

Dr hab. inż. Norbert Radek, prof. PŚk
Politechnika Świętokrzyska
Centrum Laserowych Technologii Metali
Katedra Eksploatacji, Technologii
Laserowych i Nanotechnologii
Al. 1000-lecia P. P. 7
25-314 Kielce

Kielce, 28.09.2023 r.

RECENZJA rozprawy doktorskiej

***mgr inż. Pauliny Urban pt. „Badania i ocena oddziaływania promieniowania
ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych”***

Promotor pracy: **prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska**

1. Podstawa formalna

Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Rektora Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu prof. dr hab. Sławomira Bukowskiego, z dnia 17.06.2023 r. o sygnaturze PK-042/32/41-3/dr-r/2023.

2. Tematyka rozprawy

Od ponad 30 000 lat ludzkość używa farby jako materiału do wytwarzania powłoki dekoracyjnej lub ochronnej. W najdawniejszych czasach mieszkańcy jaskiń i myśliwi używali prymitywnych farb do przedstawiania graficznych przedstawień swojego codziennego życia - niektóre z nich nadal można podziwiać do dziś.

Od setek lat światowy przemysł farb i powłok odgrywa kluczową rolę we wprowadzaniu nowych innowacji produktowych, które służą upiększaniu, ochronie i przedłużaniu żywotności otaczającego nas świata - od infrastruktury i środowiska zabudowanego po towary konsumpcyjne codziennego użytku. Powłoki nie tylko zwiększają estetykę wykończenia, ale od dawna służą jako bardzo trwała bariera ochronna przed degradacją spowodowaną korozją, ścieraniem, ekstremalnymi temperaturami, mediami agresywnymi i innymi trudnymi warunkami. Ponadto wiele powłok wspiera zrównoważony rozwój, maksymalizując efektywność energetyczną, ograniczając ilość odpadów składowanych na wysypiskach i ograniczając emisję CO₂.

Malarskie systemy powłokowe stanowią około 50 % wszystkich systemów powłokowych. Szacuje się, że ok. 95 % konstrukcji stalowych jest zabezpieczanych przed korozją za pomocą

powłok ochronnych, w tym aż 90 % za pomocą powłok malarskich. Trwałość eksploatacyjna lakierniczych systemów powłokowych wynosi od kilku miesięcy do kilku lat.

Powłoki lakiernicze na bazie polimerów charakteryzują się wysoką przyczepnością do materiału podłoża oraz zapewniają ochronę powierzchni przed czynnikami chemicznymi i/lub mechanicznymi. Powłoki tego typu są szeroko stosowane w wielu dziedzinach życia i gałęziach przemysłu np. medycyna, meblarstwo, opakowania, budownictwo oraz przemysł lotniczy, maszynowy, a przede wszystkim motoryzacyjny.

Szerokie zastosowanie powłok polimerowych jest związane z tym, że technika nanoszenia powłok nie jest zależna od kształtu podłoża, rozmiarów, materiału podłoża, a prace malarskie często prowadzone są w miejscu eksploataowania elementów pokrywanych.

Tematyka pracy doktorskiej mgr inż. Pauliny Urban dotyczy badań systemów powłokowych akrylowo-epoksydowych, które są stosowane w zakładach naprawczych podczas renowacji uszkodzonych powłok nadwozi samochodowych. W/w systemy malarskie były nanoszone metodą natrysku pneumatycznego. Autorka zaproponowała wytwarzanie lakierniczych systemów powłokowych tzw. powłok trzywarstwowych (epoksydowa powłoka podkładowa, akrylowa powłoka pośrednia, akrylowa powłoka nawierzchniowa) na stali konstrukcyjnej S235 JRG2. Dlatego też, wybór tematyki pracy uważam za celowy i szczególnie cenny zarówno w aspekcie naukowym, technologicznym, a przede wszystkim aplikacyjnym. Recenzowana praca doktorska wpisuje się w aktualne trendy badań eksploatacyjnych powłok lakierniczych na stalach konstrukcyjnych i wnosi wymierne korzyści poznawcze i użytkowe.

