

Częstochowa, 4.09.2023

dr hab. inż. Józef Iwaszko, prof. uczelni
Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
42-200 Częstochowa, Al. Armii Krajowej 19

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt.: Właściwości użytkowe polilaktydu kształtowane technologią przyrostową FDM

autor: mgr inż. Bartosz Pszczółkowski

promotor: dr. hab. inż. Mirosław Bramowicz, prof. UWM

promotor pomocniczy: dr inż. Wojciech Rejmer

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawą do sporządzenia recenzji było pismo z dnia 12.07.2023 r. wystosowane przez Pana prof. dr hab. inż. Adama Lipińskiego, Dziekana Wydziału Nauk Technicznych Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego o powołaniu mnie przez Radę Naukową Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna na recenzenta rozprawy doktorskiej.

2. Ocena celowości podjęcia tematu

Problematyka pracy doktorskiej dotyczy oceny wpływu temperatury druku 3D na właściwości poliaktydu formowanego technologią FDM, połączonej z oceną możliwości sterowania zmianami dokonującymi się w materiale w trakcie tego procesu. Podjęty przez Doktoranta problem badawczy jest interesujący naukowo i ważny zarówno w aspekcie materiałowym jak i procesowym. Temperatura druku jest bowiem jednym z kluczowych parametrów wpływających na strukturę formowanego materiału, tym samym związku i zależności przyczynowo - skutkowe pomiędzy wyżej wymienionym parametrem a charakterem zmian dokonujących się w strukturze materiału mają wartość nie tylko poznawczą, ale także aplikacyjną, a ponadto umożliwiają wykonawcy bardziej świadome i kontrolowane kształtowanie struktury polimeru i jego właściwości. Warto w tym miejscu nadmienić, że technologie przyrostowe zostały pierwotnie opracowane z myślą o szybkim i tanim wytwarzaniu prototypów, jednak ewolucja jaka nastąpiła i której świadkami cały czas jesteśmy sprawiła, że technologie te z sukcesem wykorzystuje się także do wytwarzania produktów finalnych. Zastosowanie technologii przyrostowych skraca znacząco czas niezbędny do wytworzenia produktu, a koszty z tym związane są bardzo konkurencyjne. Te i nie tylko te atuty sprawiły, że ma miejsce dynamiczna ekspansja technologii przyrostowych, a problematyka dotycząca kształtowania właściwości i struktury materiałów formowanych w ten sposób wzbudza uzasadnione zainteresowanie świata nauki. W tym też aspekcie można mówić o aktualności problematyki rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Bartosza Pszczółkowskiego i trafności jej wyboru. Materiałem wytypowanym przez Doktoranta do badań jest poliaktyd, polimer termoplastyczny o dużym znaczeniu praktycznym, który z racji biokompatybilności znajduje coraz większe zastosowanie np. w implantologii. Na uwagę zwraca także biodegradowalność poliaktydu, cecha szczególnie istotna w czasach, gdy problem z odpadami z tworzyw sztucznych i zanieczyszczeniem środowiska naturalnego skłania producentów do sięgania po droższe zamienniki materiałowe reprezentujące inne

grupy materiałów inżynierskich. Wybór przez Doktoranta poliaktydu do badań jest racjonalny nie tylko z tytułu ww. argumentów, ale także z racji jego dostępności, łatwości przetwarzania, nietoksyczności, niskiego skurczu przetwórczego i konkurencyjnej ceny. To wszystko sprawia, że wybór problematyki pracy doktorskiej należy uznać za ważny zarówno w aspekcie poznawczym, jak i utylitarnym.

3. Cel i teza rozprawy doktorskiej

W oparciu o dokonany przegląd literatury i omówienie teoretyczne Autor sformułował jedną tezę badawczą, w której sygnalizuje, że „*sterowanie temperaturą w procesie druku 3D FDM może determinować właściwości poliaktydu w nano-, mikro- i makroskali*”. Uwaga jaka nasuwa się w tym miejscu to w mojej opinii nazbyt zachowawczy charakter tezy. Z tezy tej wynika bowiem, że sterowanie temperaturą może, ale nie musi determinować właściwości poliaktydu. Jak wiadomo, teza jest kluczowym elementem rozprawy doktorskiej, swoistą nicią przewodnią wokół której konstruowana jest cała praca i która łączy poszczególne elementy tej pracy w logiczną całość. Tym samym teza powinna być odważna i twórcza, powinna intrygować, ale przy tym powinna być otwarta i zrozumiała oraz powinna oczywiście nawiązywać do głównego problemu badawczego postawionego w temacie rozprawy. Mając na uwadze, że w części literaturowej w rozdziale 1.6 Autor informuje, że temperatura procesu jest jednym z podstawowych parametrów wpływających na strukturę materiału i jego właściwości, to chociażby w świetle tych informacji postawiona teza pracy wydaje się zbyt ostrożna. Z drugiej jednak strony należy zwrócić uwagę na wskazany w tezie zakres interakcji temperatury druku na strukturę i właściwości materiału, mowa jest bowiem o nano-, mikro- i makroskali, fakt ten po części tłumaczy mocno wyważony charakter tezy, a jednocześnie stanowi o jej naukowym charakterze. Mając to na uwadze stwierdzam, że **postawiona przez Doktoranta teza jest tezą naukową o silnym praktycznym wydźwięku, a jej udowodnienie we wskazanych skalach szczegółowości ma wartość nie tylko poznawczą, co należy podkreślić.**

