

Prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy  
Katedra Kompozytów Polimerowych  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza  
35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 6  
e-mail: molek@prz.edu.pl

Rzeszów, dnia 07.06.2024 r.

## OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Skorupskiej  
pt. „*Materiały polimerowe wzmacniane metodą hydroekstruzji*”

wykonanej pod kierownictwem prof. dr. hab. inż. Joanny Ryszkowskiej na Wydziale  
Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Recenzja wykonana na podstawie pisma Z-cy Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria  
Materiałowa prof. dr. hab. inż. Anny Boczkowskiej  
z dnia 20.05.2024 r.

Ocenę opracowano na podstawie przekazanej mi pracy doktorskiej pt. „*Materiały polimerowe wzmacniane metodą hydroekstruzji*” obejmującej opracowanie Doktorantki zawarte na 154 stronach.

### **Informacje ogólne dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego**

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Skorupskiej zatytułowana „*Materiały polimerowe wzmacniane metodą hydroekstruzji*” została zrealizowana, jak wspomniałem, na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej jej promotorem jest prof. dr. hab. inż. Joanny Ryszkowskiej, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Mariusz Kulczyk.

Doktorantka jest współautorem 18 publikacji o zasięgu międzynarodowym (m. in. *Materials*, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, *Sci Rep*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, *Materials Characterization*, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, *Materials Science and Engineering*, *Journal of Materials Processing Technology*). Jest także współautorem 3 patentów związanych z pracą doktorską (nr: 235954, 238080, 241970) i 1 patentu europejskiego EP3720681A1. Wystąpiła z wygłoszonymi referatami na 12 konferencjach naukowych, w tym 1 o zasięgu

międzynarodowym. W bazie Web of Science IH = 4 oraz 750 pkt MNiSW/MEiN, to naprawdę bardzo imponujący dorobek naukowy Doktorantki.

## 1. Wprowadzenie

Tworzywa polimerowe ze względu na zadowalające właściwości użytkowe są szeroko stosowane w budowie maszyn. Mają one nieporównywalnie więcej odmian niż wszystkie inne materiały konstrukcyjne. Przez dodanie odpowiednio dobranych napełniaczy czy nanonapełniaczy lub innych modyfikatorów można ekstremalnie zmienić właściwości niemal każdego podstawowego polimeru. Należy jednak pamiętać, że większość podstawowych właściwości materiałów polimerowych wyraźnie różni się od odpowiednich właściwości materiałów metalicznych. Rosnące wymagania dotyczące maszyn i urządzeń, nowoczesne i stale rozwijające się technologie powodują zwiększone zapotrzebowanie na materiały o podwyższonych właściwościach. Dlatego poszukiwane są nowe metody umożliwiające otrzymanie polimerów o podwyższonych właściwościach, w porównaniu do dotychczas dostępnych materiałów. Autorka w ramach niniejszej dysertacji opracowała założenia technologiczne w tym parametry procesu podwyższenia właściwości wytrzymałościowych wybranych polimerów konstrukcyjnych z zastosowaniem metody wyciskania hydrostatycznego na zimno.

Proces wyciskania hydrostatycznego na zimno jest jedną ze znanych metod stosowanych w celu uzyskania wysoko zorientowanych struktur polimerowych. Tą metodą otrzymuje się: włókna, folie, rury, kształtki, w tym o dużych przekrojach i różnych kształtach, posiadających dobre właściwości mechaniczne.

Wytłaczanie polimerów semikrystalicznych tą metodą, w szczególności poliolefin, zasadniczo wpływa na ich właściwości mechaniczne. Taki proces wytłaczania może kilkakrotnie zwiększyć ich moduł sprężystości przy rozciąganiu w porównaniu z materiałem wyjściowym. Proces wyciskania hydrostatycznego (HE) jest jedną z technik służących do uzyskania dużego odkształcenia plastycznego (SPD) stosowaną do modyfikacji struktury i właściwości. Przy właściwie dobranych parametrach HE tj.: wielkości i prędkości odkształcenia plastycznego, geometrii matrycy (kąt wierzchołkowy i długość strefy kalibrującej) oraz środka smarującego proces HE odbywa się przy stałym ciśnieniu wyciskania i jest określany jako proces stabilny, rys. 7 (a). Każda zmiana warunków tarcia w matrycy i wynikająca z tego zmiana prędkości deformacji powoduje oscylacje ciśnienia wyciskania, co sprawia, że proces jest niestabilny.