3. Charakterystyka i ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa mgr inż. Pauliny Urban zawiera 142 strony (łącznie ze streszczeniami w j. polskim i j. angielskim oraz załącznikami), 68 rysunków oraz 26 tabel. Bibliografia zawiera 127 pozycji, w tym 2 publikacje z udziałem Autorki, które zostały poprawnie dobrane do proponowanej tematyki rozprawy. Około 47 % cytowanych pozycji literaturowych jest opublikowane po 2010 roku, co stanowi bardzo dobry wskaźnik udziału publikacji „nowych” do ogólnej liczby pozycji przedstawionej w bibliografii. Znaczna część cytowanej literatury pochodzi z renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym np. Progress in Organic Coatings, Ochrona przed Korozją, Coatings, Wear, Przemysł Chemiczny, Journal of Coatings Technology, Composites, Materials Science, Materials Chemistry and Physics, International Journal of Adhesion & Adhesives. Cytowana specjalistyczna literatura z

zakresu inżynierii mechanicznej, inżynierii powierzchni, inżynierii materiałowej, inżynierii chemicznej gwarantuje, że w pracy opisano aktualny stan wiedzy z kraju i zagranicy.

Przedstawiona rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów zasadniczych (poprzedzonych wprowadzeniem), wykazu literatury, spisu tabel, spisu rysunków, wykazu ważniejszych oznaczeń, następnie załączników oraz zawartego na końcu streszczenia w języku polskim i angielskim. Praca napisana jest w układzie klasycznym, z podziałem na część analizy literaturowej zagadnienia oraz część badań eksperymentalnych. Część związana z analizą literaturową stanowi około 15 % tekstu, pozostała część tekstu to przedstawione wyniki badań własnych Doktorantki.

Tytuł rozprawy „Badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych” został sformułowany poprawnie i koresponduje z treścią przedstawioną w pracy.

We *Wprowadzeniu* Autorka w sposób syntetyczny opisuje jakie funkcje powinny spełniać systemy powłokowe w lakiernictwie samochodowym. Ponadto Doktorantka bardzo szczegółowo charakteryzuje jeden z czynników klimatycznych tj. słoneczne promieniowanie ultrafioletowe (UV), które wpływa destrukcyjnie na właściwości dekoracyjno-ochronne powłoki polimerowej podczas eksploatacji nadwozia samochodowego.

W rozdziale 1 pt. *Cel pracy i program pracy* mgr inż. Paulina Urban przedstawia cel główny pracy w brzmieniu:

Głównym celem niniejszej dysertacji było, zgodnie z jej tytułem, badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych.

W celu osiągnięcia głównego celu pracy Doktorantka zrealizowała 8 celów cząstkowych, które opisuje w sposób syntetyczny. Ponadto Autorka, aby zrealizować cel główny pracy zaplanowała plan badań, który przedstawiła w postaci schematu blokowego programu dysertacji.

W rozdziale 2 pt. *Destrukcja i zużycie mechaniczne powłok polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych* Autorka dokonuje ogólnej charakterystyki powłok polimerowych, które stanowią barierę ochronną powierzchni nadwozi samochodowych przed niszczącym oddziaływaniem środowiska eksploatacji. Doktorantka bardzo starannie opisuje czynniki klimatyczne (promieniowanie UV, wilgoć) i środowiskowe (solanka, kwaśne deszcze, samochodowe płyny eksploatacyjne), które przyczyniają się do destrukcji powłok lakierniczych stosowanych w motoryzacji. Doktorantka podkreśla, że na trwałość

eksploatacyjną powłoki ochronnej, która stanowi system (Środowisko Eksploatacji - Powłoka - Podłoże) w głównej mierze wpływają: modyfikacja powłok napelniającami, wykorzystanie produktów nanotechnologii w produkcji farb i lakierów, a także rodzaj i intensywność oddziaływania czynników eksploatacyjnych. Ponadto w tym rozdziale Doktorantka bardzo szczegółowo analizuje destrukcję powierzchni dekoracyjno-ochronnych powłok polimerowych nadwozi samochodowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (głównie powstających pęknięć srebrzystych). W sposób syntetyczny opisuje trzy rodzaje pęknięć srebrzystych lakierniczych systemów powłokowych tj. powierzchniowe, wewnętrzne i u wierzchołka pęknięcia głównego.

