

prof. dr hab. inż. Jerzy Małachowski  
Wydział Mechaniczny  
Wojskowa Akademia Techniczna  
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2  
00-908 Warszawa  
Tel.: +48 261 839 140  
E-mail: jerzy.malachowski@wat.edu.pl

Warszawa, 05.06.2019 r.

## Recenzja

rozprawy doktorskiej pt. *Doświadczalna analiza termomechanicznych i funkcjonalnych właściwości wybranych poliuretanów z pamięcią kształtu*  
napisanej przez mgr inż. MARIĘ STASZCZAK

### 1. Podstawa opracowania

Podstawę opracowania stanowi pismo Sekretarza Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Nauki Polskiej Akademii Nauk, dra hab. inż. ZBIGNIEWA RANACHOWSKIEGO, prof. IPPT PAN, podyktowane decyzją Rady Naukowej Instytutu z dnia 28.03.2019 r. i dołączona do niego rozprawa doktorska mgr inż. MARIII STASZCZAK pt. *Doświadczalna analiza termomechanicznych i funkcjonalnych właściwości wybranych poliuretanów z pamięcią kształtu*. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. ELŻBIETA A. PIECZYSKA, prof. IPPT PAN.

### 2. Omówienie pracy

Recenzowana praca została napisana na 161 stronach maszynopisu formatu A4; składa się z 8 rozdziałów, streszczeń w j. polskim i angielskim, wykazu elementów oryginalnych rozprawy oraz bibliografii, w skład której wchodzi 167 pozycji literaturowych. Tytuły poszczególnych rozdziałów są następujące: (1) Motywacja i przegląd literatury; (2) Charakteryzacja stanu początkowego próbek poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP; (3) PU-SMP o  $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$  - wytworzenie oraz wstępne oszacowanie właściwości termomechanicznych i pamięci kształtu; (4) Opis metodyki badań parametrów mechanicznych i zmian temperatury PU-SMP w wyniku sprzężeń termomechanicznych; (5) Zbadanie efektów sprzężeń termomechanicznych PU-SMP dla różnych prędkości odkształcania; (6) Analiza energetyczna polimeru z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520 o  $T_g \approx 25^{\circ}\text{C}$  w procesie rozciągania; (7) Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania

kształtu trzech rodzajów PU-SMP w procesie termomechanicznego obciążania; (8)  
Podsumowanie.

Przedmiot pracy doktorskiej obejmuje szereg zaawansowanych badań doświadczalnych z zakresu oceny termomechanicznych i funkcjonalnych właściwości wybranych poliuretanów z pamięcią kształtu. Termoplastyczne poliuretany z pamięcią kształtu to kopolimery, składające się z twardych i miękkich segmentów. Za utrwalenie kształtu pierwotnego i tymczasowego odpowiadają stosowne oddziaływania i tak, „jeśli polimer z pamięcią kształtu zostanie podgrzany do temperatury powyżej temperatury zeszklenia  $T_g$ , można go wówczas łatwo zdeformować. Po schłodzeniu polimeru poniżej  $T_g$  oraz odciążeniu, zmodyfikowany kształt zostaje zachowywany, a w wyniku ponownego podgrzania do temperatury powyżej  $T_g$  następuje jego powrót do kształtu początkowego”.

Doktorantka podjęła się w swojej rozprawie przeprowadzenia badania właściwości mechanicznych, termomechanicznych oraz pamięci kształtu trzech rodzajów poliuretanu z pamięcią kształtu. Dwa z nich, o temperaturach zeszklenia  $T_g \approx 25^\circ\text{C}$  i  $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ , zostały wyprodukowane przez SMP Technologies Inc. w Japonii. Trzeci rodzaj poliuretanu o  $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$  został zaprojektowany i wytworzony przy współpracy Autorki w ramach pobytu badawczego w IK4-CIDETEC, w Hiszpanii. W rozprawie przedstawiono bardzo szeroki zakres badań, tj. m.in. badania dynamiczne w zakresie mechanicznym, badania kalymetrii różnicowej, badania ultradźwiękowe, mikroskopowe oraz badania ciepła właściwego.

