Gdańsk, dnia 7. 06. 2019 r.

dr hab. inż. Marek Szkodo, prof. nadzw. PG.
Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania
Wydział Mechaniczny
Politechnika Gdańska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Panasiuk

„Analiza właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych z recyklatem poliestrowo-szklanym"

wykonanej w Katedrze Podstaw Techniki
na Wydziale Mechanicznym

Uniwersytetu Morskiego w Gdyni

pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Lesława Kyzioła oraz

promotora pomocniczego dr inż. Michała Barcikowskiego

Wstęp

W naszym kraju co roku powstaje około 2 tys. ton odpadów poprodukcyjnych laminatów poliestrowo-szklanych. Jeśli do tego dodać zużyte konstrukcje z tych materiałów, które trafiają na składowiska odpadów to w sumie w Polsce rokrocznie generuje się około 20 tys. ton odpadów poliestrowo-szklanych. Recykling odpadów, a zwłaszcza tzw. złomu poliestrowo-szklanego, może przynieść nie tylko korzyści materialne i finansowe, ale też korzyści społeczne i środowiskowe bowiem recykling tworzyw sztucznych i innych odpadów, wywiera duży wpływ na ograniczenie skutków zmiany klimatu, i znaczne obniżenie toksyczności zarówno małych akwenów morskich, jak i oceanów. Powszechność użycia kompozytów poliestrowo-szklanych daje asumpt do dyskursu na temat jego utylizacji. Dlatego też uważam, że temat podjęty przez doktorantkę jest aktualny i ważny. Temat pracy doktorskiej Pani mgr. inż. Katarzyny Panasiuk dobrze się wpisuje w główny nurt badań nad możliwością ponownego wykorzystania odpadów w produkcji nowych konstrukcji z materiałów poliestrowo-szklanych. Podjęte przez nią badania doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania kompozytów poliestrowo-szklanych z wykorzystaniem odpadów i zużytych konstrukcji tych kompozytów. Uzyskane przez nią wyniki rozszerzają zakres wiedzy na temat wpływu przyjętej technologii wytwarzania i ilości oraz stopnia rozdrobnienia

dodatku recyklatu na właściwości mechaniczne nowo wytworzonych kompozytów poliestrowo-szklanych.

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska liczy 159 stron i składa się z dwóch części: przeglądu stanu wiedzy dotyczącego omawianych zagadnień i części opisującej badania własne Autorki. Rozprawa zawiera w swojej początkowej części ogólną charakterystykę kompozytów na osnowie polimerowej oraz omówienie problematyki dotyczącej odpadów polimerowych z uwzględnieniem możliwości wykorzystania tych odpadów w produkcji przemysłowej i specjalistycznej. Ta część rozprawy zajmuje objętość 50 stron. W dalszej części rozprawy zamieszczony jest rozdział „Cel i zakres badań", w którym Autorka zamieszcza jako główny cel pracy określenie właściwości mechanicznych kompozytu poliestrowo-szklanego z dodatkiem rozdrobnionego recyklatu z tego samego materiału, a także opracowanie technologii wytwarzania, użytkowania, składowania i recyklingu tego nowego materiału. Żeby osiągnąć tak zdefiniowany cel główny pracy, doktorantka sformułowała cele szczegółowe, do których zaliczyła: ocenę jakości odpadu poliestrowo-szklanego, opracowanie technologii jego recyklingu, określenie wpływu jego % zawartości i rozdrobnienia na właściwości mechaniczne nowego kompozytu, zweryfikowanie możliwości wykorzystania tradycyjnych technologii produkcji kompozytów poliestrowo-szklanych w procesie wytwarzania tych kompozytów z dodatkiem recyklatu, wyznaczenie właściwości mechanicznych wytworzonego kompozytu z dodatkiem recyklatu a także opracowanie wniosków ze swoich badań. Autorka rozprawy stawia też hipotezę: **„Kompozyt z recyklatem poliestrowo-szklanym ma właściwości mechaniczne pełnowartościowego produktu i może być budulcem stosowanym w budowie maszyn i urządzeń".** Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym. Program badań i zastosowane metody badań są całkowicie adekwatne do postawionych zadań. W dalszej części rozprawy Autorka opisuje wyniki badań. Ta część rozprawy liczy 88 stron. W pierwszym etapie badań własnych opisano technologię uzyskiwania recyklatu poliestrowo-szklanego oraz technologie wytwarzania kompozytów z dodatkiem recyklatu, a w kolejnym etapie tej części rozprawy przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych tj. statycznej próby rozciągania, próby udarności, próby zginania trójpunktowego i próby twardości. Dodatkowo Doktorantka opisuje wyniki statycznej próby rozciągania dla próbek, które wcześniej zostały poddane środowiskowej degradacji przez wodny roztwór NaCl. Na koniec tej części dysertacji

