POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych
Prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński
ul. Piotrowo 3, 60-965 POZNAN
tel.+48.61.6475818
tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

Recenzja

pracy doktorskiej pani mgr inż. Pauliny Latko-Durałek pt. **„Manufacturing Structure and Properties of Copolyamide Based Nanocomposites with Carbon Nanotubes”** przygotowanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem pani profesor dr hab. inż. Anny Boczkowskiej.

Recenzję przygotowano na podstawie uchwały Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, pismo Dziekana Wydziału pana profesora dr. hab. inż. Jarosława Mizera z 26 października 2017 roku.

Przedstawiona do recenzji rozprawa napisana w języku angielskim z szerokim streszczeniem w języku polskim, zawiera 160 stron, w jej skład wchodzi 17 rozdziałów. Autorka cytuje 291 pozycji literaturowych, takich jak artykuły z czasopism naukowych oraz książki, przy czym większość z cytowanych pozycji to najnowsze publikacje, a w kilku przypadkach bieżące informacje internetowe. Badania w ramach pracy doktorskiej były częścią projektu europejskiego realizowanego z szeregiem partnerów z terenu Europy.

Podstawowym problemem badawczym jaki podjęła się rozwiązać Doktorantka w ramach realizacji pracy doktorskiej była ocena właściwości mechanicznych i elektrycznych, z analizą ich konstytuowania w kompozytach zawierających nanorurki węglowe w osnowie wykonanej z kopolimeru poliamidu PA6 z PA66. W szczególności obszarem zainteresowań naukowych Doktorantki była ocena wpływu ukształtowanej struktury nanokompozytów oraz zastosowanych warunków technologicznych ich wytwarzania w stanie stopionym na wynikowe właściwości elektryczne oraz mechaniczne.

Badania prowadzone były w ramach projektu europejskiego, a ich celem aplikacyjnym była próba opracowania technologii wytwarzania nanokompozytów w postaci włókien i włóknin o wymaganym przewodnictwie elektrycznym, dla potencjalnych zastosowań w przemyśle lotniczym.

Współczesne technologie wytwarzania samolotów, zarówno dla lotnictwa cywilnego jak i wojskowego, wymagają stosowania lekkich konstrukcji kadłubów o wysokiej wytrzymałości. W tym celu większość konstrukcji samolotów wytwarzanych jest

z kompozytów żywic z włóknami węglowymi i/lub szklanymi, zapewniającymi uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej. Takie konstrukcje nie pozwalają jednak na odprowadzanie ładunku elektrycznego w przypadku przelotu samolotu przez obszary wyładowań elektrycznych. Stąd konieczność wytworzenia kompozytu o wymaganej skrośnej przewodności elektrycznej.

Problematyka i uwarunkowania technologiczne wytwarzania nanokompozytów o zdefiniowanej wytrzymałości mechanicznej, a jednocześnie odpowiednich właściwościach elektrycznych dla zastosowań w konstrukcjach lotniczych, stanowi obiekt zainteresowań badawczych i naukowych wielu grup na świecie. Można więc stwierdzić, że tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej jest w pełni aktualna, zarówno z naukowego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Wszechstronne badania ocenianych nanokompozytów prowadzone przez Doktorantkę miały na celu wyjaśnienie mechanizmów powstawania kompozytów, formowania z nich włókien o zdefiniowanych wymiarach oraz włóknin o właściwościach przewodzących, a także zdefiniowanie współzależności pomiędzy technologią ich wytwarzania i oczekiwanymi właściwościami.

W części literaturowej, opartej o analizę 291 pozycji, Doktorantka zawarła przegląd, w którym w sposób uporządkowany przedstawia podstawowe zagadnienia związane bezpośrednio z problematyką realizowanej pracy doktorskiej, omawiając ogólną charakterystykę nanorurek węglowych, ich zastosowanie w nanokompozytach z matrycą termoplastyczną, a także czynniki decydujące o właściwościach elektrycznych tego typu kompozytów. W dalszej części studiów literaturowych Doktorantka przedstawia możliwość wytwarzania włókien termoplastycznych wzmacnianych nanorurkami węglowymi oraz produkcji z tych włókien nietkanych włóknin o właściwościach przewodzących. Osobny podrozdział poświęcono istotnym, z punktu widzenia tematyki rozprawy doktorskiej, zagadnieniom wytwarzania kompozytów nanorurek węglowych z osnową wykonaną z klejów termoplastycznych w postaci włókien i włóknin. Na podstawie szerokich studiów literaturowych stwierdzono brak informacji o tego typu materiałach, co pozwala na potwierdzenie istotności i innowacyjności prowadzenia badań w tym kierunku.