W ramach zrealizowanych badań doświadczalnych przeprowadzono: szeroki program rozciągania próbek poliuretanu z pamięcią kształtu w warunkach pokojowych, jak również w warunkach izotermicznych w komorze termicznej. W powyższych testach wykorzystano szybką kamerę do badań w podczerwieni o wysokiej czułości. W przypadku badań w temperaturze pokojowej wyznaczono w sposób bezstykowy zmiany temperatury próbki w procesie rozciągania, a następnie analizowano efekty sprzężeń termomechanicznych. Autorka stwierdziła m. in., że poliuretany z pamięcią kształtu o  $T_g \approx 25^\circ\text{C}$  oraz o  $T_g \approx 45^\circ\text{C}$  charakteryzują się bardzo wysoką wrażliwością na prędkość (szybkość) odkształcania. Potwierdziła także, że istnieje zjawisko silnego sprzężenia termomechanicznego. Zagadnienie to potwierdzono także na bazie przeprowadzonych badań analitycznych. Otrzymane charakterystyki mechaniczne oraz zarejestrowane zmiany temperatury próbek pozwoliły Doktorantce na wyszczególnienie trzech zakresów odkształcania: odwracalnego, nukleacji i rozwoju odkształceń trwałych oraz niszczenia. Na podstawie wartości maksymalnych spadków temperatury oszacowano wartość granicy odwracalnego odkształcania tych poliuretanów.

Istotną część rozprawy stanowi także wyznaczenie przez Autorkę parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w różnych konfiguracjach termomechanicznego obciążania. Znajomość tych parametrów ma kluczowe znaczenie dla potencjalnych praktycznych zastosowań polimerów z pamięcią kształtu. W wyniku zrealizowanych badań Doktorantka wykazała, że właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu poliuretanów wyprodukowanych przez firmę SMP Technologies Inc. charakteryzują się lepszymi parametrami niż otrzymane dla poliuretanu wytworzonego w IK4-CIDETEC, dla którego była możliwość uzyskania znacznie większych wartości odkształcenia.

Wyniki swoich badań (nie tylko tych związanych z rozprawą doktorską) Autorka zawarła łącznie w 57 publikacjach, w skład których wchodzi m. in.: 5 publikacji z listy JCR, 2 publikacje z listy B MNiSW oraz 20 referatów konferencyjnych związanych z realizowaną rozprawą doktorską oraz 5 publikacji z listy JCR, 1 publikacja z listy B MNiSW i 22 wystąpienia konferencyjne, których tematyka nie obejmowała zrealizowanej dysertacji. W opinii Recenzenta, jest to dorobek publikacyjny godny na specjalne podkreślenie i wyróżnienie.

### **3. Uwagi krytyczne, pytania merytoryczne oraz dyskusyjne**

Po zapoznaniu się z treścią całej rozprawy, Recenzent chciałby otrzymać odpowiedzi/wyjaśnienia na następujące kwestie oraz wyraża swoje następujące wątpliwości:

- 1) Czym Autorka uzasadnia przyjęcie różnych zakresów temperatury przy badaniach z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej materiału MM25520 i MM4520?
- 2) Z jakiego faktu wynika brak punktów pomiarowych ilustrujących zmianę temperatury zeszklenia na rys. 2.8 w zakresie temperatury  $T_{am}$  od ok. 45°C do 140°C i czy w związku z tym, w tak dużym zakresie braku punktów pomiarowych, można dokonywać interpolacji mając na uwadze, że cały zakres badawczy obejmował temperaturę od 25°C do 140°C?
- 3) W części dotyczącej badań cech termomechanicznych brak jest prezentacji wyników w ujęciu statystycznym? Czy w związku z powyższym faktem należy uznać, iż wyniki i zaprezentowane w oparciu o nie charakterystyki wynikają z jednokrotnych pomiarów?
- 4) Czym było podyktowane w badaniach DSC poliuretanu z pamięcią kształtu (rozdział 3.3) stosowanie różnych szybkości ogrzewania (5°C/min i 10°C/min)?

- 5) Próbki badane mechaniczne (rozdział 3.4) określa się mianem próbek wiosełkowych, a nie jak używa Autorka „dog bone”.
- 6) W oparciu o jaką metodologię pomiaru Doktorantka dokonywała oceny, że „próbki wracały w pewnym stopniu do kształtu wyjściowego”? Czy nie byłoby celowym użycie techniki skanowania 3D i na tej bazie dokonywanie dokładnych ocen zmiany geometrii lub jego braku? Szczególnie ta technologia byłaby bardzo przydatna w realizacji oceny stopnia zachowania kształtu i stopnia odzyskiwania kształtu w badaniach omówionych w rozdziale 7 rozprawy.
- 7) Dlaczego w badaniach prowadzonych w temperaturze pokojowej charakterystyk mechanicznych Autorka nie wykorzystwała technologii pomiaru odkształcenia rzeczywistego z wykorzystaniem bezdotykowego systemu optyczno-pomiarowego typu ARAMIS?
- 8) Spełnieniem jakiego kryterium było podyktowane stwierdzenie użyte przez Autorkę rozprawy (str. 133, podrozdział 7.4.1), że „Otrzymane wartości parametrów wskazują na bardzo dobre właściwości pamięci kształtu tego poliuretanu.”?
- 9) Część wykresów zaprezentowanych w oparciu o przeprowadzone wyniki badawcze w rozdziale 2 posiada opis w języku angielskim mimo, że cała rozprawa jest napisana w języku polskim.

