

Rzeszów, 07.04.2025

prof. dr hab. inż. Grzegorz Budzik
Politechnika Rzeszowska
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Katedra Konstrukcji Maszyn
Al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

**Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. NOWE ASPEKTY WYKORZYSTANIA BIOGENICZNEJ KRZEMIONKI
JAKO NAPEŁNIACZA W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH
autorka: mgr Marta Dobrosielska
promotorzy: dr hab. Renata Dobrucka, prof. UEP
dr hab. inż. Robert Przekop, prof. UAM**

Podstawa recenzji

Pismo Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr hab. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 3 lutego 2025 oraz uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej nr 566/11/2024 z dnia 20 grudnia 2024 dotycząca powołania recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Pani Marcie Dobrosielskiej w oparciu o rozprawę doktorską pt. *„Nowe aspekty wykorzystania biogenicznej krzemionki jako napelniacza w kompozytach polimerowych”*.

1. Wprowadzenie

Kompozyty polimerowe pozwalają na wytwarzanie wyrobów charakteryzujących się wysoką wytrzymałością przy relatywnie niskiej masie, z tego względu są obecnie powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu m.in. energetycznym samochodowym, lotniczym, kosmicznym, budowlanym, opakowaniowym, zabawkowym. Mają również zastosowanie w medycynie i inżynierii medycznej, nauce, dydaktyce czy do wytwarzania akcesoriów stosowanych w sportach ekstremalnych i wyczynowych. Tworzywa sztuczne pozwalają na pewną łatwość formowania, dlatego mogą być stosowane do wytwarzania wyrobów w produkcji masowej, jednocześnie stanowią podstawowy materiał dla większości technologii szybkiego prototypowania w tym druku 3D. Analizując rozwój procesów przyrostowych, można zauważyć, że pierwsze drukarki 3D zostały opracowane w oparciu o możliwość przetwarzania materiałów polimerowych, co stało u podstaw ekspansji tej gałęzi przemysłu. Rozwój zastosowań materiałów polimerowych

wymaga realizacji badań związanych ze zwiększeniem ich wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej, co można uzyskać poprzez opracowanie nowych materiałów kompozytowych na podstawie polimerowej. Biorąc powyższe pod uwagę, należy stwierdzić, że przedstawiona w dysertacji tematyka badawcza dotyczy istotnych zagadnień naukowych związanych z rozwojem nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych jako kompozytów polimerowych wykorzystujących krzemionkę biogeniczną w roli napętniacza. Kompozyty mają charakter uniwersalny i mogą być stosowane w procesach przemysłowych wytwarzania produktów z materiałów termoplastycznych, do szybkiego prototypowania poprzez przetwarzanie żywic polimerowych oraz z zastosowaniem technologii przyrostowych opartych o wytłaczanie warstwowe, w związku z powyższym a podjęcie tematyki badawczej z tego zakresu jest w pełni uzasadnione. Tytuł rozprawy odzwierciedla jej obszar tematyczny, a analizowane zagadnienia są aktualne z punktu widzenia naukowego i aplikacyjnego.

2. Charakterystyka ogólna rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została przedstawiona w formie książkowej liczącej 300 stron, na którą składa się streszczenie, spis treści, wykaz 10 opublikowanych artykułów naukowych powiązanych ze sobą tematycznie, wykaz stosowanych skrótów. W części pierwszej opisowej przedstawione są zagadnienia merytoryczne rozprawy a w jej skład wchodzi również, bibliografia i wykaz pozostałego dorobku naukowego. W skład części drugiej wchodzi publikacje będące podstawą dysertacji doktorskiej oznaczone od H1 do H10. Pierwsza część pracy napisana jest w języku polskim, w części drugiej znajdują się artykuły w językach stosowanych w określonych czasopismach w większości anglojęzyczne.

Układ dysertacji jest prawidłowy, poszczególne części, rozdziały i podrozdziały ułożone są w logicznej kolejności, tworząc spójny układ, pozwalający na właściwą interpretację treści zawartych w kolejnych częściach składowych.

Cześć pierwszą rozpoczyna rozdział 1. jako wprowadzenie odnoszące się do tematyki rozprawy w kontekście miejsca kompozytów w przetwórstwie materiałów polimerowych opartych o założenia gospodarki obiegu zamkniętego.

Drugi rozdział zatytułowany jako dotychczasowy stan wiedzy z zakresu przedmiotu stanowi analizę stanu zagadnienia, Autorka powołuje się na wiele źródeł z liczącej 78 pozycji bibliografii oraz na źródła własne w postaci opublikowanych artykułów. Rozdział też został podzielony na części merytoryczne dotyczące ogólnej charakterystyki ziemi okrzemkowej w zakresie cech i właściwości fizykochemicznych, zastosowania ziemi okrzemkowej w kompozytach termoplastycznych na bazie polilaktydu, na matrycy poliamidowej oraz innych kompozytów termoplastycznych. Odniesiono się również do ziemi okrzemkowej stosowanej w kompozytach duroplastycznych i elastomerowych.

