

Recenzja
pracy doktorskiej mgr inż. Pauliny URBAN pt.:

„Badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych”

**przygotowanej pod kierunkiem Pani Prof. dr. hab. inż. Danuty Kotnarowskiej
na Wydziale Mechanicznym Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznym**

1. Podstawy formalne

Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Rektora Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu Pana prof. dr hab. Sławomira Bukowskiego, z dnia 17 czerwca 2023 r. o sygnaturze PK-042/30/41-1/dr-r/2023.

2. Tematyka rozprawy

W motoryzacji ważną rolę odgrywają powłoki lakiernicze i wciąż najtrudniejszym zadaniem jest pozyskanie wszystkich pożądaných właściwości w jednym systemie powłokowym. Poszukiwane są powłoki uniwersalne, które spełniają różnorodne potrzeby rynku związane z rosnącą trwałością eksploatacyjną lakierniczych systemów powłokowych, wydajnością w ekstremalnych warunkach i zgodnych z preferencjami producentów pojazdów i warsztatów lakierniczych. Regulacje prawne dotyczące stosowania powłok przyjaznych dla środowiska, zmieniające się preferencje nabywców, rozwijająca się gospodarka, poprawa stylu życia i konkurencja działają stymulująco na producentów samochodowych powłok lakierniczych.

Dzięki intensywnym pracom badawczo-rozwojowym przemysł powłok samochodowych ewoluował od powłok rozpuszczalnikowych do powłok wodorozcieńczalnych i proszkowych. Powodem było zminimalizowanie zagrożenia stwarzanego przez powłoki rozpuszczalnikowe, które mają wysoką zawartość lotnych związków organicznych (LZO) i niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza (HAP). Ukierunkowanie prac legislacyjnych doprowadziło do opracowania wytycznych dotyczących dopuszczalnej zawartości LZO w powłokach, co zostało uregulowane przepisami na terenie Unii Europejskiej (dyrektywa 2004/42/WE). Ze względu na przyjazną dla środowiska etykietę o niskiej zawartości LZO lakiery wodorozcieńczalne i proszkowe coraz bardziej zyskują na popularności.

Otrzymałam, dn. 05/10/2023

L. dz.

Sekcja Rozwoju Kadry Naukowej

Powłoki lakiernicze, w szczególności do lakierowania nadwozi samochodowych ulegają znacznej zmianie w zależności od wymagań i regulacji prawnych związanych z ochroną środowiska. Obecnie od powłok lakierniczych wymaga się, aby spełniały funkcje ochronne, dekoracyjne oraz techniczne. Spełnienie wyżej wymienionych cech powinno zapewnić wysoką trwałość eksploatacyjną obiektów technicznych pokrytych powłokami lakierniczymi. W czasie eksploatacji powłoki lakiernicze wystawiane są na oddziaływanie różnego typu narażeń eksploatacyjnych. Przyczyniają się one do utraty właściwości ochronnych oraz dekoracyjnych powłok. Ponadto na powłoki oddziałują czynniki klimatyczne, tj. promieniowanie ultrafioletowe, ciepło, wilgoć, a także media agresywne i cząstki erozyjne.

Dlatego też, wybór tematyki pracy uważam za celowy i szczególnie cenny zarówno w aspekcie naukowym, technologicznym oraz aplikacyjnym. Recenzowana praca doktorska wpisuje się w aktualne trendy badań eksploatacyjnych lakierniczych systemów powłokowych na stalach konstrukcyjnych i wnosi wymierne korzyści poznawcze i użytkowe.

3. Charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Urban dotyczy zagadnień związanych z oceną trwałości trójwarstwowych powłok ochronnych akrylowo-epoksydowych narażonych na oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, w przyspieszonych badaniach starzeniowych.

Rozprawa została przygotowana zgodnie z klasycznym układem, zawiera przegląd literatury, metodykę badań, opis eksperymentów, wyniki badań i dyskusję wyników. Praca doktorska liczy 142 strony, w tym 104 strony tekstu, Autorka odwołuje się do 127 pozycji literaturowych obejmujących zarówno publikacje naukowe (108 pozycji), normy (16 pozycji) i strony internetowe (3 pozycje). Rozprawa doktorska zawiera również spis tabel i rysunków, wykaz ważniejszych oznaczeń, załączniki zawierające karty charakterystyk materiałów użytych w trakcie eksperymentów oraz streszczenie w języku polskim i języku angielskim.