Cel badawczy pracy został naświetlony we wstępie do rozprawy oraz skonkretyzowany w rozdziale drugim rozpoczynającym część eksperymentalną pracy doktorskiej. Autor informuje, że celem podjętych przez niego badań jest określenie wpływu temperatury przetwarzania poliaktydu w technologii druku 3D na jego właściwości użytkowe w różnych skalach szczegółowości i ocena możliwości sterowania właściwościami tak wytwarzanego poliaktydu. Przyjęte przez Doktoranta kryteria oceny, kryjące się pod sformułowaniem „*różne skale szczegółowości*” są ambitne, nadają celowi badawczemu cech oryginalności, a jednocześnie były czynnikiem wymuszającym na Doktorancie zastosowanie szerokiej gamy metod badawczych.

4. Struktura i treść rozprawy

Opiniowana rozprawa liczy 137 stron, zawiera 95 rysunków i 19 tabel i podzielona została na 5 rozdziałów głównych, poprzedzonych wykazem oznaczeń i skrótów oraz krótkim streszczeniem i wstępem w problematykę pracy. Praca ma typowy dwuczęściowy układ, zgodny z zasadami redagowania tego typu opracowań. Omówienie teoretyczne obejmuje 7 podrozdziałów przybliżających problematykę rozprawy, natomiast część eksperymentalna zawiera 24 podrozdziały wyodrębnione w ramach 4 rozdziałów głównych, w których Autor omawia zastosowane metody badawcze oraz prezentuje wyniki swoich badań. Rozprawa opatrzona została 207 pozycjami literaturowymi (w zdecydowanej części angielskojęzycznymi), w tym 4 autorstwa Doktoranta. Udział

cytowanych prac opublikowanych w ostatnich 5 latach (tj. w latach 2019-2023) wynosi 24%, a prac wydanych w ostatnich 10 latach (tj. 2014-2023) stanowi 52% wszystkich cytowanych prac. Wartości tych wskaźników należy ocenić jako zadowalające. Spis literatury poprzedza 4-stronicowe podsumowanie z wyodrębnionymi w ramach tego rozdziału 5 wnioskami/stwierdzeniami.

5. Ocena merytoryczna i formalna recenzowanej pracy

Część literaturową rozprawy poprzedza wstęp, w którym Autor naświetla problematykę pracy, uzasadnia wybór materiału do badań oraz wybór technologii przetwórczej, podkreślając zarówno potencjał aplikacyjny poliaktydu, jak i rosnące zainteresowanie technologią FDM. Autor sygnalizuje ponadto aktualne kierunki badań i wskazuje jednocześnie nisze informacyjne, które były jednym z powodów zajęcia się tą problematyką w ramach pracy doktorskiej. Doktorant zwraca uwagę zwłaszcza na niedostatek informacji na temat struktury geometrycznej powierzchni wydruków otrzymywanych technologią FDM, w szczególności w skali nanoskalowej i trudno się z tym nie zgodzić. Kwestia ta stanowi jeden z wątków badawczych w części eksperymentalnej pracy, co należy podkreślić. Wstęp kończy się stwierdzeniem podsumowującym, w którym Autor informuje o swojej strategii badawczej tj. podjęciu próby scharakteryzowania wpływu parametrów procesu FDM na nano-, mikro- i makrostrukturę wydruków wykonanych z poliaktydu oraz poszukiwania związków z ich właściwościami mechanicznymi. W następującym po wstępie omówieniu teoretycznym Autor skupia się na dwóch wątkach tematycznych. Pierwszy z nich dotyczy aspektów materiałowych i obejmuje charakterystykę poliaktydu i właściwości użytkowych wydruków 3D, drugi z wątków dotyczy z kolei aspektów procesowych i przybliża istotę technologii FDM i jej potencjał wytwórczy. Omówienie teoretyczne zostało opracowane w sposób zwięzły, ale komunikatywny, a w ich przygotowaniu Doktorant wykorzystał aktualne pozycje literaturowe. Ta zwięzłość opisowa stanowi z jednej strony atut pracy, z drugiej jednak strony czuje się pewien niedosyt i ma się wrażenie, że zwłaszcza kluczowe rozdziały 1.6 i 1.7, w których Autor omawia wpływ technologii przetwarzania na strukturę i właściwości poliaktydu oraz aktualny stan wiedzy na temat druku 3D FDM, zostały przez niego potraktowane zbyt ogólnikowo i powierzchownie. W przypadku punktu 1.7 Autor skupia się bowiem na ogólnym przedstawieniu kierunków badawczych, podkreślających potencjał technologii FDM, ale nie uszczegóławia przedstawianych danych i nie wdaje się polemikę czy chociażby spekulacje naukowe. Z kolei w przypadku rozdziału 1.6, nawiązującego bezpośrednio do głównego celu rozprawy, Autor posiłkuje się jedynie 6 pozycjami literaturowymi do naświetlenia kwestii wpływu parametrów procesu na strukturę i właściwości poliaktydu. Także i w tym przypadku brak jest krytycznej syntezy lub komentarzy własnych Doktoranta, które mogłyby dać bardziej obiektywny i rzeczowy obraz aktualnego stanu wiedzy, a z drugiej strony podkreślić oryginalność i twórczy charakter wątków badawczych poddanych analizie w rozprawie. Warto jednak zauważyć, że w części praktycznej pracy takich odniesień do prac innych autorów i komentarzy własnych Doktoranta jest znacznie więcej, co po części rekompensuje pewien niedosyt jaki odczuwa się po analizie części literaturowej.