zamieszczono wyniki badań mikroskopowych przełomów oraz zgładów kompozytów. Podsumowanie wyników badań zawiera rozdział zatytułowany „Podsumowanie i wnioski”, w którym przedstawiono między innymi analizę zmian właściwości mechanicznych kompozytów z dodatkiem różnej ilości recyklatu i o różnym stopniu jego rozdrobnienia a także wytwarzanym dwoma różnymi technologiami. Taka analiza, nadaje tematowi rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Panasiuk walor aktualności szczególnie dzięki uwzględnieniu w ocenie właściwości mechanicznych badanych kompozytów wpływu środowiska sztucznej wody morskiej. Rozprawa podsumowana jest sześcioma wnioskami oraz przewidywaniami co do dalszych kierunków możliwych badań w tym temacie. Dysertacja kończy się spisem literatury. Autorka powołuje się na 179 pozycji literaturowych, w tym cytuje dziewięć swoich prace, których jest autorem lub współautorem i dotyczą one tematu rozprawy.

Uwagi krytyczne

Przegląd literatury dokonany przez doktorantkę daje pewien niedosyt, bowiem nie przedstawiła Ona w nim wyników publikacji opisujących wpływ dodatku recyklatu na własności materiałów kompozytowych. Doktorantka skupiła się jedynie na ogólnej charakterystyce kompozytów i problematyce odpadów polimerowych co jest wiedzą „książkową: nie wnoszącą wartości merytorycznych do dysertacji. Takie podejście do przeglądu literatury skutkuje tym, że hipoteza którą stawia doktorantka w swojej rozprawie nie ma oparcia w dokonanym przeglądzie literatury.

Kolejna ogólna uwaga krytyczna odnosi się do tego, że w całej swojej pracy doktorantka porównuje własności mechaniczne kompozytów, z dodatkiem różnej ilości oraz różnej wielkości cząstek recyklatu, wytworzonych dwiema technologiami tj. worka próżniowego WP oraz laminowania ręcznego LR np. rys. 5.41, 5.42, 5.51, 5.52, opis na str. 101, 108. Można by porównywać właściwości mechaniczne materiałów wytworzonych obu technologiami gdyby kompozyty posiadały taką samą % zawartość żywicy, maty szklanej i dodanego recyklatu a tak nie jest. Porównując tabele 4.3 i 4.4 widać, że np. % zawartość maty szklanej, w kompozycie wytworzonym metodą LR z 20% dodatkiem recyklatu o wielkości cząstek <3 mm, wynosi 10% a zawartość maty w kompozycie wytworzonym metodą WP z 20% dodatkiem recyklatu o tej samej wielkości cząstek wynosi 15% tj. o 50 % więcej.

Do krytycznych uwag merytorycznych zaliczam także:

