

Warszawa 02.06.2019

Prof. dr hab. inż. Anna Boczkowska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej

Recenzja

**Rozprawy doktorskiej Pani inżynier-fizyk Marii Staszczak
pt. „Doświadczalna analiza termomechanicznych i funkcjonalnych właściwości
wybranych poliuretanów z pamięcią kształtu”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Elżbiety A. Pieczyskiej, prof. IPPT PAN

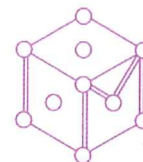
Recenzję wykonano na zlecenie Rady Naukowej IPPT PAN, pismo z dnia 1 kwietnia 2019r.

Ocena tematyki pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani Marii Staszczak dotyczy doświadczalnego badania termoplastycznych poliuretanów charakteryzujących się pamięcią kształtu, należących do grupy materiałów inteligentnych.

Polimery z pamięcią kształtu są stosunkowo nowym rodzajem materiałów inteligentnych. Odznaczają się one licznymi zaletami w porównaniu do stopów metali z pamięcią kształtu, takimi jak: mała gęstość, znaczne odwracalne odkształcenia (maksymalny współczynnik powrotu powyżej 400%), niskie koszty wytwarzania i łatwość przetwórstwa. Najbardziej popularnymi polimerami z pamięcią kształtu są poliuretany segmentowe, m.in. dlatego, że łatwo jest je wytworzyć. Ponadto charakteryzują się one dużą odpornością na działanie rozpuszczalników organicznych i roztworów wodnych, odpornością na promieniowanie UV, mogą być też biogodne. Poprzez zmianę budowy segmentów, ich długości i udziału można wpływać na właściwości otrzymywanych poliuretanów, w tym także na efekt pamięci kształtu. Zainteresowanie tymi materiałami zaczęło gwałtownie wzrastać pod koniec ubiegłego wieku, a prace badawcze nad ich rozwojem prowadzone są w wielu

1

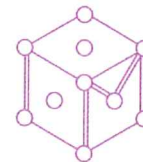


ośrodkach na świecie, w tym też od wielu lat w IPPT PAN przez Panią Profesor Elżbietę A. Pieczyšką. Pomimo, iż materiały te doczekały się już wielu komercyjnych zastosowań, głównie w medycynie (np. nici chirurgiczne, wenflony, stenty, zaczepty) lub przemyśle tekstylnym (np. oddychająca bielizna i odzież sportowa), to wciąż brakuje wiedzy na temat wpływu warunków obciążeń, w tym termomechanicznych, na efekt pamięci kształtu. Skomplikowana struktura oraz wysoka wrażliwość poliuretanów z pamięcią kształtu na czynniki zewnętrzne powodują, że ich charakterystyki są nadal mało poznane, co uzasadnia konieczność prowadzenia dalszych badań tych materiałów. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w różnych konfiguracjach termomechanicznego obciążania ma kluczowe znaczenie dla praktycznych zastosowań tych nowoczesnych materiałów.

A zatem należy stwierdzić, że zagadnienie badawcze podjęte w rozprawie doktorskiej przez Panią Marię Staszczak jest aktualne i mieści się w dyscyplinie Mechanika/Inżynieria mechaniczna. Za cel pracy Doktorantka postawiła sobie zbadanie wpływu prędkości odkształcania na właściwości termomechaniczne oraz analizę parametrów zachowania i odzyskania kształtu wybranych polimerów z pamięcią kształtu. Wybranymi do badań materiałami były trzy rodzaje poliuretanów: dwa komercyjne produkty japońskiej firmy *SMP Technologies Inc.* różniące się temperaturą przejścia oraz poliuretan wytworzony przez Doktorantkę w IK4-CIDETEC w Hiszpanii o temperaturze przejścia znacznie wyższej od dwóch pozostałych. Wybór tematyki rozprawy, jak i materiałów do badań należy uznać za trafny i uzasadniony w kontekście stanu aktualnej wiedzy na temat polimerów z pamięcią kształtu.

