

Lublin, 2023-05-15

Dr hab. inż. Jarosław Bieniaś
Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
Katedra Inżynierii Materiałowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Dydka
nt. „Wpływ kopoliamidowych włókniń z nanorurkami węglowymi na właściwości
polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi”**

Recenzja wykonana została na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej Prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 27 marca 2023 roku.

I. Charakterystyka ogólna pracy

Recenzowana rozprawa, zrealizowana pod opieką promotora w osobie Prof. dr hab. inż. Anny Boczkowskiej i promotora pomocniczego Dr inż. Pauliny Latko-Durałek, dotyczy aktualnego trendu w inżynierii materiałowej, a mianowicie podwyższania właściwości polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi.

Praca przedłożona jest w postaci manuskryptu liczącego 158 stron, jako seria Rozpraw Doktorskich Politechniki Warszawskiej. Treść zawarta jest w ośmiu rozdziałach, z których pierwszy stanowi wprowadzenie, drugi część literaturową, a pozostałe prezentują genezę, cel i zakres pracy, badane materiały i metody wytwarzania, metodykę i wyniki badań oraz podsumowanie i wnioski końcowe. Praca opatrzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, wykazem ważniejszych skrótów i symboli oraz spisem rysunków i tabel wraz z numerami stron. Wykaz literatury obejmuje 310 pozycji, w większości angielskojęzycznych, publikowanych w specjalistycznych czasopismach i wydawnictwach naukowych w przeważającej ilości z ostatnich 10 lat. Wśród nich znajduje się kilka publikacji współautorstwa Doktoranta. Układ pracy jest logiczny, prezentacja metodyki badań i wyników czytelna, poprawna graficznie i edycyjnie.

II. Ocena merytoryczna

Kompozyty o osnowie polimerowej stanowią obecnie bardzo szeroko stosowaną grupę materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Wytwarzane są kompozyty o coraz bardziej różnorodnych właściwościach, również projektowanych przeznaczone do określonego zastosowania. Przykładem mogą tu być kompozyty dla lotnictwa oraz medycyny. Związane jest to z możliwością do osiągnięcia znaczną modyfikacją charakterystyk mechanicznych i fizycznych pod wpływem wprowadzenia włókien wzmacniających do osnowy, co czyni kompozyty niezwykle interesującymi zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym. Postęp w technologii kompozytów otworzył nowe perspektywy dla materiałów o najwyższych właściwościach, do których można zaliczyć kompozyty polimerowe wzmacniane włóknami węglowymi. Wraz z wprowadzaniem tych zaawansowanych materiałów pojawił się jednak problem związany z ich niskim przewodnictwem elektrycznym, a tym samym niską odpornością na wyładowania atmosferyczne.

Przedstawiona do oceny praca skupia się na modyfikacji kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi kopoliamidowymi włókninami domieszkowanymi nanorurkami węglowymi w aspekcie poprawy ich przewodności elektrycznej i wpisuje się w nurt poszukiwań sposobów podwyższenia wybranych właściwości kompozytów poprzez zastosowanie różnorodnego typu nanocząstek. Materiały zmodyfikowane nanotechnologicznie mają ogromny potencjał zastosowań w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym oraz energetycznym.

W pierwszym rozdziale rozprawy doktorskiej stanowiącym wprowadzenie Autor zarysował ogólne informacje na temat polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi, w szczególności wskazując na właściwości, które decydują o ich zastosowaniach technicznych. Wskazano również, że jednym z interesujących kierunków badań jest poprawa przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi poprzez modyfikację osnowy kompozytu i zastosowanie różnego rodzaju cząsteczek metali, cząstek węglowych, w tym nanorurek węglowych. Autor przedstawia również w skrócie sposoby wprowadzenia nanorurek węglowych do struktury polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi. Rozdział zakończony jest wskazaniem przedmiotu badań i informacją o potrzebie systematycznych badań w tematyce rozprawy. W mojej ocenie rozdział ten jest istotny w punktu widzenia wprowadzenia czytelnika w problematykę podjętej tematyki badawczej przez Autora i stanowi jej uzasadnienie.

