

dr hab. inż. Adam Januszko, prof. AWL

Instytut Inżynierii Bezpieczeństwa
Wydział Nauk o Bezpieczeństwie
Akademia Wojsk Lądowych, ul. Czajkowskiego 109
51-147 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń

pt. „Opracowanie technologii produkcji nanokompozytu polimerowego na bazie nowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej oraz jego charakterystyka”, wykonanej w Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Mariusza Zdrojka oraz opiekuna pomocniczego dr. Inż. Krzysztofa Jakubczaka.

Ocena merytoryczna

Praca jest kompleksowym poszukiwaniem nowych materiałów o szerokich właściwościach fizykochemicznych stwarzających możliwość ich zastosowania w gospodarce.

Rozprawa doktorska podzielona jest na sześć głównych rozdziałów: Wprowadzenie, Cel badawczy i podstawowe tezy badawcze, Część teoretyczna, Część eksperymentalna, Część wdrożeniowa, Podsumowanie i wnioski. Praca zawiera również bardzo obszerną Bibliografię, która zawiera 301 pozycji. Autorka pracy zawarła również swoje naukowe CV z obszerną listą osiągnięć, wśród których należy wyróżnić zgłoszenie patentowe oraz siedem publikacji naukowych.

Celem pracy było opracowanie nowej technologii produkcji nanokompozytu polimerowego oraz szczegółowa charakterystyka jego właściwości. Przeprowadzone badania miały również na celu poznanie interakcji pomiędzy grafenem a matrycą polimerową.

Ostatnie dwa dziesięciolecia to intensywne badania struktury grafenu oraz poszukiwania jego zastosowania. Analizą dostępnej, relatywnie „świeżej” wiedzy niezbędnej do poszukiwania własnego rozwiązania, jest dowodem dojrzałości i twórczego myślenia Autorki. Podczas swojej pracy naukowej zbadała ona wpływ różnych struktur grafenu jako składnika w wielu polimerach tworząc w ten sposób nieznanne dotychczas kompozyty polimerowe. Tego rodzaju funkcjonalizowanie znanych matryc polimerowych nowo odkrytym składnikiem, niesie wiele pytań jak również możliwości. W pracy dokonano wielopłaszczyznowej analizy skutków połączenia polimerów organicznych z grafenem pod kątem zastosowania opracowanego kompozytu do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego oraz elektromagnetycznego promieniowania jonizującego.

Zbadano wpływ stężenia grafenu w matrycy na jej strukturę, właściwości elektryczne, właściwości termiczne oraz skuteczność ekranowania promieniowania elektromagnetycznego. Opracowano również metodę skutecznego mieszania grafenu w polimerach w celu uzyskania homogenicznej matrycy o powtarzalnych właściwościach fizyko-chemicznych. Przeprowadzono

kompleksowe badania otrzymanych w ten sposób „nanokompozytów” oznaczając ich właściwości elektryczne, termiczne i mechaniczne. Dobór odpowiednich składników do uzyskania oczekiwanych rezultatów został oparty na licznie cytowanej literaturze. Do potwierdzenia cytowanych stwierdzeń Autorka każdorazowo przytacza przynajmniej 2,3 publikacje. Doskonałym tego dowodem jest zawarte w Tabeli 10 porównanie właściwości otrzymanego kompozytu funkcjonalnego ABS/GNP 4 (akrylonitryl butadien styren/ grafen płatkowy) z właściwościami kompozytów opublikowanych w literaturze przez innych naukowców. Właściwości otrzymanego materiału kompozytowego wykazują na tyle interesujące właściwości, że kompozyt funkcjonalny ABS/GNP 4 objęto ochroną patentową (zgłoszenie patentowe P.449235). Głęboka analiza literatury widoczna jest również na Rys. 50, gdzie Autorka umieściła porównanie współczynnika odbicia oraz skuteczność ekranowania promieniowania elektromagnetycznego kilkunastu kompozytów, podając dla każdego odnośnik literaturowy. Zdobyta wiedza podczas realizacji badań pozwoliła Autorce opracować optymalną metodę otrzymywania nanokompozytu o najniższej rezystywności objętościowej ($0,84 \Omega \cdot \text{cm}$), wysokiej skuteczności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego (25 dB) oraz przewodności cieplnej ($1,8 \text{W/mK}$).