Trzeci rozdział przedstawia zasadniczy cel pracy przedstawiony w postaci zadań cząstkowych dotyczących:

- opracowania procesu frakcjonowania naturalnego napełniacza pozwalającego na kontrolę wielkości cząstek, a więc również sterowanie właściwościami kompozytu,
- uzyskania stabilnych, powtarzalnych parametrów geometrycznych napełniacza jako rozwiązania problemów technologicznych występujących przy stosowaniu napełniaczy pochodzenia naturalnego,
- wytworzenia materiału opartego o źródła naturalne, który cechowałby się porównywalnymi właściwościami w odniesieniu do klasycznych kompozytów polimerowych,
- uzyskania kompozytu, dla którego możliwe będzie sterowanie szybkością procesów starzenia dzięki zastosowaniu odpowiednich modyfikatorów ziemi krzemkowej.

Rozdział czwarty dotyczy części doświadczalnej, w której przedstawiono dziesięciopunktowy plan badań realizowanych w ramach dysertacji. Przedstawiono tu również koncepcje projektowania biokompozytu w postaci schematu blokowego.

W przedstawionej dysertacji oraz składających się na nią artykułach pojawia się często spotykany w pracach doktorskich i innych publikacjach błąd nazewnictwa technologii FFF (Fused Filament Fabrication) określanej FDM (Fused Deposition Modeling). Technologie te należą do grupy procesów MEX (Material Extrusion), co jest przedstawione w odpowiednich normach ISO oraz PKN np. **ISO/ASTM 52903-2:2020 Additive manufacturing — Material extrusion-based additive manufacturing of plastic materials**. Należy jednak pamiętać, że niektóre nazwy odnoszą się do określonych producentów urządzeń i dostawców technologii.

Piąty rozdział zawiera opis najważniejszych rezultatów prac badawczych przedstawiając kolejno frakcjonowanie ziemi krzemkowej, wpływ ziemi krzemkowej na właściwości kompozytów, badanie różnych rodzajów wosku i procesu silanizacji na właściwości kompozytów, badania starzeniowe kompozytów termoplastycznych.

Rozdział szósty stanowi podsumowanie najważniejszych rezultatów badań i wnioski odnoszące się do całości i analiz przedstawionych załączonym zestawieniu artykułów.

W opracowaniu dodatkowo przedstawiono wykaz osiągnięć naukowych i zgłoszeń patentowych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych prac badawczych, co świadczy o wysokim potencjale naukowym i wdrożeniowym realizowanych zadań oraz pracowitości Doktorantki.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny dysertacja dotyczy istotnych zagadnień badawczych z punktu widzenia badań i rozwoju dyscypliny inżynieria materiałowa, ma również potencjał wdrożeniowy do wykorzystania w przetwórstwie materiałów polimerowych czy technologiach druku 3D.

Opisane badania były realizowane w ramach projektu „Zaawansowane biokompozyty dla Gospodarki jutra BIO-GNET” NP POIR.04.04.00-00-1792/18-00. Projekt finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (PO IR), Oś IV: Zwiększenie potencjału naukowo-badawczego, Działanie 4.4: Zwiększenie potencjału kadrowego sektora B+R, konkurs TEAM-NET.

Zrealizowano założony przez Doktorantkę cel prac badawczych, których rezultaty zostały opublikowane w cyklu artykułów naukowych, stanowiących postawę niniejszej rozprawy. Pełny opis przeprowadzonych prac eksperymentalnych przedstawiono w pracach H1 do H10.

Przedstawione w pracy i zbiorze monotematycznych artykułów badania dotyczą analizy właściwości kompozytu w zależności od wielkości cząstek napelniaacza jako ziemi okrzemkowej. Opracowany został sposób frakcjonowania ziemi okrzemkowej metodą hydrauliczną, co pozwoliło na wyodrębnienie frakcji okrzemek o zadanym zakresie wielkości cząstek. Wykonana została charakterystyka mikroskopowa oraz statystyczna, co umożliwiło zdefiniowanie struktury, rozmiarów oraz morfologii. Opracowano metodę przygotowania napelniaacza o kontrolowanej wielkości i geometrii począwszy od kilkudziesięciu nanometrów. Przeprowadzono weryfikację hipotezy badawczej w oparciu o kompozyty termoplastyczne oparte o polilaktyd i poliamid oraz kompozyty duroplastyczne oparte żywice epoksydowe zawierające napelniaacz w ilości do 70% objętości. Próbkę badawczą wytworzono z zastosowaniem ekstruzji i wtrysku dla polimerów termoplastycznych, odlewania w formach silikonowych dla duroplastów i metodą ekstruzji warstwowej - druku 3D. Badaniom poddano parametry reologiczne opracowanych kompozytów w odniesieniu do wielkości cząstek napelniaacza oraz zastosowania wosków naturalnych i syntetycznych. W procesie badawczym zastosowano techniki mikroskopowe, badania mechaniczne, reologiczne, spektroskopowe, badania energii powierzchniowej i analizę termiczną. Poddano analizie właściwości funkcjonalne i starzeniowe opracowanych kompozytów w aspekcie zastosowań funkcjonalnych. Przeprowadzono obróbkę chemiczną ziemi okrzemkowej za pomocą organofunkcyjnych silanów z grupami metylowymi, n-oktylowymi, epoksydowymi i aminowymi w celu weryfikacji koncepcji geometrycznego wpływu biokrzemionki na właściwości kompozytu na osnowie polimerowej.