Realizacja postawionego celu i udowodnienie tezy wymagało przeprowadzenia przez Doktoranta szczegółowych badań z zastosowaniem szerokiej palety metod badawczych. Zakres ten w przypadku opiniowanej pracy jest naprawdę godny podkreślenia. Doktorant przeprowadził bowiem badania reologiczne, rentgenostrukturalne, spektroskopowe w podczerwieni, badania kalorymetryczne, badania podstawowych właściwości mechanicznych, w tym modułu Younga za

pomocą 3 różnych metod pomiarowych, badania wodochłonności i degradacji poliaktydu w kilku środowiskach, pomiar gęstości, a także badania struktury powierzchni za pomocą mikroskopii sił atomowych i analizy fraktalnej. Zakres tych badań, zastosowane przez Doktoranta instrumentarium i przyjętą strategię badawczą oceniam wysoko i stanowią jeden z wyróżników recenzowanej pracy doktorskiej. Wykonanie tych badań wymagało od Doktoranta szerokiej i ugruntowanej wiedzy teoretycznej, ale także umiejętności eksperymentatorskich, a biorąc pod uwagę mnogość próbek poddanych badaniom to także umiejętności logistycznych i dobrej organizacji pracy. Poszczególne badania zostały poprzedzone informacją ogólną na temat metodyki badawczej i jej specyfiki. W niektórych przypadkach opis ten ma w mojej opinii zbyt obszerny charakter i mógłby zostać pominięty bez szkody dla strony informacyjnej i klarowności przekazu. Nadmiar ogólnych informacji odczuwa się zwłaszcza w przypadku badań rentgenostrukturalnych. Doktorant w tym przypadku nie tylko omawia istotę tych badań, ale przybliży informacje zgoła podręcznikowe np. na temat budowy lampy rentgenowskiej czy mechanizmu powstawania promieniowania rentgenowskiego. Charakterystyka jest w tym przypadku zbyt obszerna i nie wnosi niczego twórczego do pracy. Ten nadmiar informacji ogólnych kontrastuje zwłaszcza z bardzo zdawkowymi informacjami na temat materiału wytypowanego do badań, w pracy brakuje także wizualizacji stanowiska wytwórczego. W sumie rozdział 3 dysertacji dotyczący metodologii badań zajmuje 38 stron tekstu.

W rozdziale 4 rozprawy Autor przedstawia wyniki swoich badań, obrazujących wpływ temperatury druku 3D na wartości poszczególnych parametrów, dochodząc do szeregu wartościowych spostrzeżeń dotyczących zarówno struktury, jak i właściwości poliaktydu, ale także mówiących np. o stronie ekonomicznej przedsięwzięcia. Już w pierwszym podrozdziale dotyczącym badań reologicznych Autor stwierdza bowiem, że druk z zastosowaniem temperatur wyższych niż 200°C jest niezasadny, gdyż nie towarzyszy temu wzrost masowego ani objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia polimeru. Doktorant uważa, że ze względów ekonomicznych wskazane jest drukowanie w temperaturze około 200°C, gdyż uzyskuje się wówczas optymalny współczynnik wytłaczania filamentu w stosunku do ilości energii dostarczanej do elementów grzejnych w drukarce. Istotnie, jak wynika z prezentowanego w tym punkcie rysunku 4.1, w temperaturach wyższych niż 200°C wartości wskaźników MVR i MFR zmieniają się w bardzo wąskim zakresie, w przeciwieństwie do skokowego wzrostu wartości tych wskaźników, mającego miejsce po przekroczeniu temperatury 190°C. Stwierdzenie Doktoranta jest więc oparte na poprawnej ocenie danych eksperymentalnych. Doktorant słusznie ponadto podkreśla, że kluczową kwestią w doborze parametrów powinny być zmiany jakie dokonują się w strukturze materiału i jego właściwościach, w związku z powyższym aspekt ekonomiczny nie może być czynnikiem determinującym dobór parametrów procesu, a druk 3D nie może być prowadzony w oderwaniu od zmian dokonujących się w materiale. To bardzo ważne stwierdzenie.