We wprowadzeniu Autorka w sposób syntetyczny charakteryzuje właściwości powłok polimerowych stosowanych na nadwozia samochodowe celem zabezpieczenia ich przed niszczącym działaniem czynników eksploatacyjnych. Autorka szczegółowo opisała rolę poszczególnych warstw tworzących systemy powłokowe stosowane w lakiernictwie samochodowym oraz omówiła najważniejsze czynniki destrukcyjne mające dominujący wpływ na zmianę jakości powłok ochronno-dekoracyjnych. Autorka wskazuje na rosnące zainteresowanie i znaczenie systemu powłok akrylowych w technice i wyjaśnia negatywny wpływ promieniowania ultrafioletowego na powłoki polimerowe stosowane na nadwozia samochodowe, co uzasadnia wybór tematyki pracy.

W rozdziale 1 Autorka przedstawiła cel i program pracy. Zasadniczym celem pracy była ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych. Doktorantka sformułowała 8 celów szczegółowych odzwierciedlających sposób postępowania ukierunkowany na osiągnięcie głównego celu rozprawy. Plan pracy został przedstawiony w postaci schematu blokowego (rys. 1.1).

W rozdziale 2 na podstawie przeglądu literatury Doktorantka omówiła czynniki klimatyczne i środowiskowe mające istotny wpływ na destrukcję i zużycie mechaniczne dekoracyjno-ochronnych powłok polimerowych stosowanych do zabezpieczenia powierzchni nadwozi samochodowych. Przeprowadziła analizę wpływu komponentów powłok lakierniczych na zwiększenie ich trwałości eksploatacyjnej oraz dokonała oceny dominujących czynników klimatycznych powodujących destrukcję powierzchni powłok polimerowych nadwozi samochodowych. Najbardziej destrukcyjnie działa promieniowanie ultrafioletowe UV-A, które przyczynia się do fotoutleniania powierzchniowych warstw powłoki polimerowej i rozwoju w strukturze powłoki porów i pęknięć, w tym pęknięć srebrzystych. Negatywnym skutkiem oddziaływania promieniowania słonecznego jest obniżenie odporności powłoki polimerowej na działanie płynów eksploatacyjnych i agresywnych mediów, w tym kwaśnych deszczy, solanki. Na podstawie przeglądu literatury Doktorantka wykazała potrzebę oceny powłok akrylowo-epoksydowych, poddanych przyspieszonemu starzeniu promieniami ultrafioletowymi celem wyznaczenia kinetyki zmian jakości badanych powłok. Zaproponowała zastosowanie niekonwencjonalnych metod instrumentalnych do oceny zachodzących zmian w strukturze chemicznej badanych powłok polimerowych.

Rozdział 3 obejmuje opis przedmiotu i metodykę badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych z uwzględnieniem stosowanych metod badawczych. Doktorantka zaprezentowała procedurę przygotowania próbek do badań, w tym wybór materiałów, sposób przygotowania podłoża i nanoszenia powłok trzywarstwowych. Powłokę nawierzchniową stanowiła warstwa lakieru akrylowego. Warstwę pośrednią wykonano z farby akrylowej o barwie czerwonej, uzyskanej w wyniku jej pigmentacji czerwienią żelazową. Ponadto do składu warstwy pośredniej dodano nanocząstki ditlenku tytanu celem zapewnienia szczelności oraz nadania powłoce pośredniej odpowiednich właściwości mechanicznych. Powłoka podkładowa została wytworzona z farby epoksydowej, o składzie modyfikowanym ziarnami cynku.

W dalszej części Autorka omówiła normatywne metody badawcze zastosowane do oceny właściwości fizykochemicznych i niekonwencjonalne metody instrumentalne do oceny struktury i topografii powierzchni, odporności cieplnej, stanu energetycznego powłok. W rozdziale tym Autorka opisała metodę przyspieszonego starzenia systemów powłok akrylowo-epoksydowych promieniami ultrafioletowymi.