Ocena formalna pracy

Recenzowana rozprawa doktorska Pani Marii Staszczak liczy 157 stron, zawiera 103 rysunki i 34 tabele. W zdecydowanej większości rysunki zamieszczone w pracy są czytelne i ilustrują wyniki badań własnych przeprowadzonych przez Autorkę. W tekście znajdują się odniesienia do wszystkich tabel i rysunków. Nieliczne zastrzeżenia dotyczą opisu lub sposobu prezentacji następujących rysunków i tabel:



- rys. 1.6 i 1.7 – każdy z zamieszczonych obrazków powinien być oznaczony jako a), b) itd., co po pierwsze umożliwiłoby odniesienie się do konkretnych przykładów zastosowań w tekście, jak też ich opis pod rysunkiem.
- rys. 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 – pokazanie przebiegu krzywych DSC przy tak małym powiększeniu mija się z celem, bo i tak nie widać na nich charakterystycznych przemian.
- rys. 5.9 a – sfotografowanie rozciąganej próbki na tle o tym samej barwie powoduje, że próbka jest praktycznie niewidoczna. Można było pomyśleć o ustawieniu do zdjęć tła o większym kontraście w stosunku do badanej próbki.
- tabela 1.1 (str.3) - cena polimerów i stopów metali z pamięcią kształtu została podana w przeliczeniu na 1b, podczas gdy należałoby przeliczyć cenę na jednostkę masy zgodną z układem SI, czyli na kg. W tej też tabeli na odwrót oznaczono najbardziej znany stopu metalu z pamięcią kształtu, tj. TiNi zamiast NiTi.

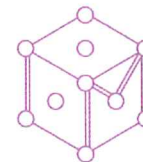
Edycja pracy jest staranna, napisana jest ona poprawnym językiem. Pewnym mankamentem pracy jest brak spisu zastosowanych skrótów i symboli, a także spisu tabel i rysunków.

Spis literatury liczy 167 pozycji zgodnych z tematyką rozprawy. Blisko połowa z nich to pozycje aktualne, opublikowane w ostatniej dekadzie. Doktorantka odniosła się także do swoich własnych publikacji związanych z tematyką rozprawy.

Układ rozprawy jest klasyczny z podziałem na część literaturową i eksperymentalną. Udział części eksperymentalnej jest znaczący i wynosi blisko 80% całej pracy.

Ocena merytoryczna pracy

Pani Maria Staszczak w rozdziale 1 rozprawy doktorskiej w sposób bardzo syntetyczny opisała stan zagadnienia, w którym wyjaśniła m.in. na czym polega zjawisko pamięci kształtu w polimerach, ze szczególnym uwzględnieniem poliuretanów, przytoczyła przykładowe ich zastosowania, a także dokonała przeglądu dotychczas opublikowanych w literaturze wyników badań, które opisała skrótowo na 5 stronach. Na podstawie przeglądu literatury Doktorantka stwierdziła, że brakuje kompleksowych badań poliuretanów z pamięcią kształtu w różnych warunkach obciążania, co stało się motywacją do podjęcia tej tematyki badawczej w ramach pracy doktorskiej. Doktorantka sformułowała dwie tezy:



1. Duża wrażliwość poliuretanu z pamięcią kształtu na prędkość odkształcania przejawia się w charakterystykach mechanicznych, termicznych oraz rozwoju lokalizacji odkształcenia.

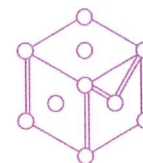
2. Parametry zachowania i odzyskiwania kształtu są dobrą miarą jakości poliuretanu z pamięcią kształtu.

Można mieć pewne wątpliwości czy teza nr 2 nie jest zbyt oczywista w świetle stanu zagadnienia, a zwłaszcza w odniesieniu do publikacji H. Tobushiego i S. Hayashiego.

Pozostałe rozdziały rozprawy, tj. 2 – 7, w zdecydowanej większości zawierają wyniki doświadczalnych prac własnych przeprowadzonych przez Doktorantkę. Zakres badań jest imponujący. Aby zrealizować cel pracy i udowodnić postawione tezy Doktorantka przeprowadziła badania termiczne, strukturalne oraz właściwości mechanicznych, termomechanicznych i pamięci kształtu trzech rodzajów poliuretanów z pamięcią kształtu. Dwa z nich były komercyjnym produktem japońskiej firmy *SMP Technologies Inc.*, o różnych temperaturach zeszklenia (dla PU-SMP MM2520 T_g wynosiła około 25°C , zaś dla PU-SMP MM4520 była o około 20°C wyższa). Trzeci rodzaj poliuretanu, o temperaturze przejścia około 100°C został zaprojektowany i wytworzony przez Doktorantkę, a w zasadzie należy stwierdzić, że wytworzona i przebadana była cała seria wytworzonych poliuretanów o 4 różnych stosunkach prepolimerów oznaczonych jako PU6000 i PU4000, o różnej funkcyjności.