Rozdział drugi, podzielony na odpowiednie podrozdziały stanowi właściwy przegląd literatury w zakresie badań. Jest on dobrym wprowadzeniem w zagadnienia naukowe i technologiczne dotyczące modyfikacji kompozytów nanorurkami węglowymi w celu poprawy przewodności elektrycznej. W pierwszym podrozdziale przedstawiono informacje na temat polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami. Opis zawężono do właściwości włókien węglowych oraz żywic termoutwardzalnych (żywicy epoksydowej), które stanowią materiał badawczy w rozprawie, oraz metod ich wytwarzania: techniki worka próżniowego procesu infuzji.

W kolejnym podrozdziale przedstawiono, w wystarczającym stopniu sposoby poprawy przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi. Autor rozpoczął ten rozdział od przedstawienia teorii perkolacji stosowanej do opisu przewodności elektrycznej kompozytów polimerowych oraz w dalszej kolejności czynników wpływających na przewodność elektryczną kompozytu.

Następnie prowadzono rozważania związane z przewodnością elektryczną w polimerowych kompozytach wzmacnianych włóknem węglowym, gdzie szczególną uwagę zwrócono na sposoby poprawy przewodności elektrycznej, w szczególności zastosowania cząstek lub warstw metalicznych: srebra, niklu, miedzi, złota oraz sadzy przewodzącej, grafenu i nanorurek węglowych, stosowanych równie często jako napełniacz cząstek węglowych.

Zagadnienie dotyczące nanonurek węglowych jest kontynuowane w następnych podrozdziałach, w których została przedstawiona ich charakterystyka oraz sposoby wprowadzania do struktury polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi.

Istotnym z punktu widzenia tematyki i zakresu pracy jest podrozdział dotyczący poprawy przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi poprzez zastosowanie produktów domieszkowanych nanorurkami węglowymi. Rozdział ten wnosi istotne informacje dotyczące aktualnego stanu wiedzy w zakresie produktów na bazie lub z dodatkiem nanorurek węglowych tj. cienkich arkuszy zawierających nanorurki węglowe, termoplastycznych folii i włóknin oraz sposobów ich wytwarzania.

W kolejnym z podrozdziałów Autor przytacza potencjalne zastosowania polimerowych kompozytów o podwyższonej przewodności elektrycznej, wzmacnianych włóknami węglowymi m.in. w ochronie przeciw piorunowej oraz ekranach pola elektromagnetycznego. Zakończenie części literaturowej stanowi podsumowanie przeglądu piśmiennictwa.



W oparciu o stan wiedzy nt. polimerowych materiałach kompozytowych wzmocnianych włóknami węglowymi oraz ich sposobów modyfikacji dla uzyskania pożądaných właściwości założono, że wprowadzenie do ich struktury kopoliamidowych włóknin domieszkowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi powoduje utworzenie ścieżek przewodzących pomiędzy poszczególnymi warstwami wzmocnienia węglowego, co skutkuje wzrostem przewodności elektrycznej materiału kompozytowego w kierunku poprzecznym do płaszczyzny laminatu.

Celem naukowym pracy było poznanie czynników wpływających na zmianę przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi. Ponadto celem użylitarnym była poprawa przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi za pomocą kopoliamidowych włóknin z nanorurkami węglowymi, bez pogorszenia ich właściwości mechanicznych.

Zakres badań obejmował:

- opracowanie parametrów wytwarzania i charakterystykę kopoliamidowych włóknin domieszkowanych nanorurkami węglowymi,
- badania mikrostruktury, przewodności elektrycznej, wpływu procesu starzenia, właściwości mechanicznych i termomechanicznych polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi modyfikowanych włókninami domieszkowanymi nanorurkami węglowymi
- badania właściwości użytkowych modyfikowanych polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi tj. odporności na obciążenia dynamiczne oraz ekranowanie pola elektromagnetycznego.