W rozdziale 4 pt. *„Ocena destrukcji powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym”* Doktorantka przeprowadziła na podstawie badań spektroskopowych analizę zmian: w strukturze chemicznej powłok, w strukturze geometrycznej i topografii powierzchni oraz morfologii powierzchni jak również zmian stanu energetycznego powierzchni zachodzących w czasie starzenia promieniami ultrafioletowymi. Przeprowadzona analiza rezultatów, uzyskanych w wyniku zastosowania zróżnicowanych metod badawczych do oceny powłok akrylo-epoksydowych, stanowi oryginalne podejście z punktu widzenia ich właściwości użytkowych.

W rozdziale 5 Autorka prezentuje ocenę właściwości fizykochemicznych powłok akrylo-epoksydowych przed i po czasie starzenia promieniowaniem UV. Na podstawie pomiarów: grubości, parametrów chropowatości, połysku oraz twardości oceniła właściwości eksploatacyjne powłok akrylo-epoksydowych. Autorka przeprowadziła statystyczną analizę wyników, którą przedstawiła w postaci modeli matematycznych (funkcja regresji) i współczynników determinacji.

Rozdział 6 pt. *„Ocena wpływu starzenia promieniowaniem UV na odporność powłok akrylo-epoksydowych na obciążenia mechaniczne”* zawiera omówienie wyników dotyczących zmian odporności powłok na zarysowania, zginanie i uderzenie zachodzących pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Doktorantka przeprowadziła analizę porównawczą wyników testów na zarysowania systemu powłok akrylo-epoksydowych, które były starzone promieniowaniem ultrafioletowym. Metoda siatki nacięć posłużyła do oceny zmiany adhezji systemu powłok akrylo-epoksydowych w porównaniu do powłoki niestarzonej. W mojej opinii analiza wyników uzyskanych na podstawie siatki nacięć (wg normy PN-EN ISO 2409:2021-03) byłaby pełniejsza, gdyby Autorka podała skalę oceny. W tabeli 6.2 podano jedynie wynik dotyczący ocenianego parametru *P siatki nacięć*, który kształtował się na poziomie od 0 do 2 w zależności od czasu starzenia powłoki.

W rozdziale 7 zatytułowanym *„Ocena odporności cieplnej powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym”* Autorka na podstawie techniki DSC oceniła odporność na proces utleniania powłok akrylo-epoksydowych przed i po starzeniu promieniowaniem UV.

Ostatni rozdział 8 zawiera podsumowanie i wnioski. Autorka przedstawiła obszerne podsumowanie realizowanych eksperymentów w kontekście celu głównego i celów cząstkowych pracy. Realizacja pracy umożliwiła osiągnięcie celu głównego, którym było dokonanie oceny oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylo-epoksydowych, co wymagało realizacji celów szczegółowych. Przeprowadzona szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów umożliwiła Doktorantce sformułowanie wniosków poznawczych (8) oraz wniosków użytkowych (4).

4. Merytoryczna ocena pracy

Rozprawę doktorską Pani mgr inż. Pauliny Urban oceniam pozytywnie i stwierdzam, że przedstawione zagadnienia są ważne, a uzyskane rezultaty mogą stanowić wartość dodaną prac badawczych dotyczących kształtowania powłok ochronnych o wymaganej trwałości. Autorka na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziła, że zmiany w strukturze chemicznej i fizycznej badanych powłok spowodowane oddziaływaniem promieniowania ultrafioletowego przyczyniły się do obniżenia jakości powłok, w tym połysku i odporności na zginanie, jak i odporności na uderzenie. Zagadnienia poruszane w pracy, są poparte szerokim eksperymentem, a skutki oddziaływania promieniowania UV na powłokę bogato zilustrowana. Przeprowadzone badania wymagały dużego nakładu pracy doświadczalnej, która została wykonana solidnie. Podczas wykonywania prac eksperymentalnych Autorka zapoznała się z różnorodną metodyką badawczą, co może procentować w dalszej zawodowej pracy naukowej. Uzyskane rezultaty z powodzeniem mogą zostać opublikowane w czasopismach naukowych. Należy podkreślić fakt, że praca poza walorami poznawczymi wykazuje aspekty aplikacyjne.