Lektura wstępu literaturowego przybliża czytelnikowi omawiane w rozprawie zagadnienia badawcze, a także ułatwia zrozumienie dalszych części pracy doktorskiej, zawierających wyniki szerokich badań własnych rozpatrywanych nanokompozytów, z możliwością ich wykorzystania jako nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych.

Studia literaturowe opracowano są prawidłowo, Autorka w sposób wyczerpujący, precyzyjnie przedstawia kolejne zagadnienia związane z charakterystyką nanokompozytów z nanorurkami węglowymi, ich wytwarzaniem oraz opisem charakterystycznych właściwości.

Ważnym zakończeniem studiów literaturowych jest syntetyczne ich podsumowanie, a także sformułowanie głównych celów rozprawy doktorskiej. Doktorantka formułuje przy tym hipotezę badawczą stwierdzając, że zasadniczym warunkiem uzyskania wymaganego przewodnictwa elektrycznego jest odpowiednia dyspersja nanorurek węglowych w osnowie polimerowej, a także zmiana struktury krystalicznej polimeru osnowy, wywołana wprowadzaniem nanorurek.

W kolejnych rozdziałach przedstawiano materiały stosowane do wytwarzania nanokompozytów, w tym koncentrat nanorurek węglowych z polimerem osnowy jakim jest kopolimer Griltex o trzech różnych lepkościach, uzyskany od jednego z partnerów projektu europejskiego. Preparatykę próbek przeprowadzono w stanie stopionym, korzystając kolejno z ujednorodniania przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej, wytłaczania profilu, wtryskiwania próbek oraz formowania włókien z kopolimeru zawierającego nanorurki węglowe. Włókna te posłużyły następnie do wytworzenia włókniny, według technologii opatentowanej przez zespół z udziałem Doktorantki. Ten istotny dla późniejszej analizy wyników podrozdział przedstawiony jest w sposób przejrzysty, co pozwala śledzić oddziaływanie warunków wytwarzania i składu materiałów badanych na oceniane właściwości.

Ze względu na wielowątkowość recenzowanej pracy doktorskiej, pewnym ułatwieniem w śledzeniu przebiegu jej realizacji byłoby przedstawienie programu badań w postaci schematu blokowego, z którego wynikałaby między innymi kolejność przygotowania próbek, prowadzenia eksperymentu oraz oceny właściwości.

W obszernej części badawczej Doktorantka przedstawia właściwości produktu wejściowego, jakim są nanokompozyty oparte o osnowy o różnej lepkości, charakterystykę włókien wytworzonych na drodze wytłaczania i jednoosiowego rozciągania, a także wynikowe właściwości włóknin wytworzonych z tych włókien na drodze prasowania.

Szczególną uwagę poświęca Doktorantka każdorazowo ocenie właściwości elektrycznych, w tym przewodnictwu elektrycznemu, jako zasadniczej wielkości decydującej o sukcesie projektu. Niemniej istotne są pomiary właściwości reologicznych osnowy kopolimeru poliamidu, których zmiana wywołana jest poprzez wprowadzenie nanorurek węglowych. Ocenie podlegają również właściwości mechaniczne, struktura nanokompozytów, a także ich charakterystyka termiczna. Badania te pozwalają na wyznaczenie tzw. perkolacji reologicznej oraz elektrycznej oraz współzależności pomiędzy tymi wartościami.