W rozdziale 3 pt. *Materiały i metodyka badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych oraz aparatura badawcza* Autorka prezentuje materiał wybrany do wykonania próbek, sposób przygotowania materiału podłoża, wybór materiałów powłokowych oraz metodę wraz z parametrami procesu technologicznego nanoszenia polimerowych powłok trzywarstwowych.

Doktorantka w tej części rozprawy doktorskiej podaje informacje na temat technik badawczych i metod zastosowanych do analizy morfologii powierzchniowej i wybranych właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych. Właściwości wytworzonych lakierniczych systemów powłokowych poddaje szczegółowej analizie, z użyciem: skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS), badaniom: spektroskopii w podczerwieni (FTIR), starzeniowym w komorze UV i odporności cieplnej oraz pomiarom grubości, twardości, połysku, struktury geometrycznej powierzchni (SGP), chropowatości, kąta zwilżania. Ponadto Autorka wykonała badania mechaniczne powłok malarskich tj. badania odporności na zarysowanie, uderzenie oraz zginanie.

W rozdziale 4 pt. *Ocena destrukcji powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym* mgr inż Paulina Urban prezentuje wyniki badań doświadczalnych wraz z analizą uzyskanych rezultatów. Wyniki badań eksperymentalnych Autorka przedstawia w czterech podrozdziałach. Pierwszy podrozdział dotyczy badań powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV. Okres badań starzeniowych wynosił kolejno 672 h, 1008 h, 1344 h i 1680 h. Starzenie powłok spowodowało zmiany w strukturze chemicznej tworzywa akrylowego, co widoczne jest na widmach FTIR. Natomiast w drugim podrozdziale skupiono się na pomiarach SGP i chropowatości systemów malarskich starzonych promieniowaniem ultrafioletowym. Doktorantka przedstawia wyniki tylko w formie jakościowej (obrazy izometryczne powierzchni S-L (3D) i profile chropowatości (2D) systemów powłokowych)

nie podając przy tym wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni i chropowatości badanych powłok. Dodatkowo Autorka powinna uwzględnić parametry amplitudowe: współczynnik skośności - asymetrii Sku oraz współczynnik skupienia - kurtoza Ssk , które dostarczają informacji na temat ukształtowania powierzchni badanych powłok. Parametry te są wrażliwe na występowanie na powierzchni miejscowych wzniesień czy wgłębień, również defektów (np. rys, rozwarstwień). W trzecim podrozdziale analizowano morfologię powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym (w komorze UV). Ocenę destrukcji powierzchni powłok polimerowych Doktorantka dokonuje za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Czwarty podrozdział dotyczy określenia wartości kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej (SEP) powierzchni systemów powłokowych akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV, stosując ciecze pomiarowe w postaci wody destylowanej i diiodometanu. Autorka dokonuje wnikliwej analizy uzyskanych wyników, z których wynika, że wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok malarskich promieniowaniem UV następuje zmniejszanie wartości kąta zwilżania oraz wzrost wartości SEP. Należy podkreślić, że Doktorantka właściwie wykorzystuje zastosowane techniki badawcze, które posłużyły do oceny zniszczenia wytworzonych warstw powierzchniowych.