Cechami charakterystycznymi procesu HE jest 2 – osiowy stan naprężeń ściskających w matrycy oraz duża szybkość odkształcenia plastycznego. Pierwszy warunek powoduje, iż proces HE pozwala deformować również materiały kruche i trudno odkształcalne, gdyż w strefie deformacji powstrzymywany jest proces generowania i propagacji mikropęknięć. Drugi warunek sprzyja wystąpieniu w matrycy zjawiska tarcia ciekłego bądź hydrodynamicznego, które w granicznym przypadku powoduje, iż materiał odkształca się plastycznie nie dotykając powierzchni matrycy i płynie przez matrycę na filmie olejowym. Redukuje to maksymalnie tarcie, natomiast sprzyja lekko pogorszonej jakości powierzchni wyciskanego produktu.

Proces wyciskania hydrostatycznego charakteryzują parametry technologiczne mające istotny wpływ na stabilność procesu wyciskania i końcowe właściwości deformowanego produktu.

Do najważniejszych parametrów niezależnych procesu wyciskania hydrostatycznego należą:

- stopień redukcji przekroju „R”,
- odkształcenie rzeczywiste w procesie wyciskania hydrostatycznego,
- prędkość odkształcenia plastycznego „ $\dot{\epsilon}$ ”,
- kąt wierzchołkowy matrycy „ $2\alpha$ ”,
- smarowanie,
- temperatura.

Do innych parametrów procesu należą: wartości kąta matrycy, rodzaj płynu ciśnieniowego, oraz właściwości mechaniczne materiałów wsadu.

Głównym celem pracy były opracowanie parametrów procesu podwyższenia właściwości wytrzymałościowych wybranych polimerów konstrukcyjnych z zastosowaniem metody wyciskania hydrostatycznego na zimno oraz analiza struktury i właściwości tych polimerów po procesach prowadzących do zmiennego stopnia odkształcenia oraz prowadzonych przy jednakowym odkształceniu, ale przy zmiennej szybkości wyciskania. Co świadczy o nowości badanego przez Doktorantkę zagadnienia, a także daje nam pełny obraz, z jakimi trudnościami technicznymi Doktorantka musiała się zmierzyć.

## **2. Struktura pracy doktorskiej**

Rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Skorupskiej pt. „*Materiały polimerowe wzmocniane metodą hydroekstruzji*” ma charakter doświadczalny i dotyczy między innymi metody wyciskania hydrostatycznego (HE) na zimno PA6 i PA6.6 oraz analizy struktury i właściwości tych poliamidów przed i po procesach prowadzących do zmiennego stopnia

odkształcenia oraz prowadzonych przy jednakowym odkształceniu, ale przy zmiennej szybkości wyciskania pozwalających uzyskać różny poziom odkształcenia plastycznego.

Dysertacja została opracowana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych pod opieką promotora prof. dr. hab. inż. Joanny Ryszkowskiej i promotora pomocniczego dr. hab. inż. Mariusza Kulczyka. Obejmuje 154 strony, w skład których wchodzi: streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i oznaczeń, część literaturową zawierającą 2 główne rozdziały (pierwszy 6 podrozdziałów i drugi w skład którego wchodzi 3 podrozdziały). Całość części literaturowej została na koniec podsumowana. Kolejno w rozdziale trzecim Doktorantka przedstawiła cel i zakres pracy, a następnie część doświadczalną zawierającą 5 rozdziałów. Rozdział czwarty poświęcony jest obszernej analizie uzyskanych wyników badań i dyskusja oraz ich podsumowanie i wnioski z części doświadczalnej. Literatura obejmuje 190 pozycji ze źródeł krajowych i zagranicznych, w tym opracowania książkowe i publikacje naukowe.