Spośród licznych badań przeprowadzonych przez Doktoranta, szczególnie ważne w kontekście przyjętego celu pracy są badania stopnia krystaliczności. Relacja ilościowa pomiędzy fazą amorficzną i krystaliczną zależy od historii termicznej materiału i jest jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących strukturę polimeru i decydujących o jego właściwościach. Tak naprawdę to temperatura druku jest jedynie czynnikiem sprawczym zmian generowanych w strukturze materiału, a czynnikiem bezpośrednio odpowiedzialnym za charakter i wielkość zmian we właściwościach poliaktydu jest właśnie struktura, w tym jej stopień krystaliczności. Dlatego w mojej ocenie dokonane przez Doktoranta oszacowanie stopnia krystaliczności poliaktydu jest kluczowe i

cenne nie tylko z poznawczego punktu widzenia. Na uwagę zasługuje także to, że Doktorant dokonał oszacowania zawartości fazy krystalicznej z zastosowaniem dwóch różnych metod pomiarowych tj. kalorymetrycznej i rentgenowskiej, i chociaż brakuje w pracy komentarza podsumowującego te wyniki, to uzyskane przez Doktoranta dane przedstawione na rysunkach 4.11 i 4.52 są na tyle klarowne i dobrze zobrazowane, że każdy czytelnik można z nich wyciągnąć własne wnioski praktyczne.

Bardzo dużo miejsca Doktorant poświęcił badaniom właściwości mechanicznych, wykonując w tym celu badania zarówno niszczące, jak i nieniszczące. Szczególnie wartościowy jest w mojej ocenie podrozdział 4.7.3, w którym Autor dokonuje konfrontacji wyników pomiaru modułu Younga wyznaczonego aż 3 różnymi metodami. W analizie wyników badań właściwości mechanicznych Autor zwraca między innymi uwagę, że trend zmian wartości modułu Younga wyznaczonego metodą wzbudzenia impulsowego jest identyczny z trendem zmian udziału frakcji krystalicznej w tym materiale w funkcji temperatury druku. To bardzo cenne spostrzeżenie, i można jedynie żałować, że Doktorant nie dokonał analogicznej analizy i powiązania ze stopniem krystaliczności poliaktydu także innych wyznaczonych parametrów, zwłaszcza, że jak można zauważyć zależności te mają wielokrotnie przebieg inny niż można by było oczekiwać. Z przedstawionych przez Doktoranta rezultatów badań wynika np. że najniższa twardość poliaktydu, wynosząca około 64 HB została odnotowana w przypadku materiału zawierającego najwyższy udział fazy krystalicznej, który w przypadku analizowanej próbki wynosił około 22% w temperaturze druku 190°C. Najwyższe twardości uzyskano z kolei w przypadku poliaktydu zawierającego zaledwie 14-15% fazy krystalicznej, tj. wytworzonego w temperaturach 200°C i 220°C. Warto natomiast zauważyć, że wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności obserwuje się z reguły wzrost twardości polimeru, aczkolwiek zależy to oczywiście od samego przebiegu krystalizacji, powstającej struktury krystalitów i charakteru powiązań pomiędzy nimi. Wysoki stopień krystaliczności prowadzi z reguły także do większej odporności na ścieranie polimeru i wyższej jego gęstości, a z drugiej strony do zmniejszenia udarności. Analizując wyniki badań udarności uzyskane przez Doktoranta możemy natomiast zauważyć, że udział fazy krystalicznej nie ma tak naprawdę większego wpływu na wartość tego parametru. Najwyższą udarność Doktorant otrzymał bowiem w przypadku poliaktydu zawierającego najwyższy udział fazy krystalicznej, a z drugiej strony także w przypadku poliaktydu charakteryzującego się najmniejszym udziałem tej fazy. Te odmienności i odstępstwa od pewnych szablonów i oczekiwań oczywiście o niczym nie świadczą, mamy bowiem do czynienia z eksperymentem i wpływ na jego przebieg ma wiele czynników, które trudno ująć w prosty algorytm, ale dodatkowy komentarz w pracy byłby w tym przypadku wartościowym elementem charakterystyki poliaktydu.