- na rys. 11 podano, że Si_3N_4 to azotek siarki, podczas gdy jest to azotek krzemu.
- na stronie 16 Autorka pisze „Żywice poliestrowe cechuje: łatwość stosowania, niska cena i łatwość przesycania". W tym zdaniu chyba chodzi o łatwość zwilżania a nie przesycania.
- na stronie 26 podano, że wiązania wodorowe należą do bardzo silnych, co nie jest prawdą. Do silnych wiązań zalicza się wiązania jonowe, kowalencyjne i metaliczne a do słabych wiązań zalicza się wiązania van der Waalsa i właśnie wiązania wodorowe.
- Na stronie 54 doktorantka pisze: „Odmierzone ilości recyklatu zostały umieszczone w tygielkach, a następnie w piecu na 8 godzin". Nie podano jednak informacji w jakim celu i w jakiej temperaturze.
- na stronie 55 w tabeli 4.2 podano błędne określenia właściwości mechanicznych żywicy poliestrowej: w tabeli jest „wytrzymałość na zerwanie", „moduł rozciągania", „wydłużenie przy rozciąganiu", powinno być: „wytrzymałość na rozciąganie", „moduł sprężystości podłużnej", „wydłużenie przy zerwaniu",
- na stronie 62 Autorka w tabeli 4.4 zamieszcza procentowe zawartości składników kompozytów wykonanych metodą worka próżniowego. Podane zawartości żywicy, maty szklanej i recyklatu w wierszu 4 dają w sumie 101% a w wierszu 5 sumowanie składników kompozytu daje 98%,
- na stronie 63 podano informację, że próbki do badań wytrzymałościowych wycinano z płyt, których grubość odpowiadała grubości formy tj. 2 mm. Na tej samej stronie zamieszczono też rys. próbki wytrzymałościowej, na którym podano, że próbka ma grubość 7,5 mm. To jaką grubość miała próbka?
- na stronie 68 doktorantka kilkukrotnie używa nieprawidłowego zwrotu „odkształcenia na rozciąganie", a powinna używać zwrotu „wydłużenie". Na tej samej stronie podano również informację, że kompozyt z recyklatem o granulacji <3 mm i o zawartości 10% w próbie rozciągania wykazał o 30% mniejszą wytrzymałość niż kompozyt bez recyklatu, co nie jest prawdą, bowiem obniżenie wyniosło około 25% a nie 30%. Podobnie błędne informacje podano na następnej stronie. Obniżenie modułu Younga dla kompozytu z 30% zawartością recyklatu o wielkości < 3mm wyniosło 55% a nie jak podano 60%, a wydłużenie spadło o 56% a nie jak podano o 70%. Podobna rozbieżność występuje w wynikach zamieszczonych w tabeli 5.2 z ich opisem na stronie72. W tabeli zamieszczono informację, że próbka WP0 posiadała wydłużenie 2,76% a próbka WP10.3 wydłużenie

1,69% a w tekście podano, że wydłużenie zmniejszyło się o ponad 30% gdy rzeczywiście spadło o 39%.

- na stronie 72 Autorka pisze „Dla kompozytów o tej samej zawartości recyklatu 10%, ale różnej granulacji, większy spadek właściwości mechanicznych kompozytu nastąpił dla recyklatu o większej granulacji”. Trudno się zgodzić z takim twierdzeniem ponieważ z tabeli 5.2 wynika, że w przypadku modułu Younga grubszy granulat w ilości 10% spowodował tylko 6% jego obniżenie, a drobniejszy granulat spowodował 19% obniżenie modułu Younga,
- w tabeli 5.3 podano zbiorczo wyniki dla obu technologii wytwarzania kompozytów z tabel 5.1 i 5.2. Jednak zamieniono wartości modułów Younga dla technologii WP i LR oraz dodatkowo podano zupełnie inne wartości tego modułu dla 10% zawartości recyklatu o granulacji <3mm niż podawano w tabelach 5.1 i 5.2
- na stronie 73 na rys. 5.14 i 5.15 punkty wykresów odpowiadające 20% zawartości recyklatu dla technologii WP są błędnie naniesione co zupełnie zmienia przebieg krzywych trendu oraz współczynnika korelacji dla podanych funkcji.
- na str. 74 doktorantka powołuje się na rys. 14-22 oraz na tabelę 7, ale ani takich rysunków ani takiej tabeli nie ma w rozprawie
- na str. 75 doktorantka pisze „Analiza wyników wskazuje, że zawartość recyklatu w kompozycie w ilości nieprzekraczającej 15% wagowo powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych kompozytu nie przekraczających 30%. Ponadto zaobserwowano, że wartości badanych właściwości są praktycznie proporcjonalne do udziału recyklatu w osnowie polimerowej”. Tą samą informację doktorantka powtórzyła na stronie 137 i 140. Po pierwsze Autorka badała tylko wpływ recyklatu w ilości 10, 20 i 30% więc skąd ta ilość 15% a po drugie skąd te proporcjonalne zależności. Przecież na rys.5.14 i 5.15 podano funkcje opisujące te zależności, w postaci wielomianów 2-go i 3-go stopnia.
- na stronie 75 Autorka piszę, że rys. 5.16 przedstawia wykres dla kompozytu bez dodatku recyklatu a podpis pod rysunkiem informuje, że to wykres dla kompozytu z 10% dodatkiem recyklatu.
- na stronie 77 brak jest informacji co oznacza wielkość k w równaniu (1)
- na stronie 81 doktorantka powołuje się na tabelę 5.14, której nie ma oraz wyjaśnia metodę obliczania entropii metrycznej na podstawie szacowania prawdopodobieństwa, że „element

zbioru należy do przedziału z przerwami”. Jest to niezrozumiałe. Proszę o wyjaśnienie tego na obronie.