Całość zamyka dorobek naukowy Doktorantki. Można stwierdzić, że proporcje pomiędzy opracowaniami o charakterze naukowym, a pozostałymi pozycjami zawartymi w literaturze są prawidłowe. Można tu wyszczególnić wiele opracowań literaturowych o charakterze fundamentalnym dla omawianego zagadnienia naukowego.

Po obszernym wprowadzeniu Doktorantka sprecyzował cel i zakres pracy. Głównym celem pracy jak już wspomniano było opracowanie parametrów procesu podwyższenia właściwości wytrzymałościowych wybranych polimerów konstrukcyjnych z zastosowaniem metody wyciskania hydrostatycznego na zimno oraz analiza struktury i właściwości tych polimerów po procesach prowadzących do zmiennego stopnia odkształcenia oraz prowadzonych przy jednakowym odkształceniu, ale przy zmiennej szybkości wyciskania. Zakres prac obejmował:

- charakterystykę cech poliamidów PA6 i PA6.6 obejmującą badania właściwości mechanicznych, termofizycznych, mikrostrukturalnych oraz badaniach budowy chemicznej przed procesem HE a w tym: analizę właściwości w statycznej próbie rozciągania, zginania i ściskania, oznaczenie udarność, badania twardości, analizę struktury przy użyciu spolaryzowanego mikroskopu optycznego (POM), analizę kruchych przełomów polimerów z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), analizę termiczną z zastosowaniem analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), analizę spektroskopową z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), analizę dyfrakcyjną z

zastosowaniem szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS).

- wstępne próby procesu wyciskania HE PA6 i PA6.6 i dobór parametrów HE do badań systematycznych;
- wyciskanie prętów z PA6 przy zmiennych parametrach procesu wyciskania hydrostatycznego HE dostosowanych do charakterystyki PA6: zmiennej szybkości wyciskania przy stałych odkształceniu oraz przy parametrach pozwalających uzyskać różny poziom odkształcenia plastycznego;
- przetworzenie prętów z PA6.6 przy zmiennych parametrach procesu wyciskania hydrostatycznego HE dostosowanych do charakterystyki termicznej PA6.6: zmiennej szybkości wyciskania przy stałych odkształceniu oraz przy parametrach pozwalających uzyskać różny poziom odkształcenia plastycznego;
- charakterystykę PA6 i PA6.6 po procesach przeróbki plastycznej w procesie HE, która obejmowała metody badań zastosowane do charakterystyki prętów z PA6 i PA6.6 przed procesem HE.

Część literaturowa składająca się z dwóch obszernych rozdziałów zawierających informacje dotyczące metody podwyższania właściwości wytrzymałościowych polimerów i charakterystyki poliamidów. Kolejno Doktorantka w rozdziale pierwszym scharakteryzowała metody podwyższania właściwości wytrzymałościowych polimerów w tym t.j.:

- modyfikacja polimerów,
- metody przetwarzania polimerów prowadzące do zwiększania ich właściwości wytrzymałościowych (wzmacnianie w trakcie procesów wytłaczania polimerów, formowanie wtryskowe, wzmacnianie w procesie wyciskania konwencjonalnego, wzmacnianie w procesie wyciskania hydrostatycznego w tym: przeciskanie przez równoosiowy kanał kątowy i wzmacnianie w procesie jednostronnego 1-osiowego ściskania w matrycy).

Rozdział drugi poświęcony jest charakterystyce poliamidów zawierający informacje dotyczące:

- budowy poliamidów,
- właściwości poliamidów,
- zastosowania poliamidów.

Całość części literaturowej zamyka zwięzłe podsumowanie analizy literatury.