W rozdziale 2 Pani Maria Staszczak przeprowadziła charakterystykę stanu początkowego badanych poliuretanów z pamięcią kształtu, wykonując pomiary gęstości, badania ultradźwiękowe, kalorymetryczne, termomechaniczne, rentgenowskie (WAXS) i mikroskopowe (SEM). W efekcie badań Doktorantka stwierdziła, że poliuretany wyprodukowane przez firmę japońską charakteryzują się wysoką wrażliwością na temperaturę i potwierdziła, że spełniają one wstępne warunki aby funkcjonować jako polimery z pamięcią kształtu.

Rozdział 3 rozprawy Pani M. Staszczak poświęciła badaniom wytworzonych przez siebie poliuretanów o temperaturze przejścia około 100°C , takim jak: termomechaniczne, kalorymetryczne, mechaniczne w próbie jednoosiowego rozciągania, a także wstępnie oszacowała właściwości pamięci kształtu z zastosowaniem pieca lub wrzącej wody. Doktorantka wytworzyła i zbadała PU o czterech różnych składach PU6000:PU4000, odpowiednio 100:0, 80:20, 60:40, 40:60. Na podstawie analizy wyników stwierdziła, że tylko

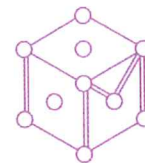


próbki o składzie 60:40 oraz 40:60 wykazują zjawisko pamięci kształtu, przy czym największym stopniem zachowania i odzyskiwania kształtu charakteryzował się PU 40:60.

W rozdziale 4 i 5 Doktorantka opisała metodykę pomiarową i wyniki zrealizowanego szerokiego programu rozciągania próbek poliuretanu z pamięcią kształtu w warunkach pokojowych, jak również w warunkach izotermicznych w komorze termicznej. Stosując szybką kamerę do badań w podczerwieni o wysokiej czułości, w przypadku odkształcania w warunkach pokojowych wyznaczyła w sposób bezstykowy zmiany temperatury próbki w procesie rozciągania, a następnie analizowała efekty sprzężeń termomechanicznych. Nie są to badania standardowe i wymagały od Pani Staszczak wariantowego i kreatywnego podejścia. Badania efektu termosprężystego, granicy odwracalnego odkształcenia, odkształceń cyklicznych oraz nukleacji i rozwoju lokalizacji odkształcenia Doktorantka przeprowadziła dla dwóch rodzajów komercyjnych PU-SMP japońskiej firmy *SMP Technologies Inc.* Zbadała również wpływ prędkości odkształcania i temperatury na przebieg charakterystyk mechanicznych. Ważnym zagadnieniem rozpatrywanym w tej części pracy było zbadanie efektu termosprężystego, jak również wyznaczenie na jego podstawie granicy odwracalnego odkształcenia badanych poliuretanów z pamięcią kształtu. Doktorantka stwierdziła zależność granicy odwracalnego odkształcenia od prędkości odkształcania. Ponadto zweryfikowała wartości efektu termosprężystego otrzymane z eksperymentu z wartościami obliczonymi na podstawie teorii, stwierdzając ich dużą zgodność.

Pani Maria Staszczak zbadała również charakterystyki mechaniczne i zmiany temperatury w kolejnych cyklach obciążania poliuretanów z pamięcią kształtu. W tym celu przeprowadziła 5 cykli obciążania i odciążania dla dwóch zakresów odkształcania. Badania potwierdziły dużą wrażliwość badanych poliuretanów na prędkość odkształcania i znaczący wpływ sprzężeń termomechanicznych na zachowanie mechaniczne tych materiałów.

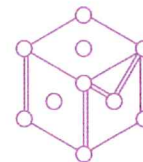
W rozdziale 6 pracy Doktorantka przedstawiła wyniki analizy energetycznej w procesie rozciągania na przykładzie PU-SMP MM2520. Celem było oszacowanie ilości pracy mechanicznej niezbędnej do odkształcenia, ilości energii rozproszonej oraz energii zmagazynowanej. Analiza energetyczna dostarczyła dodatkowych informacji o charakterze oraz mechanizmach procesu odkształcania i niszczenia materiału. Do wyznaczenia zmiany temperatury poliuretanu Pani Staszczak zastosowała metodykę badań w podczerwieni, z wykorzystaniem szybkiej kamery termowizyjnej o wysokiej czułości. Z przeprowadzonej



analizy energetycznej procesu odkształcania polimeru w temperaturze pokojowej wynika, że praca zużyta na odkształcenie nieodwracalne nie magazynuje się w PU-SMP MM2520, tylko rozprasza się zamieniając na ciepło. Uzyskane wyniki są z pewnością oryginalne i nowatorskie, brakuje jednak uzasadnienia dlaczego akurat ten materiał został wybrany jako przykładowy do analizy i czy uzyskane wyniki można uogólnić na pozostałe poliuretany z pamięcią kształtu.