Przedmiot badań stanowiły polimerowe kompozyty wzmocniane włóknami węglowymi, które modyfikowano poprzez wprowadzenie do ich struktury kopoliamidowych włóknin domieszkowanych nanorurkami węglowymi. Włókniny wykonano na bazie trzech kopoliamidów różniących się właściwościami fizyko-chemicznymi. Do wytworzenia modyfikowanych polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi zastosowano dwie techniki wytwarzania tj. technikę worka próżniowego oraz technikę infuzji.

Recenzowana rozprawa doktorska w części badawczej podzielona została na adekwatne etapy, które są kluczowe w całej pracy i w największym stopniu stanowią o jej wartości naukowej i ewentualnej aplikacyjnej.

W pierwszym etapie badań Autor oceniał wpływ metod wytwarzania kopoliamidowych włóknin domieszkowanych nanorurkami na właściwości kompozytów

wzmacnianych włóknami węglowymi. Badaniom poddano kompozyty z włókninami wytworzonymi metodą pneumatyczną oraz metodą wytłaczania i prasowania. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikrostruktury, przewodności elektrycznej oraz wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe laminatów podjęto decyzję, że w dalszych pracach włókniny będą wytwarzane metodą wytłaczania włókien i ich prasowania. Była to słuszna decyzja Autora, biorąc pod uwagę ograniczenia metody pneumatycznej (m.in. niższe zawartości nanorurek węglowych), a także w perspektywę dalszych rezultatów.

Autor mając ukierunkowaną metodę wytwarzania kopoliamidowych włókien domieszkowanych nanorurkami węglowymi dokonuje w następnym etapie oceny trzech rodzajów kopoliamidu. Zastosowano włókniny kopoliamidowe o równej zawartości nanorurek węglowych (7% mas.) i identycznej gramaturze wynoszącej 15 g/m². Przeprowadzone badania w oparciu o metodykę stosowaną w poprzednim etapie pozwoliły na wytypowanie włókniny na bazie kopoliamidu G1566, dla której nie odnotowano spadku wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe, stwierdzono nawet jej nieznaczny wzrost. Ponadto wykazano najwyższy wzrost przewodności elektrycznej zarówno w kierunku X jak i Z.

Kolejny etap badań Autora jest bardzo istotny w aspekcie realizacji celu pracy. Przeanalizowano wpływ powierzchniowego udziału włókien we włókninie domieszkowanej nanorurkami węglowymi oraz wpływ różnej ilości wprowadzonych nanorurek. Badaniom poddano włókniny o powierzchniowym udziale włókien od 18 do 28,5% oraz zawartości nanorurek węglowych 7 i 10% mas. Z przeprowadzonych obserwacji mikrostruktury laminatów, przewodności elektrycznej oraz wytrzymałości na ścinanie można wskazać, że istnieją określone gramatury włókien oraz ilości nanorurek węglowych które pozwalają na poprawę badanych właściwości, tj. laminaty z włókninami o gramaturze 15 g/m² oraz zawartością nanorurek węglowych 7 i 10% mas.

Powyższe laminaty Autor typuje do ostatniego etapu badań, który oprócz realizowanych wcześniej obserwacji mikroskopowych, badań wytrzymałości na ścinanie oraz przewodności elektrycznej obejmuje badania zginania, odporności na pękanie, odporności na obciążenia dynamiczne, analizę termomechaniczną laminatów oraz ocenę skuteczności ekranowania pola elektromagnetycznego. Ponadto Autor oceniał wpływ wstępnego prasowania tkaniny węglowej z włókninami oraz procesu starzenia na badane właściwości. Zastosowanie techniki infuzji z wstępnym prasowaniem pozwoliło na osiągnięcie bardzo znaczącej poprawy skrośnej przewodności elektrycznej w kierunku poprzecznym do grubości laminatu zarówno w porównaniu do laminatu referencyjnego (około 105%) oraz do



laminatów gdzie nie zastosowano wstępnego prasowania (około 70%). Jak można było przypuszczać proces starzenia wpływa na nieznaczne obniżenie przewodności elektrycznej i właściwości mechanicznych. Autor właściwie wnioskuje, że jest to spowodowane degradacją osnowy polimerowej oraz degradacją powierzchni rozdziału faz.