Kolejna część pracy przedstawiona na stronach 37÷47 poświęcona jest części doświadczalnej a mianowicie charakterystyce badanych materiałów i metodyce przeprowadzonych przez Doktorantkę badań

Kolejna najobszerniejsza część rozprawy doktorskiej opisana na stronach 48÷132 (rozdział 4) obejmuje obszerny rozdział zatytułowany *Wyniki badań*. Olbrzymia ilość wyników zamieszczona w tym rozdziale i podrozdziałach świadczy o bardzo dużej liczbie wyników prac badawczych jakie wykonała Doktorantka.

Podsumowanie i wnioski, do których dochodzi Autorka są interesujące i poprawnie sformułowane z naukowego punktu widzenia. Istotny jest również fakt, iż wyniki pracy mają implikacje praktyczną i mogą zostać wykorzystane przez przemysł.

### **3. Charakterystyka rozprawy doktorskiej**

Wyniki badań oraz ich analiza, odnoszą się do ważnych i aktualnych zagadnień, nie tylko z punktu widzenia naukowego, ale również aplikacyjnego. Prace badawcze zostały zrealizowane z wykorzystaniem specjalistycznych maszyn i urządzeń znajdujących się na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych oraz Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk. Pozwoliły one Doktorantce na wnikliwe zrealizowanie badań w zakresie tematu rozprawy.

W recenzowanej pracy doktorskiej Doktorantka skupiła się na opracowanie parametrów procesu podwyższenia właściwości wytrzymałościowych wybranych polimerów poliamidowych z zastosowaniem metody wyciskania hydrostatycznego na zimno. Przeprowadziła także analizę struktury i właściwości tych polimerów po procesach prowadzących do zmiennego stopnia odkształcenia oraz prowadzonych przy zmiennej szybkości wyciskania.

W ramach badań, Doktorantka przedstawiła parametry procesu wyciskania hydrostatycznego na zimno PA6 oraz PA6.6 a następnie przeprowadziła szereg badań pozwalających na określenie wpływu dużych odkształceń plastycznych na właściwości mechaniczne, termofizyczne, mikrostrukturalne oraz analizę budowy chemicznej. Z przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej wynika, że możliwe jest odkształcenie plastyczne litych polimerów oraz silne umocnienie takiego materiału. Doktorantka zaobserwowała duży wzrost właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na zrywanie oraz zginanie. Taki wzrost właściwości mechanicznych związany jest z powstawaniem silnie

zorientowanej struktury w PA6 oraz PA6.6, co można zaobserwować na przelomach w postaci wyraźnych włókien ułożonych zgodnie z kierunkiem wyciskania. W swojej dysertacji zaproponował model mechanizmów deformacji plastycznej poliamidów, związany ze zmianą morfologii tych polimerów wynikającą ze zmiany kształtu i rozmiarów sferolitów.

Uzyskane wyniki badań, umożliwiły Doktorantce wnikliwą obserwację i trafne wyciągnięcie wniosków. Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w obszernym podsumowaniu to:

- stałe ciśnienie w trakcie procesu HE pozwala uzyskać profile o gładkiej powierzchni i niskiej chropowatości oraz stabilnej średnicy, takie warunki wyciskania dla PA6 i PA6.6 uzyskano przy odkształceniu nie większym niż 1.57.,
- przy odkształceniach większych niż 1.57 materiał nagrzewa się do temperatury powyżej 176°C. Proces topnienia fazy krystalicznej badanego PA6 rozpoczyna się w temperaturze ok. 197°C, a PA6.6 ok. 191°C. Gdy parametry procesu HE generują temperaturę adiabatyczną większą niż temperatura początku topnienia fazy krystalicznej dla obu polimerów proces wyciskania przestaje być stabilny,
- dla PA6 maksymalny wzrost właściwości wytrzymałościowych i twardości uzyskuje się po procesie HE przy odkształceniu rzeczywistym  $\epsilon=1.57$ ,
- twardość H358 poliamidu PA6.6 w funkcji odkształcenia rzeczywistego maleje o ok. 20% w porównaniu z materiałem wyjściowym,
- nie zaobserwowano znacznego wpływu szybkości procesu HE na właściwości mechaniczne PA6 oraz PA6.6,
- po procesie wyciskania hydrostatycznego na zimno zaobserwowano silny wzrost właściwości mechanicznych obu materiałów, w tym wytrzymałości na zrywanie oraz zginanie do wartości przewyższającej nawet 500% wytrzymałości materiału przed procesem deformacji plastycznej,
- na podstawie analizy obrazów mikroskopowych uzyskanych z zastosowaniem SEM stwierdzono, że w wyniku odkształcania w procesie HE dochodzi do orientacji makrocząsteczek PA6 wzdłuż kierunku odkształcania,
- w wyniku analizy dyfraktogramów WAXS próbek PA6 oraz PA6.6 po różnych odkształceniach w procesie HE zaobserwowano występowanie pasm typowych dla fazy  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  oraz  $\gamma$ . Wraz ze zwiększaniem odkształcenia w procesie HE w zakresie 0.68 – 1.57 obserwuje się zwiększenie udziału fazy  $\alpha$  w PA6 i PA6.6,

- Analiza termiczna z zastosowaniem DSC pozwoliła stwierdzić, że w PA6 oraz w PA6.6 po procesie HE generującym odkształcenia w zakresie 0.68 – 1.57 zwiększa się udział fazy krystalicznej  $\alpha$ ,
- zaobserwowane zmiany właściwości wytrzymałościowych są wynikiem orientacji makrocząsteczek i nieznacznego zwiększenia udziału fazy krystalicznej w tych materiałach.

Na szczególną uwagę zasługuje staranność wykonywanych przez Doktorantkę prac badawczych, która wymagała od niej opanowania nowoczesnych metod badawczych. Zostały one prawidłowo dostosowane do zagadnień i problemów jakie musiał rozwiązywać. Wiadomym jest, że zapewne wykorzystanie specjalistycznej aparatury i interpretacja wyników pomiarów nie mogą być przypisane w całości Doktorantce, ponieważ zawsze wymaga to współpracy ze specjalistami, a przede wszystkim z Panią Promotor, czego wyniki przedstawiono we współautorskich pracach będących uzupełnieniem osiągnięcia.

Analizując wyniki przeprowadzonych przez Doktorantkę badań można sformułować pytanie o charakterze merytorycznym: Doktorantka w pracy opisała m.in. zmianę właściwości wytrzymałościowych krystalicznego PA6 i PA66 przetwarzanych metodą hydroekstruzji. Wiele z cech wytrzymałościowych tych polimerów zwiększa się po tym procesie. Czy można oczekiwać podobnych zmian cech wytrzymałościowych po przetwarzaniu metodą hydroekstruzji polimerów amorficznych?.

#### **4. Podsumowanie**

Podsumowując praca doktorska Pani mgr inż. Moniki Skorupskiej stanowi zwarty opis osiągnięcia naukowego, a zatem spełnia wymogi formalne zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych. W pracy opisane zostały nowatorskie i warte kontynuacji kierunki badań. Z kolei przedstawiona do oceny dysertacja jest opracowana bardzo starannie z nielicznymi tylko potknięciami edytorskimi.

Na zakończenie dodam jeszcze pewną uwagę, że opiniowana praca doktorska mgr inż. Moniki Skorupskiej pt. „*Materiały polimerowe wzmacniane metodą hydroekstruzji*” dowodzi wysokich kompetencji Autorki. Bez wątpliwości stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa w pełni spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w



postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261) zatem wnioskuję do Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr. hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo mając na uwadze szeroki zakres wykonywanych badań, wnikliwość badawczą Doktorantki, charakter aplikacyjny rozprawy oraz przedstawiony dorobek naukowy wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej zgodnie z kryterium wyróżnienia prac doktorskich na Politechnice Warszawskiej.