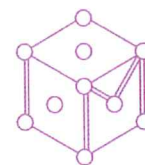
Najważniejsze wyniki, biorąc pod uwagę możliwości zastosowania poliuretanów z pamięcią kształtu, Pani M. Staszczak zamieściła w rozdziale 7. Doktorantka opracowała program badań dla wszystkich trzech rodzajów poliuretanów, przeprowadziła adaptację stanowiska pomiarowego w celu oszacowania parametrów odzyskiwania i zachowania kształtu. Badania te okazały się najtrudniejsze eksperymentalnie, wymagały wielu prób, dlatego też należy się duże uznanie dla Doktorantki za cierpliwość i skuteczność w dążeniu do celu. Porównując wyniki otrzymane dla trzech badanych materiałów, Doktorantka stwierdziła, że poliuretan PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ ma najlepsze właściwości pamięci kształtu, t.j. parametr zachowania kształtu jest na poziomie 98% i nie zależy od liczby cykli, natomiast parametr odzyskiwania kształtu wynosi ok. 90-91% w pierwszym cyklu i powyżej 99% w trzecim cyklu. Ponadto poprzez trenowanie można polepszyć właściwości pamięci kształtu tego polimeru. Natomiast najslabiej wypadł w tej próbie materiał PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$.

Należy podkreślić, że przyjęty przez Doktorantkę zakres badań był obszerny i pozwolił na realizację celu pracy. Dobór technik badawczych należy uznać za trafny. Pani Maria Staszczak wykazała się dobrą znajomością zastosowanych technik badawczych i umiejętnością interpretacji uzyskanych wyników. Przeprowadzone badania stanowią oryginalny wkład Doktorantki w rozwój wiedzy o polimerach z pamięcią kształtu, pozwoliły dokładniej poznać zachowania tego typu polimerów w różnych warunkach obciążeń mechanicznych i termicznych, co w przyszłości może przyczynić się do dalszego rozwoju tych materiałów oraz ich nowych aplikacji.



Pytania i uwagi do pracy

1. Poliuretan opracowany w trakcie pobytu Doktorantki w IK4-CIDETEC wytworzony był z dwóch prepolimerów o różnej funkcyjności, jak Doktorantka poprawnie napisała na str. 16, a nie z poliuretanów, jak to niepoprawnie podała na str. 18 i niejednokrotnie dalej w pracy. Pokazane na rys. 3.3 wzory chemiczne wyraźnie potwierdzają, że do wytworzenia polimerów z pamięcią kształtu zastosowano prepolimery zakończone grupami funkcyjnymi -NCO. Dopiero w wyniku reakcji z grupami funkcyjnymi 4,4'-etylenodianiliny (-NH₂) dochodzi do sieciowania bądź wydłużania makrocząsteczek.
2. Obliczając gęstość badanych poliuretanów metodą ważenia hydrostatycznego (str. 20) Doktorantka przyjęła gęstość wody równą 1 g/cm³, co jest pewnym uproszczeniem i mogło mieć wpływ na rozbieżność wyników uzyskanych w obu zastosowanych metodach pomiarowych. Doktorantka prawdopodobnie nie uwzględniła zależności gęstości wody od temperatury (na przykład gęstość wody w przypadku wzrostu temperatury tylko o dwa stopnie powyżej 20°C zmienia się o 0,00043 g/cm³).
3. Wyznaczone wartości temperatury zeszklenia na podstawie wykonanych pomiarów dla PU-SMP MM2520, niezależnie od zastosowanej metody wyznaczania (z ciepła właściwego, z krzywej DMA lub DSC) są wyraźnie niższe od podanych przez producenta, a zatem są niższe od temperatury pokojowej. Czy może mieć to wpływ na praktyczne zastosowanie tego poliuretanu?
4. Poliuretany o budowie segmentowej, a taką mają TPU badane w pracy przez Doktorantkę, charakteryzują się występowaniem dwóch temperatur zeszklenia pochodzących odpowiednio od segmentów giętkich i od segmentów sztywnych (temperatura wyższa). A zatem za dyskusyjną należy uznać interpretację krzywej DSC pokazanej na rys. 2.12 (str.36). Pierwszy pik endotermiczny obserwowany na krzywej w temperaturze 121°C związany jest raczej z dysocjacją wiązań wodorowych, a nie topnieniem fazy krystalicznej, zaś drugi w temperaturze 155°C pochodzi najprawdopodobniej od temperatury zeszklenia domen twardych, które tworzą segmenty sztywne, a nie jest wynikiem degradacji molekularnej. Aby jednak potwierdzić lub zaprzeczyć obecności fazy krystalicznej w próbce PU-SMP MM4520 można było przeprowadzić badania dyfraktometrii rentgenowskiej, tym bardziej, że badania takie Doktorantka wykonywała dla PU-SMP MM2520. Brak obecności struktur sferolitycznych,



charakterystycznych dla fazy krystalicznej stwierdzono również za pomocą SEM (rys. 2.19). Jest tu zatem pewna niekonsekwencja w interpretacji tego wyniku.