Interesującymi i istotnymi badaniami w recenzowanej rozprawie realizowanymi przez Autora są badania właściwości użytkowych tj. skuteczności ekranowania pola magnetycznego. Udowodniono, że modyfikacja polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknem węglowym poprzez zastosowanie kopoliamidowych włókien z nanorurkami węglowymi pozwala na poprawę skuteczności ekranowania pola elektromagnetycznego w zakresie częstotliwości 650-1000 MHz, co można wiązać z poprawą przewodności elektrycznej modyfikowanych laminatów.

Oceniając całość przeprowadzonych badań i otrzymanych rezultatów należy stwierdzić, że osiągnięty został cel pracy – poznanie czynników wpływających na zmianę przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi oraz poprawa przewodności elektrycznej za pomocą kopoliamidowych włókien z nanorurkami węglowymi bez pogorszenia ich właściwości mechanicznych, co wykazano wytwarzając doświadczalne kompozyty i określając ich wybrane właściwości.

III. Uwagi dyskusyjne i szczegółowe

Czytając pracę nasuwają się pewne uwagi o charakterze dyskusyjnym, z których najważniejsze przedstawiono poniżej. Przedstawione uwagi nie mają jednak istotnego wpływu na wysoką jakość recenzowanej rozprawy doktorskiej. Mają one charakter dyskusji naukowej w przedstawionej tematyce i mogą być uwzględnione w przyszłych badaniach naukowych.

1. Autor w swojej rozprawie doktorskiej przeprowadził bardzo cenne badania użytkowe m.in. skuteczności ekranowania pola magnetycznego. W rozprawie wielokrotnie podkreślał, że modyfikowane kompozyty mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w ochronie przeciw piorunowej. W mojej opinii dopełnieniem niniejszej rozprawy byłyby ocena odporności na wyładowania atmosferyczne laminatów będących przedmiotem badań.

Czy Autor rozważał przeprowadzenie tego typu badań ?

2. Nasuwa się pytanie na jakiej podstawie Autor dokonał doboru zawartości nanorurek węglowych na poziomie 3%, 7%, 10% mas do wytworzenia włókien ?



3. W rozprawie doktorskiej Autor przeprowadził badania odporności na obciążenia dynamiczne poprzez próbę udarności dla wytworzonych laminatów (metoda Charpy'ego). Dyskusyjnym jest stosowanie zamienności: obciążenia dynamiczne vs. udarność. W mojej opinii udarność można rozumieć jako ocenę kruchości lub ciągliwości materiału. Zostało to w sposób właściwy zastosowane w rozprawie do oceny udarności modyfikowanych laminatów przed i po procesie starzenia. Jakkolwiek mając na uwadze informacje przedstawione w rozdziale 6.10 (Odporność na obciążenia dynamiczne, str. 65) i powołanie się Autora na teorię płyt uważam, że przez obciążenia dynamiczne należy rozumieć z *ang. impact* badania w wykorzystaniem młota spadowego. Przeprowadzenie tego typu badań pozwoliłoby na pogłębioną analizę powstałych pęknięć (spowodowanych naprężeniami ścinającymi i normalnymi – *pęknięcia ścinania i pęknięcia zginania*), a także najbardziej istotnych form zniszczenia tj. rozwarstwień pomiędzy poszczególnymi warstwami laminatu oraz ocenę wpływu włókien na powyższe właściwości w modyfikowanych laminatach.
4. W rozprawie wykazano, że wstępne prasowanie ma wyraźny wpływ na wzrost uzyskanej wartości przewodności elektrycznej. Wydaje się, że korzystnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie technologii autoklawowej do wytwarzania modyfikowanych laminatów, która ze względu na zastosowanie wysokiego ciśnienia pozwala na bardzo dobrą konsolidację poszczególnych warstw laminatu. Czy Autor pracy rozważał wykorzystanie tej technologii wytwarzania modyfikowanych laminatów ?
5. Autor rozprawy do wytwarzania modyfikowanych laminatów wykorzystuje warstwy o jednokierunkowym ułożeniu włókien. Jaki wpływ na przewodność elektryczną będzie miało wykorzystanie warstw kompozytowych w postaci tkanin oraz tkanin 3D ?
6. Czy możliwe jest wytworzenie włókien o właściwościach nieprzewodzących-izolatorów ? Mogą one znaleźć potencjalne zastosowanie jako międzywarstwy w układzie metal-kompozyt z włóknami węglowymi w aspekcie kwestii odporności korozyjnej.
7. W jednej z cytowanych prac [33], współautorstwa Doktoranta, wskazano (np. na stronie 84), że w badaniach uzyskano wzrost przewodności elektrycznej o 8822% w kierunku Z, ostatecznie uzyskując wartość 0,002 S/m. Czy są to wartości poprawne czy jest to błędny zapis ?