#### **4. Ocena końcowa przedłożonej rozprawy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska charakteryzuje się ważnym aspektem naukowym i aplikacyjnym i wskazuje na uzasadnioną potrzebę badań w przedmiotowym zagadnieniu. Jest to potwierdzone przez Doktorantkę bardzo dogłębnym i bardzo bogatym studium literaturowym wskazującym zarazem na aktualność, jak też i użyteczność przeprowadzonych badań. Omawianą rozprawę cechuje także szereg walorów poznawczych, co stanowić może bardzo duży wkład do projektowania nowych rozwiązań konstrukcyjnych, powstałych na bazie przebadanych materiałów.

Na bardzo wysoką wartość naukową rozprawy składają się następujące elementy, które są zarazem elementami oryginalnymi tejże rozprawy doktorskiej:

- 1) wdrożenie autorskiego programu badań doświadczalnych ukierunkowanych na zbadanie sprzężeń termomechanicznych dla wybranych rodzajów polimeru z pamięcią kształtu w procesie różnych obciążeń mechanicznych i termicznych,

- 2) zbadanie efektu termosprężystego w procesie rozciągania przy różnych prędkościach odkształcenia oraz wyznaczenie na tej podstawie granicy odwracalnego odkształcenia dla polimerów z pamięcią kształtu,
- 3) określenie wpływu prędkości odkształcania i temperatury na przebieg charakterystyk mechanicznych, rozwój lokalizacji odkształcenia i procesów niszczenia poliuretanu z pamięcią kształtu,
- 4) przeprowadzone analizy w zakresie bilansu energetycznego w procesie rozciągania poliuretanu z pamięcią kształtu i oszacowanie na tej bazie pracy mechanicznej niezbędnej do odkształcenia, energii dyssypowanej w materiale oraz energii zmagazynowanej,
- 5) opracowanie nowego poliuretanu z pamięcią kształtu charakteryzującego się korzystnymi z punktu widzenia potencjalnych aplikacji właściwościami mechanicznymi oraz scharakteryzowanie jego właściwości strukturalnych i termomechanicznych.

Równocześnie Recenzent pragnie zauważyć, iż poddana recenzji rozprawa powstała w całości w oparciu o liczne i zaawansowane badania doświadczalne, których wyniki w wybranych przypadkach Autorka potwierdziła także na drodze analitycznej. Dodatkowym atutem tejże rozprawy jest też fakt zdobycia przez Doktorantkę szeregu nowych umiejętności w zakresie przeprowadzonego bardzo szerokiego zakresu badań doświadczalnych. Otrzymane i zaprezentowane wyniki, w opinii Recenzenta, stanowią cenny materiał badawczy w zakresie możliwości prowadzenia dalszych badań numerycznych ze szczególnym ukierunkowaniem na zaawansowane modelowanie konstytutywne. Stwarza to nowy i bardzo bogaty obszar eksploracji naukowej w zakresie rozwijania i stosowania sprzężonych analiz termomechanicznych w ujęciu komputerowym.

Należy podkreślić, że Doktorantka wykonała pracę doktorską na bardzo wysokim poziomie edytorskim.

## **5. Wniosek końcowy**

Recenzent stwierdza, że przedstawiona dysertacja doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z dnia 14 marca 2003 roku, z późn. zm.) i stawia wniosek o dopuszczenie do publicznej obrony rozprawy doktorskiej mgr inż. MARIE STASZCZAK.

Jednocześnie mając na względzie fakt, że rozprawa doktorska stanowiła dla Autorki źródło

5 publikacji naukowych na liście A MNiSW oraz charakteryzuje się aktualnością i bardzo dużym bogactwem przeprowadzonych zaawansowanych badań doświadczalnych oraz licznymi oryginalnymi wynikami, wnoszę do Rady Naukowej IPPT PAN wniosek o wyróżnienie niniejszej rozprawy.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Chodakowski', written in a cursive style.