Najważniejszym osiągnięciem prac badawczych jest wytworzenie włókniny przewodzącej, ocena jej właściwości elektrycznych oraz przydatności do zastosowania jako warstwy przewodzącej w wielowarstwowych kompozytach, od których oczekuje się przewodnictwa elektrycznego w obu kierunkach, tzn. w kierunku równoległym do ułożenia włókien wzmacniających oraz w kierunku prostopadłym do niego. Szczególnie przewodnictwo w kierunku skrośnym, pozwalające na odprowadzenie ładunku, jest bardzo

istotne w konstrukcjach elementów lotniczych poddanych oddziaływaniu wyładowań elektrycznych.

Wyniki pomiarów przedstawione są w postaci licznych wykresów i tabel, a także poddane interpretacji z uwzględnieniem wybranych danych literaturowych. Doktorantka analizując wyniki swoich badań cytuje publikacje pochodzące z bardzo szerokich studiów literaturowych, co pozwala na kompleksową ocenę i analizę obserwowanych efektów.

Należy stwierdzić, że Doktorantka w pełni wykonała założony plan badawczy, a wyniki badań mogą stanowić wytyczną do doboru technologii wytwarzania wielowarstwowych kompozytów przewodzących, o potencjalnym zastosowaniu w konstrukcji kadłubów lotniczych.

Część badawczą rozprawy kończy podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań. Doktorantka w sposób zwięzły przedstawia najważniejsze osiągnięcia doświadczalne będące wynikiem realizacji założonego planu badań. Wyszczególnia tutaj warunki najkorzystniejsze dla uzyskania wymaganego efektu przewodnictwa oraz towarzyszące temu właściwości. Ważnym osiągnięciem aplikacyjnym jest wyznaczenie warunków najkorzystniejszych dla wytworzenia wielowarstwowych kompozytów o zdefiniowanych właściwościach mechanicznych i elektrycznych.

Uważna lektura rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Pauliny Latko – Durałek nasuwa następujące uwagi i wątpliwości o charakterze dyskusyjnym:

1. Doktorantka stosuje badania kalorymetryczne DSC do oceny struktury modyfikowanego kopolimeru osłony. Na rysunkach 40 a,b i 42a przedstawia termogramy pierwszego i drugiego ogrzewania oraz chłodzenia, wykonane dla trzech kopolimerów bazowych. Nie jest jasny przebieg chłodzenia (rys. 42 a), z którego wynikałby amorficzny charakter kopolimeru, tłumaczony jako skutek „niewystarczającej szybkości chłodzenia" (str. 79). Dyskutując natomiast wyniki pomiarów DSC dla nanokompozytów, Autorka tłumaczy zmiany ich entalpii efektem nukleacji heterogenicznej. Jest to podejście dyskusyjne, ponieważ zgodnie z bardzo bogatą literaturą, o nukleacji heterogenicznej świadczą wzrost temperatury krystalizacji oraz tworzenie struktury drobno sferolitycznej. Nasuwa się pytanie czy tego typu efekty krystalizacji zaobserwowano w przypadku badanych nanokompozytów?
2. Zastosowane w badaniach kopoliamidy różniły się lepkością, która była istotnym czynnikiem przy doborze warunków przetwórstwa i wprowadzania nanonapełniaczy. Jakie zastosowano kryteria doboru tych polimerów osnowy, a w szczególności wyboru określonych lepkości kopoliamdów? Czy decydujące były możliwości przetwórcze, czy też oczekiwane właściwości modyfikowanych włóknin?
3. Czynnikiem zmiennym wykorzystanym w badaniach była szybkość obrotowa ślimaka wytłaczarki zastosowanej do ujednorodnienia i wytłaczania nanokompozytów. W jaki sposób zmienne warunki wytłaczania przekładają się na

dyspersję MWCNT w osnowie, a w szczególności na rozkład i poziom przepływów w kanałach ślimaka, decydujących o homogenizacji kompozytów?