Po przeprowadzeniu analizy treści rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń wynika, że cel pracy został osiągnięty.

Uwaga ogólna: „nanonapełniacz” tak, lecz „nanokompozyt” raczej bym nie stosował, bo to sugeruje, że otrzymany materiał kompozytowy jest w skali nano:

nanonapełniacz + matryca \neq nanokompozyt.

Ocena metodologiczna

Badania literatury przedmiotu zawarte w Części Teoretycznej Rozprawy stanowi podstawę do podjęcia przez Doktorantkę wyzwania poszukiwania własnej drogi badań naukowych i zastosowania grafenu na skalę przemysłową. Historię odkrycia grafenu, określenie jego struktury i właściwości fizykochemicznych, stanowiło bazę do realizacji pracy doktorskiej opisaną w Części Eksperymentalnej.



W części eksperymentalnej pracy Autorka przeprowadziła wiele eksperymentów jakościowych z wykorzystaniem profesjonalnej aparatury badawczej m.in. analizator wektorowy do analizy skuteczności ekranowania promieniowania jonizującego. Do analizy właściwości termicznych otrzymanych kompozytów wykorzystano różnicową kalorymetrię skaningową, do analizy przywodności cieplnej zgodnie z Normą ISO 22007-2 wykorzystano aparat Hot Disk. Do analizy rezystywności opracowanych materiałów wykorzystano *Microwave Ferquncy Q-Meter* z rezonatorem dielektrycznym.

Autorka przeprowadziła, oprócz badań jakościowych, również badania ilościowe, które pozwoliły na optymalizację składu kompozytu z napełniaczem nano (Rys. 39).

Wyniki eksperymentalne liniowego współczynnika osłabiania promieniowania elektromagnetycznego Doktorantka porównała z wynikami obliczonymi za pomocą teoretycznego modelu XCOM (Tabela 11).

Wiedza zdobyta podczas prowadzenia badań otrzymanych materiałów pozwoliła na opracowanie optymalnego procesu produkcyjnego, który został opisany w części wdrożeniowej Rozprawy. W pierwszym etapie wdrożenia opracowano linię pilotażową, która umożliwiła przeprowadzenie wstępnych testów technologicznych, charakterystykę wytworzonego nanokompozytu w warunkach zbliżonych do warunków rzeczywistych produkcji. Na podstawie wyników uzyskanych z linii pilotażowej, opracowano zaawansowaną linię produkcyjną z myślą o seryjnej produkcji. Wyposażono ją w profesjonalne zautomatyzowane urządzenia, które pozwalają na bieżące monitorowanie i kontrolowanie parametrów procesu produkcji (Autorka umieściła szczegółowe informacje o nazwie i producencie poszczególnych urządzeń na str. 130 Rozprawy).

Zwieńczeniem badań eksperymentalnych i prac rozwojowych przeprowadzonych przez Doktorantkę jest więc kompleksowy proces produkcji nowego produktu, jednocześnie ze wskazaniem obszaru jego zastosowania.

Ocena formalna

Rozprawa doktorska spełnia wymagania Ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce Art. 187. Pkt 1.: „*prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie*” oraz dokumentuje „*umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej*”. Dodatkowo Recenzowana Rozprawa Doktorska prezentuje „*oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej*” (Art. 187. pkt 2. tej Ustawy).

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Filak-Mędroń jest opracowaniem spełniającym wszystkie warunki wymagane odpowiednią ustawą dla dysertacji doktorskich.

Oceniana rozprawa doktorska przedstawia bardzo wartościowe wyniki badań o charakterze aplikacyjnym. W celu określenia możliwości zdobycia rynku nowymi materiałami Autorka dokonała analizy rynku i zidentyfikowała potencjalne obszary zastosowań opracowanego nanokompozytu polimerowego. Została opracowana linia produkcyjna oraz wdrożono produkcję w firmie nanoEmi Sp. z o.o.

Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń zatytułowana „Opracowanie technologii produkcji nanokompozytu polimerowego na bazie nowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej oraz jego charakterystyka”, spełnia wymogi art. 14 ust. 2 pkt 2 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669), a stopień doktora może być nadany w dziedzinie i dyscyplinie określonej w przepisach wydanych na podstawie art. 5 ust. 3 tej ustawy.

W związku z powyższym, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom wiedzy Autorki oraz wartość naukową przeprowadzonych badań jak również wskazanie przez nią obszarów zastosowania opracowanego innowacyjnego produktu, wnioskuję o wyróżnienie Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń stosowną nagrodą.

UWAGI (głównie redakcyjne)

str. 16: pierwszy wiersz: Brak kropki na końcu zdania.

Str. 22: nad rys. 4: niewłaściwe sformułowanie „właściwości krystalograficzne”.

Str. 26: „Wybrany metal przejściowy nasycalny jest węglem poprzez poddawaniu go działaniu gazu zawierającego grupy węglowodorowe, m.in. metan, etylen, benzen”.; benzen nie jest gazem.

Str. 28: przedostatni akapit: „Materiały na bazie grafeny...”

Str 30: pkt. 2.1. brakuje słowa „mogą” w zdaniu: „Polimery termoplastyczne [mogą] być wielokrotnie ogrzewane”.

Str 38: przecinek zamiast kropki: „... tak zwane rozproszenie Rayleigh’a , Z kolei w rozproszeniu nieelastycznym...”

Str. 44: nad rys. 17a; brak miana 0 – 1000 Ω /?

Str. 60, 61: proponowałbym jednak użyć zamiast „żyłki” sformułowania „filament lub przewód lub drut o średnicy... do druku 3D”.

Str. 65: rys. 30: etap 3 i etap 4 pokazuje zlewki, w których wydaje się jest widoczna warstwa cieczy. Czy na pewno jest tak ona wykorzystywana? Rozdział dot. Mieszania mechanicznego proszków. Podobnie rys. 32 str. 67.

Str. 70: Autorka podaje jak ważne jest zrozumienie „...charakterystyki składowych nanokompozytu węglowego, w szczególności nanonapełniaczy o strukturze węglowej”. Wydaje się, że Autorce chodziło o struktury, które tworzy węgiel tj. np. grafit, grafen, diament. Nie ma „struktury węglowej”.

Str. 89: „...wynika z potraktowaniu materiału oddziaływaniu silnego pola magnetycznego...”; raczej proponowałbym „wynika z umieszczenia materiału w silnym polu magnetycznym”.

Str. 90: brak w Spisie Literatury pracy Tambrallimath V. i inn., na którego powołuje się Autorka pod poz. 237 jest inna praca.

Str. 90: opis pracy naukowej nie powinien używać sloganów t.j. „kawałki próbek”; prościej i jednoznacznie jest „do badań użyto próbek o masie 4-6mg.”

Str. 92: brakuje litery „m” w zdaniu: „...degradacja przebiega wolniej i mniej gwałtownie w obecności grafenu”.

Str.142: brak miana 80 Ω /?

Str. 159: brakuje podania Wydawnictwa oraz roku wydania lit. [152].

PYTANIA:

- 1) „W zależności od temperatury i obciążenia, polimery mogą znajdować się w jednych z trzech stanów fizycznych: szklistym, wysokoelastycznym i plastycznym” (st. 31). Co Autorka ukryła pod sformułowaniem „obciążenie”?
- 2) W jaki sposób można wskazać na rysunkach 33b-f str. 72 „grafen płatkowy o różnych rozmiarach i powierzchni aktywnej”?
- 3) W rozdziale 7.6 opisuje Pani zastosowanie nanokompozytu jako osłon przed promieniowaniem rentgenowskim i gamma wskazuje Pani dwa zjawiska: dominujące – rozproszenie Comptonowskie i efekt fotoelektrycznego. Jaki może Pani wskazać związek struktury kompozytu bez nanocząstek i z nanocząstkami?
- 4) Wskazuje Pani na pewien limit zawartości grafenu w matrycy polimerowej powyżej której nie obserwuje się zwiększenia wytrzymałości mechanicznej nanokompozytu. Czy zna Pani tą granicę?

Adam Januśko