W rozdziale 4.8 Autor dokonuje analizy struktury geometrycznej powierzchni w mikroskali, stwierdzając, między innymi, malejący stopień rozwinięcia powierzchni wraz ze wzrostem temperatury, co tłumaczy spłaszczeniem ścieżek poliaktydu, wzrostem ich szerokości oraz szczelniejszym przyleganiem poszczególnych warstw. Warto zauważyć, że spostrzeżenie to koreluje ze stwierdzeniem dotyczącym wodorochłonności polimeru i wpływu stopnia rozwinięcia powierzchni na zmianę wartości tego parametru w funkcji temperatury. Doktorant wykazał mianowicie, że wraz ze wzrostem temperatury druku wodorochłonność maleje, a po przekroczeniu 200°C wartość tego wskaźnika stabilizuje się. Wyraźne zmniejszanie wodorochłonności ze wzrostem temperatury w zakresie 180-200°C Autor tłumaczy redukcją powierzchni wyrobu spowodowaną zamykaniem się

szczelin w powierzchniach ścieżek tworzących detal, wynikającą z lepszej płynności polimeru w wyższej temperaturze. Trudno się z tym nie zgodzić.

Za wartościowe należy uznać także spostrzeżenia dotyczące charakteru zmian dokonujących się w strukturze geometrycznej powierzchni, ale z perspektywy wykorzystania poliaktydu w implantologii tkankowej. Kwestia łatwości inkubacji materiału biologicznego na powierzchni wydrukowanego elementu z poliaktydu, czy zdolności do przetrzymywania płynów stanowi ciekawy wątek analizy wyników badań, gdyż odnosi się do konkretnego zastosowania tego polimeru. Nawiązanie do aspektów praktycznych ma miejsce także w trakcie omawiania wyników badań nanostrukturalnych. Ukoronowaniem analizy struktury geometrycznej są badania wykonane przy użyciu mikroskopu sił atomowych. Doktorant w trakcie tych badań nie tylko identyfikuje fazę krystaliczną i amorficzną w materiale, potwierdzając tym samym dwufazowość analizowanego polimeru, ale ponadto szczegółowo opisuje ich morfologię i rozmieszczenie. Badania AFM oraz analiza fraktalna nanostruktury powierzchni stanowią ważną składową charakterystyki poliaktydu kształtowanego za pomocą technologii FDM.

W podrozdziale 4.4 Doktorant wykonuje badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR, w trakcie których identyfikuje grupy funkcyjne występujące w badanym materiale i dokonuje krótkiej, ale merytorycznie ważnej oceny zmian w widmach w funkcji temperatury przetwarzania.

W podrozdziale 4.5 Doktorant słusznie stwierdza, że charakter zmian dokonujących się w poliaktydzie zależy nie tylko od ilości wprowadzonej energii, ale także od rodzaju poliaktydu, stwierdzając na koniec, że komercyjnie dostępne filamenty poliaktydu są zazwyczaj mieszaniną dwóch łańcuchów poliaktydowych, zwanych jako PLLA i PDLA. Czy tak jest także w przypadku zastosowanego przez Doktoranta polimeru nie wiemy, ze względu na mocno zdawkowe informacje na temat wykorzystanego w pracy poliaktydu.

Ważnym aspektem praktycznym pracy jest ocena wpływu temperatury druku 3D na trwałość elementów drukowanych z poliaktydu dokonana za pomocą testu degradacji polimeru w różnych ośrodkach. Wyniki badań dostarczają wartościowych informacji o materiale, ale ich analiza jest w tym przypadku niestety utrudniona ze względu na pewne niedopowiedzenia i oczywiste pomyłki jakie zakradły się do tego omówienia. Na stronie 73 Autor dokonuje np. analizy degradacji hydrolytycznej polimeru i informuje, że w 96 dobie nastąpił wzrost masy próbek, a degradacja polimeru spowalnia po około 192 dobach. Nie byłoby w tym nic dyskusyjnego gdyby nie fakt, że rysunki, do których odwołuje się Doktorant przedstawiają tylko 84 doby testu. Zastrzeżenia budzi także charakterystyka degradacji w roztworze płynów ustrojowych, omówienie w tym przypadku nie koresponduje z tym co przedstawia wykres. Abstrahując od zapewne omyłkowego podpisu pod rysunkiem 4.8 zatytułowanego „*Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę masy rozpuszczalnika*” (chodzi prawdopodobnie o zmianę masy próbki, a nie rozpuszczalnika), to trudno dostrzec by w początkowym etapie tj. do 6 doby testu masa próbek zwiększała się, gdyż we wskazanym zakresie nie znajduje się żaden punkt pomiarowy na wykresie. Pierwszy punkt pomiarowy zlokalizowany jest dopiero w okolicach 20 doby i rzeczywiście widzimy, że po 20 dobie procentowa zmiana masy próbki zmniejsza się.