W rozdziale 5 pt. *Ocena właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV na podstawie badań normowych* Doktorantka przedstawia wyniki badań eksperymentalnych, które zostały zaprezentowane w czterech podrozdziałach. Ocenę właściwości eksploatacyjnych powłok polimerowych starzonych promieniowaniem UV wykonano na podstawie pomiarów: ubytku grubości, parametrów chropowatości Ra , Rz , $Rmax$, połysku oraz twardości (wg. Buchholza). Ponadto na uwagę zasługuje przeprowadzona przez Autorkę „skromna” statystyczna analiza wyników prezentowana w postaci modeli matematycznych (funkcji regresji) i współczynników determinacji. W mojej opinii rozdział 5 zawiera zbyt wiele wykresów, wystarczyło przedstawić następujące wykresy (Rys. 5.1, Rys. 5.6, Rys. 5.11, Rys. 5.16, Rys. 5.21, Rys. 5.26, Rys. 5.31, Rys. 5.36).

W rozdziale 6 pt. *Ocena wpływu starzenia promieniowaniem UV na odporność systemu powłok akrylowo-epoksydowych na obciążenia mechaniczne* mgr inż Paulina Urban prezentuje wyniki wybranych badań mechanicznych systemów powłokowych akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym. Doktorantka przeprowadza badania przyczepności powłok polimerowych dwoma metodami: siatki nacięć oraz

zarysowania. W przypadku badań metodą siatki nacięć Autorka ocenia adhezję (zgodnie z normą PN-EN ISO 2409: 2013-06) powłok malarskich do stalowego podłoża według parametrów siatki nacięć w skali od 0 do 5. Natomiast w przypadku badań odporności powłok polimerowych na zarysowanie Doktorantka określa przebicie powłoki przez rylec w zależności od obciążenia. Autorka również prezentuje wyniki pomiarów twardości ołówkowej powłok lakierniczych. Ponadto rozdział 6 wzbogacony jest bardzo interesującymi wynikami badań doświadczalnych odporności na zginanie i uderzenie powłok akrylowych.

W rozdziale 7 pt. *Ocena odporności cieplnej powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym* Doktorantka przedstawia wyniki badań odporności cieplnej powłok polimerowych za pomocą wyznaczonych krzywych DSC. Autorka na podstawie wyznaczonych charakterystyk DSC ocenia temperaturę, przy której zachodzą pierwsze zmiany energetyczne w próbkach tj. początek utleniania powłoki akrylowej.

Rozdział 8 pt. *Podsumowanie i wnioski* jest syntetycznym streszczeniem rozdziałów 3÷7, w których Doktorantka prezentuje efekty badań eksperymentalnych wraz z ich rzetelną analizą. Należy podkreślić, że zrealizowane przez Autorkę badania stanowią cenne uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy i są ważnym osiągnięciem naukowym zawartym w niniejszej rozprawie. Ponadto wnioski zostały podzielone na 2 grupy (wnioski poznawcze oraz wnioski użytkarckie), które podsumowują uzyskane wyniki badań. Natomiast Doktorantka nie zaproponowała kierunków dalszych badań.

Bibliografia została bardzo starannie dobrana na podstawie aktualnego stanu wiedzy publikacji krajowych oraz w głównej mierze zagranicznych i odpowiada zagadnieniom poruszonym w poszczególnych rozdziałach rozprawy doktorskiej. Spis literatury zawiera 108 artykułów, odwołania do 16 norm, powołanie się na 3 źródła internetowe.

Za oryginalny wkład Autorki w rozwój dyscypliny *inżynieria mechaniczna* zaliczam:

- wybór materiałów powłokowych,
- opracowanie technologii wytwarzania systemów powłokowych akrylowo-epoksydowych,
- zastosowanie autorskiej metody wielokryterialnych badań właściwości eksploatacyjnych powłok polimerowych,
- wnikliwą analizę uzyskanych wyników badań,
- możliwość zastosowania wytworzonych powłok lakierniczych w przemyśle motoryzacyjnym.