5. Czy obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego poddawano zewnętrzną powierzchnię próbek poliuretanu, czy powierzchnię przekroju lub przełomu próbek? Jak były wykonane próbki do obserwacji mikroskopowych? Zastanawia skąd widoczna jest budowa lamelarna, która z reguły wiąże się z fazą krystaliczną (makrocząsteczki zaginają się tworząc lamele). W przypadku, gdy dochodzi do orientacji łańcuchów mamy do czynienia ze strukturą pasmową. Zarówno struktury lamelarne, jak i pasmowe widoczne są przy znacznie większych powiększeniach, stąd też wątpliwości co do opisu zdjęć SEM pokazanych na rys. 2.18 i 2.19.

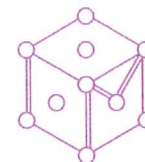
6. Czy w tabeli 3.1 (str. 47) zawartości trójfunkcyjnego i dwufunkcyjnego poliuretanu podane są w % masowych czy objętościowych?

7. Nawiązując do interpretacji zjawiska powrotu poliuretanu do kształtu początkowego powyżej jego temperatury zeszklenia, jaki podała Doktorantka na stronie 71, należy zauważyć, że głównym powodem tego zjawiska jest energia układu, która powyżej temperatury zeszklenia jest wyższa niż bariera energetyczna obrotu segmentów makrocząsteczek wokół wiązań, co pozwala na zmiany konformacji i przez to powrót makrocząsteczek do uprzywilejowanych stanów o najniższej energii. Stwierdzenie Doktorantki, że są one wynikiem „mikroprzemieszczenia miękkich łączników o charakterze ruchów Browna” jest mało precyzyjne.

8. Dlaczego analizę energetyczną polimeru z pamięcią kształtu Doktorantka przeprowadziła tylko dla polimeru PU-SMP MM2520. Jaka była przyczyna wyboru tego właśnie polimeru, a nie polimeru PU-SMP MM4520 lub polimeru wytworzonego przez Doktorantkę?

Ocena końcowa

Pani inżynier-fizyk Maria Staszczak wykazała się dużą wiedzą w dyscyplinie Naukowej Mechanika/Inżynieria mechaniczna i dojrzałością naukową, o czym świadczą nie tylko wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej, ale cały dorobek naukowy Doktorantki. Jest Ona współautorką 8 publikacji z tematyki doktoratu, w tym 5 z nich to publikacje z listy A wykazu czasopism MNiSW, o wysokim IF. Wyniki badań Doktorantka prezentowała na



licznych konferencjach międzynarodowych. Całokształt dorobku naukowego Doktorantki, na który oprócz publikacji i prezentacji konferencyjnych składa się udział w projektach, staże naukowe, uzyskane nagrody i wyróżnienia oceniam bardzo wysoko.

Doktorantka zrealizowała cel i potwierdziła tezy pracy. Uzyskane wyniki pozwoliły na wykazanie dużej wrażliwości poliuretanu z pamięcią kształtu na prędkość odkształcania i jej wpływ na charakterystyki mechaniczne, termiczne oraz rozwój lokalizacji odkształcenia. Wyznaczyła również i przeanalizowała parametry zachowania i odzyskiwania kształtu badanych poliuretanów w różnych konfiguracjach programu termomechanicznego obciążania, oceniając ich jakość jako polimerów z pamięcią kształtu.

Kompleksowa analiza zachowania i właściwości poliuretanów z pamięcią kształtu w różnych warunkach w perspektywie czasu powinna przyczynić się do dalszego rozwoju i nowych aplikacji materiałów wielofunkcyjnych, które znajdują zastosowanie w nowych produktach i rozwiązaniach technologicznych.

Uzyskane w pracy wyniki są bez wątpienia oryginalne, a praca ma wyraźny aspekt aplikacyjny. Rozprawa doktorska Pani Marii Staszczak przedstawia wartościowe wyniki eksperymentalne, a zamieszczone w recenzji uwagi nie umniejszają wartości przedstawionej do oceny pracy.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska wykonana przez Panią inżynier-fizyk Marię Staszczak spełnia w mojej opinii warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.