Ciekawym i w mojej opinii wyróżniającym się wątkiem pracy są badania rentgenostrukturalne, w których Doktorant dokonuje oszacowania wielkości krystalitów z zastosowaniem dwóch metod badawczych. Oprócz standardowej metody Scherrera, stanowiącej kanon w tego typu badaniach, a w której wielkość krystalitów określa się dokonując pomiaru

szerokości refleksu dyfrakcyjnego w połowie jego wysokości tzw. szerokość połówkową FWHM (ang. fullwidth at half maximum), Doktorant wykorzystuje także drugą metodę, stanowiącą rozwinięcie klasycznej metody Scherrera, a opracowaną przez dra Romana Pielaszkę. Metoda ta bazuje co prawda na metodzie Scherrera, ale wykorzystuje nieco inną procedurę pomiaru. W metodzie tej dokonuje się bowiem oszacowania wielkości krystalitów w oparciu o analizę szerokości linii dyfrakcyjnej w 1/5 i 4/5 maksimum intensywności pików. Doktorant dokonuje oceny porównawczej uzyskanych wartości i w podsumowaniu stawia odważną tezę, że metoda Scherrera jest mniej wiarygodna niż metoda dra Romana Pielaszki, a dowodem tego ma być niedoszacowanie wartości opisujących wielkość krystalitów, a także konieczność wykorzystania w obliczeniach stałej K, której wyznaczenie jest w opinii Doktoranta problematyczne, gdyż zależy od wielu czynników, a jej wartość ma charakter wręcz umowny. Atutem metody opracowanej przez dra Romana Pielaszkę jest niewątpliwie to, że analizy szerokości linii dyfrakcyjnej dokonuje się w dwóch miejscach, a w klasycznej metodzie tylko w jednym. Jest to fakt bezdyskusyjny. Ocena jednak, czy i w jakim stopniu determinuje to dokładność pomiaru wielkości krystalitów musiałaby być oparta na większej ilości danych pomiarowych, by uznać przedstawioną ocenę za w pełni miarodajną. Warto ponadto zauważyć, że na kształt profilu dyfrakcyjnego stanowiącego podstawę wyliczeń wielkości krystalitów ma wpływ nie tylko wielkość krystalitów, ale także zniekształcenia sieciowe czy czynniki aparaturowe, a nawet to z którego miejsca wyrobu pobrano próbkę i jak ją przygotowano do badań rentgenostrukturalnych. W podsumowaniu badań rentgenostrukturalnych Doktorant stwierdza, że połączenie tych badań z mikroskopią sił atomowych i analizą fraktalną może wytyczyć nowy trend badań nad strukturą i właściwościami polimerów. Badania rentgenostrukturalne wykonane przez Doktoranta oceniam wysoko, gdyż wnoszą nową jakość i świeżość do problematyki wyznaczania wielkości krystalitów, mają ponadto tak ważny wymiar popularyzatorski, a przez odważnie sformułowane stwierdzenia inspirują czytelnika do stawiania pytań i własnych badań. Z tego też względu analiza wielkości krystalitów dokonana przy zastosowaniu dwóch metod pomiarowych i uzyskane w trakcie tych badań wyniki stanowią w mojej ocenie wyróżniającą się część dysertacji i stanowią o jej wartości poznawczej. Są także dowodem, że Autor dysponuje ponadprzeciętnymi umiejętnościami eksperymentatorskimi i nie boi podążać mniej utartymi szlakami w zakresie wyboru metodyki badań.

W rozdziale 5 zatytułowanym „Podsumowanie i wnioski” Autor dokonuje podsumowania uzyskanych wyników badań. W rozdziale tym Autor skupił się przede wszystkim na wykazaniu, że postawiona w pracy teza została udowodniona, stąd brakuje w tym rozdziale odniesień do części badań przeprowadzonych w pracy. Przekaz ponadto byłby bardziej klarowny, a efekty badań lepiej zaakcentowane, gdyby omówienie podsumowujące Autor umieścił w odrębnym rozdziale poprzedzającym wnioski.

Uwagi do pracy:

W trakcie analizy pracy dostrzegłem następujące błędy, niedopowiedzenia lub niejasności, do których Doktorant powinien się ustosunkować w trakcie obrony:

1. Informacje na temat zastosowanego materiału do badań są bardzo zdawkowe, Autor jedynie informuje, że dobór materiału badawczego przeprowadzono w oparciu o badania FTIR, dokumentując to widmem wytypowanego materiału do badań oraz materiału odniesienia. By czytający mógł dokonać oceny poprawności wyboru materiału do badań według kryteriów przyjętych

przez Doktoranta to wskazane byłoby zamieszczenie wyników badań FTIR wszystkich testowanych poliaktydów. Opis na rysunku 3.1 przedstawiający widmo FTIR badanego materiału i materiału wzorcowego nie pozwala ponadto jednoznacznie stwierdzić, które widmo pochodzi od materiału testowego, a które od wzorca. Oznaczenia próbek nie zostały bowiem wyjaśnione.