Przedstawione obszerne podsumowanie stanowi zwięzłe omówienie poszczególnych rozdziałów i uzyskanych rezultatów, a niektóre fragmenty mogły zostać zamieszczone w poszczególnych rozdziałach pracy. W mojej opinii w podsumowaniu powinno się znaleźć kilka ogólnych stwierdzeń prowadzących do sformułowania podanych przez Autorkę wniosków naukowych i użytecznych.

Niemniej jednak w pracy Autorka nie podała kierunku dalszych badań w podjętej tematyce, co z punktu widzenia postępu w technologiach lakierniczych, a w szczególności stosowania ochronnych powłok ceramicznych czy grafenowych byłoby uzasadnione.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam: uzasadnienie podjęcia tematyki pracy na podstawie przeprowadzonej analizy stanu wiedzy i wymagań przemysłu motoryzacyjnego; opracowanie planu eksperymentu z uwzględnieniem wysokospecjalistycznej aparatury badawczej i ustalenie metodyki badań i oceny zmian jakości powłok polimerowych narażonych na działanie promieniowania ultrafioletowego; wnikliwą analizę uzyskanych rezultatów.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego o charakterze aplikacyjnym, a Autorka wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną i umiejętnościami prowadzenia prac naukowych. Przedstawione wyniki poszerzają wiedzę w zakresie wytwarzania i oceny jakości na podstawie szerokiego zakresu badań systemów powłok polimerowych, co stanowi oryginalny wkład w rozwój dyscypliny *inżynieria materiałowa*.

5. Uwagi i błędy edytorskie

Podczas przygotowania pracy doktorskiej Autorka nie uniknęła popełnienia błędów redakcyjnych, a mianowicie:

1. W pracy Autorka używa zamiennie określenia powłoki akrylowe i powłoki akrylowo-epoksydowe pomimo, że na początku pracy poczyniła zapis (rozdz. 3. str. 25): „*Badano systemy powłok akrylowo-epoksydowych, (w tekście pracy skrótowo nazywane powłokami akrylowo-epoksydowymi)*”

Przykłady:

- *Metoda badań odporności cieplnej powłok akrylowych* (str. 32, str. 33 tab. 3.4);
 - *Wpływ starzenia promieniowaniem UV na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok akrylowych* (rozdz. 4.1, str. 38)
 - *Wpływ starzenia promieniowaniem UV na topografię powłok akrylowych* (rozdz. 4.2 str. 41)
 - *Wpływ oddziaływania promieniowaniem ultrafioletowego na stan energetyczny powierzchni powłok akrylowych* (rozdz. 4.4, str. 55)
2. W pracy Autorka powołuje się na rys. i tabele, które mają inną numerację (rozdz. 4.1, str. 40 – jest tab. 4.2 powinno być tab. 4.1; rozdz. 6.1, str. 82 – jest rozdz. 6.2.1 powinno być rozdz. 6.1.1; jest rozdz. 6.2.2 powinno być rozdz. 6.1.2; jest rozdz. 6.2.3 powinno być rozdz. 6.1.3)
 3. W tabeli 4.4 brakuje przy zamieszczonych rysunkach (rys. 4; rys. 6; rys. 12, rys. 13; rys. 16; rys. 17; rys. 20 i rys. 22) okresu starzenia, co utrudnia analizę zamieszczonych zdjęć powierzchni po działaniu promieniowania UV.

Jednak powyższe niedociągnięcia redakcyjne nie obniżają mojej pozytywnej oceny w zakresie uzasadnienia wyboru tematyki, przeprowadzonych badań i wnioskowania w kontekście głównego celu badań.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska spełnia wszelkie wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Ustawa z dnia 14 marca 2023r., Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311 z późniejszymi zmianami) oraz Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742) i tym samym jako recenzent tej rozprawy wnioskuję o przyjęcie tej pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Urban do dalszego procedowania o nadanie stopnia naukowego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie: inżynieria mechaniczna.