Dr hab. inż. Mirosław Bramowicz, prof. UWM
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Wydział Nauk Technicznych
Katedra Technologii Materiałów i Maszyn

Olsztyn, 12 lipca 2023r.

**OPINIA PROMOTORA**

**o rozprawie doktorskiej**

**Pana mgr inż. Bartosza PSZCZÓŁKOWSKIEGO**

**pt. *„Właściwości użytkowe polilaktydu kształtowane technologią przyrostową FDM"***

Pan mgr inż. Bartosz Pszczółkowski zatrudniony jest na Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Katedrze Technologii Materiałów i Maszyn na stanowisku asystenta w grupie pracowników badawczo-dydaktycznych. Jednocześnie jest studentem studiów III stopnia w dyscyplinie inżynieria mechaniczna. Swoją pracę doktorską realizuje od 2019 roku.

Opiniowana rozprawa liczy sobie 137 stron. Podzielona jest ona na pięć rozdziałów głównych poprzedzonych: *„Wykazem symboli"*, *„Streszczeniem"* i *„Wstępem"*, całość zamyka *„Bibliografia"* zawierająca 207 pozycji literaturowych.

W *Rozdziale 1* bazując na dostępnej i aktualnej literaturze Doktorant scharakteryzował właściwości polilaktydu. Opisał jego zastosowanie, mechanizm syntezy oraz biodegradowalność. Przeprowadził także autorską klasyfikację właściwości użytkowych, które uzależnione są od właściwości: fizycznych, chemicznych i funkcjonalnych. Na tej podstawie w *Rozdziale 2* sformułował cel i hipotezę badawczą.

Głównym celem przygotowanej rozprawy było zbadanie wpływu temperatury druku 3D FDM na właściwości i strukturę wydruków na trzech poziomach skalowania: nano, mikro i makro. Natomiast postawiona hipoteza badawcza zakłada, iż poprzez sterowanie temperaturą w druku 3D FDM można kształtować właściwości polilaktydu (PLA) na różnych poziomach skalowania.

Należy zaznaczyć, że rynek szeroko rozumianych materiałów polimerowych oraz druku 3D rozwija się bardzo dynamicznie, a ich zastosowanie można znaleźć niemalże w każdej gałęzi przemysłu, od farmaceutycznego po przemysł maszynowy. Dlatego niezmiernie ważną rzeczą jest zbadanie możliwości wpływu na właściwości polilaktydu poprzez odpowiedni dobór parametrów druku. Biorąc pod uwagę zastosowanie PLA w medycynie i farmakologii niezwykle istotnym jest poznanie jego właściwości i możliwości ich kształtowania w: nano-, mikro- i

makroskali. Uważam, że cel pracy jest zgodny z jej tematem, a weryfikacja hipotezy w znacznym stopniu poszerzy obecny stan wiedzy.

Na szczególną uwagę zasługuje bardzo dokładnie opracowany *Rozdział 3* zatytułowany *„Metody i metodyki badawcze"*. W pierwszym odczuciu można nawet uznać, że jest on opracowany zbyt szczegółowo. Myślę jednak, że intencją Doktoranta jest zapewnienie Czytelnika o tym, że w dostatecznym stopniu poznał już warsztat badawczy, posiada kompetencje i wiedzę merytoryczną do przeprowadzania eksperymentów naukowych.

Doktorant dążąc do weryfikacji postawionej hipotezy zastosował szereg metod badawczych. Do najważniejszych z nich można zaliczyć:

- dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD),

- mikroskopię sił atomowych,

- różnicową kalorymetrię skaningową (DSC),

- profilometrię stykową,

- spektroskopię w podczerwieni (FTIR),

- technikę wzbudzania impulsowego (IET).

Powyższe metody uważam za najistotniejsze w pracy, ponieważ w większości z nich Doktorant zastosował dosyć oryginalne metodyki, bądź na podstawie wyników pozyskanych tymi metodami doszedł do interesujących wniosków.