4. Doktoranta wytworzyła włókna nanokompozytów o określnym stopniu rozciągnięcia, wynikającym z zależności pomiędzy wydatkiem wytłaczania i szybkością liniową odciągu. W tekście pracy stwierdza się, że zwiększenie szybkości odciągu podczas wytwarzania włókien prowadzi do zmniejszenia ich średnicy. To stwierdzenie jest oczywiste, nasuwa się jednak pytanie, czy wzrost szybkości odciągu prowadził do zmiany orientacji makrocząsteczkowej decydującej o wytrzymałości włókien, a także czy podczas prasowania włóknin zaobserwowano częściowy zanik tej orientacji, co może prowadzić do obniżenia wytrzymałości warstwy włókninowej wielowarstwowego kompozytu.
5. Omawiając strukturę nanokompozytów oraz finalnych kompozytów wielowarstwowych na podstawie zdjęć SEM można mieć wrażenie, że bardzo korzystnym dla sformułowania wniosków, wynikających z bezpośredniej obserwacji, byłoby poddanie próbek selektywnemu trawieniu, ponieważ w innym przypadku obserwuje się jedynie przełomy lub przekroje. Czy Autorka podejmowała próbę poddawania preparatów mikroskopowych selektywnemu trawieniu dla uwidocznienia poszczególnych warstw, w tym również warstw granicznych ?
6. Analizując właściwości wytrzymałościowe włókien Autorka stwierdza, że za wzrost wytrzymałości, w tym modułu sprężystości, odpowiedzialna jest orientacja nanorurek węglowych (strona 117, rysunek 66). Nasuwa się pytanie w jaki sposób ukierunkowane ułożenia MWCNT, jako nieciągłej struktury rozproszonej w nanokompozycie, może oddziaływać na właściwości sprężyste badanego materiału. Czy możliwa jest w tym przypadku interpretacja wskazująca na decydującą rolę jednokierunkowego ułożenia makrocząsteczek polimeru osnowy, wywołanej między innym przez ukierunkowanie fazy rozproszonej, w tym przypadku nanorurek węglowych?
7. Opisy szeregu rysunków, szczególnie opisy osi współrzędnych na wykresach nie zawsze są dobrze czytelne

Powyższe uwagi i pytania o charakterze dyskusyjnym, wynikają z bardzo szerokiego omawianego zakresu badawczego recenzowanej rozprawy doktorskiej. Prowadzenie badań dla skomplikowanego układu przewodzącego nanokompozytu, przy różnorodnym jego składzie, prowadzi z konieczności do szerokiej dyskusji i formułowania nowych pytań, które mogą stać się przedmiotem dalszych badań tych elektroprzewodzących materiałów, o podwyższonej wytrzymałości. Powyższe uwagi mają więc charakter dyskusyjny i w niczym nie pomniejszają bardzo pozytywnej oceny pracy doktorskiej pani mgr inż. Pauliny Latko – Durałek.

Założony przez Doktorantkę cel pracy został spełniony, tzn. w oparciu o szerokie badania naukowe i technologiczne wytworzono materiały mogące stanowić alternatywę dla stosowanych obecnie elementów elektroprzewodzących w konstrukcja lotniczych, podjęto również bardzo cenną próbę analizy uzyskanych efektów. Do ważnych poznawczo wyników pracy należy więc wytypowanie korzystnych składów nanokompozytów

określenie warunków ich wytwarzania, a tym samym zasugerowanie dalszych kierunków badań nad tymi materiałami.

Należy również podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Pauliny Latko – Durałek przygotowana jest bardzo starannie, na uwagę zasługuje zarówno strona edytorska pracy przygotowanej w języku angielskim, dokładna korekta autorska jak i wysoka jakość ilustracji. Rozprawa obejmuje szeroki zakres zagadnień od przygotowania nanokompozytów, poprzez szerokie badania strukturalne, ocenę wytwarzania włókien, określenie możliwości regulowania przewodnictwa elektrycznego, aż do próby wytworzenia skomplikowanych wielowarstwowych kompozytów o wymaganych właściwościach mechanicznych i elektrycznych. Doktorantka wykazała się umiejętnością stosowania nowoczesnych technik badawczych i wszechstronnej analizy ich wyników. Praca zawiera elementy nowości i stanowi ważny przyczynek do wiedzy o nowoczesnych konstrukcyjnych materiałach elektroprzewodzących, które mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie w praktyce przemysłowej.

Uwzględniając wartości poznawcze, zarówno naukowe jak i aplikacyjne, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pani mgr inż. Pauliny Latko – Durałek spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, zgodnie z artykułem 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i z tego względu wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 31 stycznia 2018 roku

Tomasz Sterzynski