej Doktorantki.

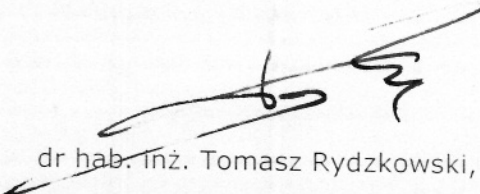
Poziom naukowy pracy spełnia w bardzo dobrym stopniu wymagania stawiane pracom doktorskim. Rozprawa doktorska Pani magister inżynier Patrycji Bazan dotyczy możliwości uzyskania poprawy właściwości kompozytów polimerowych na bazie polioksymetylenu napełnionych kopalnym napełniaczem mineralnym – włóknem bazaltowym z licznymi modyfikatorami. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania już przyczyniły się do rozwoju i zastosowania tego typu kompozytów w technice, jest to bardzo ważne. Łączenie POM z włóknami bazaltowymi nie jest popularnym tematem badań naukowych. Wybrane kompozyty zostały zastosowane w praktyce przemysłowej. Wzmocnione włóknami bazaltowymi i zmodyfikowane olejami silikonowymi kompozyty polioksymetylenu znalazły zastosowanie w elementach systemów zamykania w branży meblowej. Duża aplikacyjność prowadzonych badań jest kluczowa, bez tego nigdy nie nastąpi dobra integracja świata nauki z otoczeniem gospodarczym.

Zatem w ramach części badawczej Doktorantka wybrała interesujące materiały do badań, przedstawiła metodykę przygotowania próbek oraz zastosowanego szerokiego wachlarza technik badawczych. Zestawiła oraz przeanalizowała uzyskane wyniki oznaczeń, wyjaśniając mechanizm stwierdzonych zależności. Sformułowała celne wnioski. Można zatem uznać, że bez wątplenia niniejsza praca stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Co również potwierdza przeprowadzona aplikacja części wyników.

Autorka potwierdziła zatem, że potrafi dokonać analizy literatury, potrafi właściwie dobrać materiał badawczy i stosowne techniki oznaczeń oraz potrafi je zrealizować i przeanalizować uzyskane wyniki a na koniec wyciągać stosowne wnioski.

Powyżej opisane fakty potwierdzają, że Autorka posiadała stosowną wiedzę i umiejętności z zakresu prowadzenia pracy naukowej, może zatem ubiegać się o tytuł doktora nauk technicznych.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani magister inżynier Patrycji Bazan pt. *Kształtowanie właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych kompozytów na osnowie polioksymetylenu* stwierdzam, że opracowanie to uzupełnia naszą wiedzę i stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego a także potwierdza, że Autorka posiadała, w stopniu bardzo dobrym, wiedzę teoretyczną oraz nabyła umiejętności z zakresu pracy naukowej i jest gotowa do samodzielnego prowadzenia dalszych badań naukowych, spełnia zatem wymagania stawiane w artykule 13. *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, wraz z późniejszymi zmianami.* Recenzowana dysertacja może zatem stanowić podstawę do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora w dyscyplinie *Inżynieria Materiałowa w specjalności Kompozyty Polimerowe*. Wobec powyższego, wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej Pani magister inżynier Patrycji Bazan do publicznej obrony.



dr hab. inż. Tomasz Rydzkowski, prof. PK