W rozprawie doktorskiej dostrzeżono pewne uwagi o charakterze edytorskim:

- w mojej ocenie nie należy dokonywać podziału tabel lub rysunków na kilku stronach: tabela nr 4, 5, w szczególności 10, 16, 29; rysunki: 27, 32, 48, 50, 51, 55, 58, 67
- stosowanie zamienne kropki i przecinków (separatora dziesiętnego) w zapisach liczbowych

Uwagi o stosowanym słownictwie:

- „maksymalna geometryczność (złożoność wielkości i kształtu części)”, str. 22
- „niesamowite właściwości mechaniczne”, str. 34
- „dodanie energii do źródła węgla”, str. 35
- „metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej ma zalety łagodnej pracy”, str. 36
- „tendencja do stosowania bardzo sztywnych materiałów”, str. 44
- „nie tylko dwa giganty – Airbus i Boeing”, str. 44

IV. Wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie, a wyniki przeprowadzonych badań uważam za oryginalne w obszarze naukowym i stanowiące duży potencjał aplikacyjny. Praca znajduje się w zakresie dyscypliny inżynieria materiałowa. Postawiony cel został osiągnięty – poznanie czynników wpływających na zmianę przewodności elektrycznej polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi oraz poprawa przewodności elektrycznej za pomocą kopoliamidowych włókien z nanorurkami węglowymi, bez pogorszenia ich właściwości mechanicznych.

Doktorant wykazał się wiedzą teoretyczną niezbędną do realizacji tematu, zwłaszcza w zakresie polimerowych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi, umiejętnością właściwego zaplanowania eksperymentów, doboru metod badawczych do ich realizacji oraz umiejętnością wnioskowania, co wskazuje na posiadanie przez niego predyspozycji do prowadzenia badań naukowych.

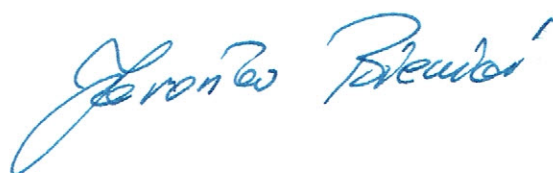
Rozprawa spełnia wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Kamila Dydka do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Mając na uwadze wysoki poziom rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Dydka wnioskuję o jej wyróżnienie. Uzasadnieniem wniosku jest innowacyjność wytworzonych do



badania materiałów oraz forma rozwiązania oryginalnego problemu naukowego postawionego przez Doktoranta. Wykazał się bardzo dobrą znajomością wiedzy teoretycznej, niezbędnej do realizacji tematu, którą wykorzystał w należyтым stopniu podczas analizy i syntezy wyników badań. Postawione zadania naukowe zostały kompleksowo zrealizowane z zastosowaniem współczesnych metod badawczych. Na uwagę zasługuje empiryczny charakter badań, które zostały przeprowadzane w sposób profesjonalny, co dowodzi dojrzałości Doktoranta jako badacza. Równie istotny jest fakt opublikowania wyników związanych z zakresem rozprawy doktorskiej w prestiżowym czasopiśmie naukowym *Composite Science and Technology* (pozycja [32] spisu literatury), co dodatkowo potwierdza wysoki poziom wykonanych przez Doktoranta prac badawczych.

A handwritten signature in blue ink, reading "Jeronim Breuier". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping initial 'J'.