- na str. 99 doktorantka podaje, że 10% zawartość recyklatu w kompozycie powoduje obniżenie udarności o 40% co nie jest prawdą bo powoduje obniżenie udarności o 30% jeśli cząstki recyklatu są <1,2 mm i 38% jeśli są <3 mm.
- na stronie 113 podano informację, że wartości strzałki ugięcia przedstawione na rys. 5.67 są uśrednionymi z badań 5 próbek, podczas gdy w tabeli 5.8 doktorantka przedstawia tylko 3 wartości i je uśrednia,
- na stronie 117 jest informacja, że 10% ilość recyklatu o wielkości <1,2 mm w kompozycie powoduje obniżenie twardości o 2 MPa podczas gdy w tabeli 5.9 jest zawarta informacja, że spadek wyniósł 20 MPa. Nasuwa się też pytanie dlaczego doktorantka nie wykonała pomiarów twardości dla technologii WP,
- na rys. 5.75 i 5.83 oraz w opisie na stronach 120, 127 i 128 jest podana informacja, że próbki były wystawione na działanie mgły solanki o stężeniu 3% NaCl, ale podpisy pod rysunkami 5.76 – 5.82 informują z kolei, że solanka miała stężenie 3,5% NaCl,
- na str. 135 doktorantka pisze, że na rys. 5.96 a i b (które przedstawiają struktury ujawnione na przekroju próbki) zauważyć można klasyczne kruche pękanie, jednak mechanizmy pękania można analizować na przełomach a nie na przekrojach próbek,

Praca napisana jest prostym i jasnym językiem. Pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, jednak i w tym obszarze doktorantka nie ustrzegła się wielu błędów. Najważniejsze z nich to:

- Często w rozprawie doktorantka używa formy osobowej np. „kompozyty dzielimy na”, „włóknami nazywamy fazę”. W opracowaniach naukowych używa się raczej formy bezosobowej np. „kompozyty dzielą się na” czy „włóknami nazywa się”,
- Doktorantka używa różnych słów do opisu osnowy kompozytu. Raz pisze matryca, raz matrix innym razem osnowa,
- W tabeli 1.5 na stronie 29 są podane 2 odnośniki 1) i 2) jednak brak jest wyjaśnienia do czego się one odnoszą,
- Zdanie na str. 47 „Cement jest materiałem budowlanym, który jest zużywany z roku na rok”.

- Zdanie na str. 48 „Opakowania konsumenckie, odpady folii PVC wzmocnionej włóknem poliestrowym”.
- Zdanie na str. 57 „Powodem zastosowania takiej ilości wynikała ze zmiany lepkości żywicy po dodaniu recyklatu, przesączanie kolejnych warstw maty było trudniejsze”.
- Zdanie na str. 74 „Kompozyt ten uzyskał odpowiednio wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz odkształcenie plastyczne”.
- Na str. 104 jest zdanie „Całkowite ugięcie wzrosło do 7.5 mm”. W j. polskim nie stosuje się kropek tylko przecinki.
- Raz doktorantka używa zwrotu starzenie kompozytów a raz korozja kompozytów.
- Często doktorantka najpierw zamieszcza jakieś rysunki czy tabele a dopiero potem w tekście je opisuje, a powinno być odwrotnie,
- Na str. 135 doktorantka używa takich zwrotów jak „spore pory”, „niewielkie pory”, „znacznej wielkości granulaty”. W opracowaniu naukowym powinno używać się bardziej precyzyjnych określeń.

Inne zauważone drobne nieścisłości stylistyczne nie były warte umieszczenia w recenzji, pozwoliłem sobie zwrócić na nie uwagę bezpośrednio Autorce.

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani Katarzyna Panasiuk w pełni zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy. Biorąc pod uwagę aktualność tematyki pracy w świetle prowadzonych na świecie badań, potrzeby praktycznych rozwiązań inżynierskich, klarowne sformułowanie tezy i celu pracy oraz ich osiągnięcie na drodze dobrze zaplanowanych i przeprowadzonych badań, a w końcu dyskusji otrzymanych wyników, oceniam przedstawioną rozprawę doktorską pozytywnie i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Panasiuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przewidziane odpowiednimi ustawami.

Gdańsk, 7 czerwiec 2019 r.