2. Analizując wyniki pomiaru stopnia krystaliczności wyznaczonego metodą kalorymetryczną i rentgenowską można dostrzec ich podobieństwo zarówno w zakresie wartości jak i zmienności w funkcji temperatury druku. Jedynie w przypadku temperatury 190°C obserwuje się znaczące różnice w tych wartościach. W przypadku metody DSC udział fazy krystalicznej wynosi bowiem około 15 %, natomiast w przypadku metody rentgenowskiej udział ten wynosi zaledwie 3,45% (str. 114). Czym należy tłumaczyć te różnice?

3. Na stronie 82 Autor pisze, że po przekroczeniu temperatury 220°C zmniejsza się udział fazy krystalicznej, co zdaniem Doktoranta związane jest z rekrytalizacją zachodzącą w całej objętości materiału. Abstrahując od polemicznego wydźwięku tego stwierdzenia to z rys. 4.11 wynika jednak, że sytuacja jest dokładnie odwrotna, gdyż udział fazy krystalicznej w temp. 230°C jest bliski 20%, a w temp. 220°C udział wynosi około 15 %. Proszę o komentarz.

4. Autor nie prezentuje w rozprawie wytworzonych próbek, stąd czytający nie można dokonać ich oceny wizualnej. Byłoby to o tyle wartościowe, że różnice w stopniu krystaliczności mogą objawiać się już w samym wyglądzie próbek i ich własnościach optycznych. Stąd pytanie - czy zastosowanie różnych temperatur druku i wynikający z tego różny udział fazy krystalicznej w poliaktydzie skutkował odmiennością w wyglądzie poszczególnych próbek?

5. W podrozdziale 4.3.1. Autor opisuje zachowanie się poliaktydu w trakcie testu degradacji hydrolytycznej. Zwraca między innymi uwagę, że degradacja ta spowalnia po 192 dobach, co mają obrazować rysunki 4.4 i 4.5. Wpływ temperatury druku 3D na zmianę masy i pH obejmuje jednak tylko 84 doby testu i stwierdzone przez Doktoranta gwałtowne zmiany w wartościach tych parametrów są nieobecne. Można natomiast zauważyć wzrost masy w 7 dobie z następującym po tym spadkiem i osiągnięciem minimum mniej więcej w 28-35 dobie.

6. W podrozdziale 4.3.3 tj. w punkcie dotyczącym degradacji poliaktydu w roztworze płynów ustrojowych Autor pisze, że w początkowym etapie tj. do 6 doby testu masa wszystkich próbek zwiększa się po czym w 20 dobie następuje jej gwałtowny spadek. Analizując rysunek 4.8, na który powołuje się Doktorant to można jednak zauważyć, że rejestracja danych pomiarowych rozpoczęła się dopiero od 20 doby, po której nastąpił spadek masy we wszystkich temperaturach przetwarzania, po czym wyraźny wzrost i kolejne zmniejszenie.

7. Z przedstawionych przez Doktoranta wyników badań wynika, że gęstość analizowanego polimeru maleje wraz ze wzrostem temperatury druku. Jak wiadomo gęstość polimeru jest między innymi zależna od udziału fazy krystalicznej i jak wskazują dane literaturowe rośnie wraz ze zwiększaniem się udziału tej fazy. Analizując wykres 4.11, obrazujący wpływ temperatury na zmianę udziału fazy krystalicznej w materiale możemy natomiast zauważyć, że powyższa prawidłowość znajduje jedynie częściowe pokrycie w wynikach badań gęstości. Co prawda największą gęstość Doktorant odnotował faktycznie w przypadku próbki charakteryzującej się jednocześnie najwyższym udziałem fazy krystalicznej, ale udział ten, jak można zauważyć, stabilizuje się następnie na niższym poziomie, a nawet rośnie w przypadku temperatury 230°C. Wyniki badań gęstości wskazują ponadto, że w temp. 230°C poliaktyd ma najniższą gęstość mimo, że w tej temperaturze udział fazy

krystalicznej jest jednym z najwyższych. Co może być tego przyczyną – zastosowana metodologia badań, dokładność pomiaru czy inne czynniki?

6. Uwagi edytorskie, językowe, redakcyjne i inne

Rozprawa została starannie opracowana pod względem redakcyjnym i edycyjnym. Na uwagę zasługuje także poprawność językowa, a pojawiające się w pracy błędy literowe, edytorskie czy interpunkcyjne nie zmieniają ogólnie pozytywnej oceny pracy w tym kryterium.

Przykładowe stwierdzone w pracy uchybienia:

1. Rysunki w rozdziale 5 „Podsumowanie i wnioski” nie zostały ponumerowane, co utrudnia analizę treści tego rozdziału.

2. Autor stosuje zamiennie terminy „*maximum*” i „*maksimum*” (np. str. 66). Poprawna forma to „*maksimum*”.

3. Na stronie 88 autor błędnie odwołuje się do rys. 4.16. Wartości modułu Younga wyznaczone techniką wzbudzenia impulsowego przedstawione są na rys. 4.17.