Analizując przedstawiony materiał nasuwa się pytanie w jaki sposób zostały przygotowane próbki badawcze do wydruku 3D metoda ekstruzji warstwowej, wprawdzie Autora w publikacji H1 powołuje się na normę PN-EN-ISO 527-2, jednak nie

ma odwołania do norm dotyczących wytwarzania obiektów w procesach przyrostowych np. **ISO/ASTM TR 52912:2020** *Additive manufacturing — Design — Functionally graded additive manufacturing*. Dodatkowo drukarka Flash Forge Finder nie korzysta z technologii FDM (Fused Deposition Modeling) tylko z procesu MEX (który jest podobny), przy czym FDM jest technologią firmy Stratasys, materiały stosowane w tej technologii są dostarczane w kasetach zabezpieczonych fabrycznie przez producenta i kompatybilnych z ich drukarkami 3D. Należy dodatkowo pamiętać, że w przypadku technologii przyrostowych ułożenie obiektów względem układu współrzędnych drukarki 3D ma istotny wpływ na parametry wydruku oraz właściwości mechaniczne a dla procesu MEX nie jest możliwe uzyskanie 100% wypełnienia, jak wskazała Autorka w tabeli 1 artykułu H1.

Warto byłoby uzupełnić informacje co do wytwarzania próbek z zastosowaniem form silikonowych o dane dotyczące kształtu formy, sposobu odlewania, czy był realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym czy pod obniżonym ciśnieniem w celu wyeliminowanie pęcherzy powietrznych.

Uwagi te mają charakter dyskusyjny i informacyjny, nie obniżają wartości naukowej analizowanego opracowania, być może pozwolą Autorce w przyszłości skoncentrować się na pewnych szczegółach odnoszących się do procesów szybkiego prototypowania, do których można zaliczyć druk 3D i odlewanie w formach silikonowych.

Istotnym elementem poznawczym jest przeprowadzenie badań właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów polimerowych, ma to szczególne znaczenie aplikacyjne w obszarze zastosowania tych materiałów do wytwarzania funkcjonalnych produktów.

Analizując treść pracy i przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że stanowi istotny wkład w zakresie wiedzy dotyczącej badań biokompozytów na podstawie materiałów polimerowych, ma również charakter oryginalnego rozwiązania problemu naukowego w obszarze dyscypliny inżynieria materiałowa.

4. Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy istotnych zagadnień, odnoszących się do zweryfikowania właściwości kompozytów polimerowych wykorzystujących biogeniczną krzemionkę jako napęlniacz. Opracowano technikę frakcjonowania ziemi okrzemkowej metodą hydrauliczną, czego efektem było wyodrębnienie frakcji okrzemek o określonym zakresie wielkości cząstek. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie charakterystyki mikroskopowej oraz na zdefiniowanie struktury, rozmiarów i morfologii, uwzględniając zróżnicowanie - cząstki połamane, zaglomerowane oraz cechy wynikające z biologicznych procesów. Opracowany i przygotowany napęlniacz pozwolił na uzyskanie kompozytów wykorzystujących napęlniacz o kontrolowanej wielkości i geometrii. Przeprowadzona została weryfikacja hipotezy badawczej wykorzystującej kompozyty termoplastyczne

(polilaktyd, poliamid) i duroplastyczne (żywice epoksydowe) zawierające napelniając w ilości do 70% objętości. Istotnym osiągnięciem użytkowym jest zastosowanie opisanej metody modyfikacji materiałów polimerowych, które mogą mieć zastosowanie jako przemysłowe materiały konstrukcyjne, co stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Temat pracy został wybrany w sposób przemyślany i trafny, a jej zakres spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Układ formalny pracy jest zgodny z wytycznymi dla dysertacji doktorskich, zawiera odpowiednią bibliografię i materiał ilustracyjny. Praca odnosi się do aktualnej wiedzy, wnosi treści nowe w obszarze badań naukowych a także ich możliwości aplikacji przemysłowych. Sformułowane cele badawcze zostały osiągnięte a opracowana analiza wyników badań stanowi oryginalny wkład Autorki w obszarze dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa. W mojej ocenie przedstawiona dysertacja świadczy o kompetencjach Autorki w zakresie samodzielnego prowadzenia prac naukowych o charakterze badawczym z wysokim potencjałem aplikacyjnym. Szeroki zakres prac badawczych, dobry warsztat naukowy Doktorantki oraz aktualna tematyka, uzasadnia dodatkowo sformułowanie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Marty Dobrosielskiej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. *„Nowe aspekty wykorzystania biogenicznej krzemionki jako napelniaacza w kompozytach polimerowych”* autorstwa mgr Marty Dobrosielskiej, spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz.U. 2018 poz. 1668 w zakresie dyscypliny inżynieria materiałowa, w mojej ocenie może być dopuszczona do kolejnych etapów procedury przewodu doktorskiego.