Autor udokumentował posiadanie gruntownej wiedzy z zakresu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), która jest dosyć trudną metodą badawczą. Ma świadomość wpływu promieniowania $K_{\alpha 2}$ na powstawanie dubletu linii dyfrakcyjnych, a tym samym na profil zarejestrowanych refleksów braggowskich. Wie, że w badaniach XRD pozyskiwane informacje pochodzą z pewnej skończonej głębokości, dlatego wyznaczył głębokość na jaką promienie X wnikają w PLA. Z uwagi na dużą obecność fazy amorficznej polilaktyd jest trudnym materiałem do badań strukturalnych tą metodą. Doktorant rejestrując tylko jeden refleks nie był w stanie przeprowadzić wskaźnikowania dyfraktogramu, dlatego posługiwał się tylko odległościami międzypłaszczyznowymi. Mając ograniczone możliwości szczegółowej analizy strukturalnej na podstawie XRD (np. wyznaczenia parametrów sieciowych, zniekształceń sieciowych) wyznaczył tylko stopień krystaliczności oraz wielkości krystalitów w kierunku normalnym do płaszczyzn o zidentyfikowanych odległościach. Zrobił to w oparciu o klasyczne równanie Scherrera oraz metodą zmodyfikowaną przez Romana Pielaszka. Na pochwałę z mojej strony zasługuje fakt zauważenia podobnego trendu zmian między temperaturą druku i długością rogową oraz wielkością krystalitów. Zauważa On, że prawdopodobnie wielkość obszarów koherentnie rozpraszających (subziaren oddzielonych granicami nisko kątowymi) można wyznaczać metodą AFM, oczywiście po dogłębnym sprawdzeniu tego spostrzeżenia. Badania metodą mikroskopii sił atomowych oraz interpretacja wyników również przeprowadzone są na wysokim poziomie.

Doktorant wnikliwie przeprowadza analizę morfologii topografii powierzchni oraz map rozkładu zredukowanego modułu Younga. Wyciąga przy tym daleko idące wnioski i przypuszczenia. W opisie przestrzennego ukształtowania powierzchni posługuje się parametrami chropowatości powierzchniowej oraz przeprowadza analizę fraktalną i funkcjonalną. Zauważa możliwość wykorzystania „ostrych pików" jako miejsc uprzywilejowanych do inkubacji materiału biologicznego przy zastosowaniu PLA na implanty. Wykazał również, że zarówno nano jak i mikrostruktura geometryczna powierzchni mają budowę bifraktalną (klastrową), co w przypadku struktury w mikroskali jest oczywiste, natomiast w nanoskali już nie i wymagało sprawdzenia.

W analizie wyników badań otrzymanych metodą kalorymetrii skaningowej (DSC) wykorzystał krzywą udziału fazowego do opisu kinetyki procesu przejścia z fazy stałej w ciekłą i zaproponował opis zajścia tej przemiany poprzez podanie tangensa kąta jej nachylenia. Metodyka ta jest znana i zapożyczona z prac mówiących o termosprężystym charakterze odwracalnej przemiany martenzytycznej (tzw. współczynniki termosprężystości), jednak nie spotkałem się z wykorzystaniem jej do opisu przemiany topnienia. Uważam, że jest to oryginalne zastosowanie w pracy Doktoranta. Na uwagę zasługują również wyniki badań modułu Younga. Doktorant założył kierunki główne anizotropii właściwości, które orientowane są w procesie druku. Za pierwszy przyjął kierunek poziomego ruchu głowicy drukującej (kierunek wzdłużny) a za drugi kierunek przyrostu grubości warstwy. Po weryfikacji okazało się, że kierunki anizotropii muszą być zorientowane inaczej. Spostrzeżenie to wskazało mu nowe możliwości badań nad właściwościami wydruków polilaktydowych, co bardzo dobrze prognozuje o dalszym rozwoju Kandydata do stopnia naukowego. Wyniki modułu sprężystości wzdłużnej otrzymane metodą objętościową (IET) zostały pozytywnie zweryfikowane z danymi literaturowymi.

W skali makroskopowej Doktorant zwraca szczególną uwagę na zmiany gęstości wydruków, które zależne są od temperatury procesu. Podaje możliwość wykorzystania tej zależności przy projektowaniu elementów według tzw. *„kryterium minimalizacji masy"*, czyli jednego z kryteriów głównych stosowanych w doborze materiałów wg metodyk opracowanych przez Prof. Michael'a Ashby'ego, które stosowane są we współczesnym (zwłaszcza komputerowo wspomaganym) doborze materiałów.

Wyniki dotychczasowych badań Doktoranta, także spoza zakresu rozprawy zostały opublikowane w 17 pracach naukowych, których jest autorem bądź współautorem. Z czego 8 z nich posiada czynnik wpływu (IF) o łącznej wartości $\Sigma IF=28.103$, przekładają się one na 1054 punkty MNiSW.

Konkludując uważam, że Doktorant pozytywnie zweryfikował postawioną hipotezę, wykazując przy tym opanowanie bardzo bogatego warsztatu badawczego wspieranego aparatem obliczeniowym. Wobec czego pozytywnie opiniuję rozprawę doktorską Pana mgr inż. Bartosza Pszczółkowskiego w dalszym procedowaniu przewodu doktorskiego.

Mirosław Bamiedzki