Do pewnych mankamentów występujących w pracy zaliczam:

- brak wyeksponowania wniosków z analizy literatury,
- brak analiz mikrostruktur otrzymanych powłok akrylowo-epoksydowych w przekroju poprzecznym próbki,
- brak badań odporności korozyjnej naniesionych powłok malarskich,
- brak badań tribologicznych np. odporności na zużycie ściernie powłok polimerowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Urban ma charakter doświadczalno-aplikacyjny. Uzyskane wyniki badań mogą zostać wdrożone do przemysłu motoryzacyjnego. Opracowanie redakcyjne rozprawy jest na bardzo dobrym poziomie edycyjnym.

Rozprawę doktorską mgr inż. Pauliny Urban oceniam dobrze i stwierdzam, że przedstawione wyniki badań poszerzają wiedzę w zakresie wytwarzania lakierniczych systemów powłokowych w aspekcie zastosowania w renowacyjnym malowaniu nadwozi samochodowych. Ponadto chciałbym podkreślić, że niniejsza rozprawa doktorska stanowi oryginalny wkład w dyscyplinie *inżynieria mechaniczna*, a szczególnie w rozwój wiedzy w zakresie inżynierii powierzchni, inżynierii materiałowej oraz inżynierii chemicznej.

4. Uwagi krytyczne i błędy edytorskie

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Urban zawiera pewne nieścisłości oraz błędy redakcyjne. Poniżej szczegółowa lista uwag.

1. str. 20 - Autorka użyła sformułowania: ... ale o znacznych rozmiarach ... Proszę doprecyzować, co Doktorantka rozumie pod tym pojęciem.
2. str. 21 - Autorka użyła zwrotu: ... prowadzące w efekcie końcowym do jej zdercia ... Powinno być: ... prowadzące w efekcie końcowym do jej ubytku masowego ...
3. str. 26 - Autorka użyła zwrotu: ... Próbkę systemów powłokowych ... Powinno być: ... Próbkę z naniesionymi systemami powłokowymi ...
4. str. 36 - Autorka podaje wzory do wyznaczania kąta zwilżania bez odnośników literaturowych.
5. str. 41 - Autorka nie podaje, ile wynosiła liczba prób pomiarowych mierzonych parametrów struktury geometrycznej powierzchni i chropowatości.
6. str. 55 - brak odwołania do Rys. 4.2 w tekście.
7. Rys. 4.2 - brak markerów podziałki.
8. str. 83 - brak markerów podziałki na rysunkach w Tabeli 6.2.

9. str. 86 - brak markerów podziałki na rysunkach w Tabeli 6.3.
10. str. 93 - brak markerów podziałki na rysunkach w Tabeli 6.6.
11. Tabele 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 - brak odwołania w tekście.

Uwagi krytyczne zawarte w tym punkcie recenzji nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Mają one charakter dyskusyjny i porządkowy, co powinno pomóc Autorce podczas przygotowywania artykułów do czasopism naukowych.

W ramach dyskusji proszę, aby Doktorantka ustosunkowała się do poniższych pytań:

1. Proszę podać kryterium wyboru materiału podłoża (stali konstrukcyjnej S235 JRG2)?
2. Na jakiej podstawie Autorka określiła parametry procesu nanoszenia systemów powłokowych akrylowo-epoksydowych? Czy przeprowadzono optymalizację procesu?

5. Wniosek końcowy

Reasumując można stwierdzić, że Doktorantka w pełni opanowała techniki pomiarowe, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała oryginalne wyniki zarówno o znaczeniu poznawczym, jak i przede wszystkim aplikacyjnym. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Z lektury dysertacji wynika, że Autorka posiada szeroką wiedzę w dyscyplinie naukowej inżynieria mechaniczna oraz potwierdza nabycie umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi krytyczne mają w większości charakter dyskusyjny oraz odnoszą się do uchybień natury wydawniczej. Należy podkreślić, że nie rzutują one jednak istotnie na wysoki poziom naukowy rozprawy.

Dlatego stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Pauliny Urban pt. „Badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