4. Błędne odwołanie się na stronie 88 do rozdziału 8.3. Takiego rozdziału w pracy nie ma. Badania udziału fazy krystalicznej omówione są w rozdziale 4.5 i do tego rozdziału powinien się odwołać Autor.

5. Błędne odwołanie się na stronie 93 do rysunku 4.22. Przebieg funkcji struktury prezentowany jest na rys. 4.21, a na rys. 4.22 przedstawiona jest zmiana wymiaru fraktalnego.

6. Błędne odwołanie się na stronie 112 tj. w badaniach rentgenowskich do rozdziału 7.11.2. Rozdziału takiego w pracy nie ma.

7. Rysunki 4.52 i 4.11 obrazują zawartość fazy krystalicznej w materiale wyznaczonym różnymi metodami, dlatego wskazane byłoby zastosowanie identycznego opisu osi odciętych. W jednym przypadku oś ta jest natomiast opisana jako „*temperatura druku*”, a w drugim natomiast jako „*temperatura przetwarzania*”. Brak konsekwencji w opisie osi odciętych występuje także w innych miejscach pracy, Autor zamiennie stosuje: „*temperatura druku 3D*”, „*temperatura przetwarzania*” lub „*temperatura*”.

8. Termin „międzypłaszczyznowa” jest przymiotnikiem i należy to słowo pisać łącznie, a nie rozłącznie

9. Przykładowe błędy edytorskie: „*filame*” zamiast „*filamentu*” (str. 98), „*tyko*” zamiast „*tylko*” (str. 103), „*czesiowo*” zamiast „*częściowo*” (str. 105), „*odpowiadaj*” zamiast „*odpowiadają*” (str. 113), „*właściwości nanoskali*” zamiast „*właściwości w nanoskali*” (str. 118), „*chwile*” zamiast „*chwile*” (str. 22), „*powietrzną*” zamiast „*powierzchnią*” (str. 56), „*spowalniania*” zamiast „*spowalnia*” (str. 73), „*miesi się*” zamiast „*mieści się*” (str. 82) i inne.

7. Podsumowanie:

Praca stanowi logiczną, spójną merytorycznie całość, reprezentującą dobry poziom naukowy. Treść pracy odpowiada tytułowi, mieści się w deklarowanej dyscyplinie naukowej, a wyniki badań zostały opisane w sposób czytelny z wykorzystaniem prawidłowej terminologii. Na podkreślenie zasługuje ponadto dobre graficzne opracowanie wyników badań. Pomijając drobne błędy interpunkcyjne, stylistyczne oraz edytorskie, praca napisana jest poprawnie pod względem językowym. Autor postawił tezę badawczą, sformułował cel badawczy i podjął szeroko zakrojone działania eksperymentatorskie, umożliwiające ich osiągnięcie. Przyjęty w pracy zakres badań i

instrumentarium badawcze stanowią wyróżnik pracy i świadczą o dobrym przygotowaniu Doktoranta do prowadzenia samodzielnej pracy naukowo-badawczej. Dobór metodyki badawczej mówi ponadto wiele o samym Doktorancie, przyjęta przez niego odważna strategia badawcza jest bowiem dowodem, że nie boi się wyzwań i nie idzie utartym szlakiem, lecz stara się spojrzeć na problem także z innego punktu widzenia. Pewne niejasności i niedociągnięcia dostrzeżone w trakcie czytania pracy, a dotyczące przede wszystkim braku pogłębionej analizy w przypadku części wątków badawczych, które skłoniły mnie do sformułowania pytań i uwag, nie obniżają mojej pozytywnej opinii o pracy Pana mgra inż. Bartosza Pszczółkowskiego. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie sterowania temperaturą w procesie druku 3D FDM i kształtowania w ten sposób struktury i właściwości poliaktydu. Tematyka pracy doktorskiej jest aktualna, ważna zarówno w ujęciu czysto poznawczym, jak i aplikacyjnym. Stwierdzone przez Doktoranta prawidłowości mają bez wątpienia wartość praktyczną i są oczywiście kluczowe w ocenie materiału i jego zachowaniu się w funkcji temperatury przetwarzania. Świadome i umiejętne kształtowanie właściwości i struktury materiałów formowanych za pomocą technologii przyrostowych wymaga wiedzy i umiejętności praktycznych, które nabyć można wyłącznie na drodze eksperymentu. Doktorant udowodnił, że taką wiedzą i umiejętnościami dysponuje.

8. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska mgra inż. Bartosza Pszczółkowskiego pt. "*Właściwości użytkowe poliaktydu kształtowane technologią przyrostową FDM*" spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 r., poz. 595 z późniejszymi zmianami) i na tej podstawie stawiam wniosek o dopuszczenie Pana mgra inż. Bartosza Pszczółkowskiego do publicznej obrony rozprawy w dyscyplinie inżynieria mechaniczna przed Radą Naukową Dyscypliny Wydziału Nauk Technicznych Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.