

Dr hab. inż. Konrad Szustakiewicz, profesor PWr
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Augustyna o tytule: „*Termoplastyczne kompozyty polimerowe modyfikowane laserowo i metalizowane prądowo o właściwościach ekranujących pole elektromagnetyczne*”. Recenzja została zrealizowana w nawiązaniu do Uchwały Rady Dziedziny Nauk Inżynierijno - Technicznych Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, nr 25/2024/2025 z dnia 18.02.2025r.

Praca doktorska mgr inż. Piotra Augustyna została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, pod kierunkiem dr hab. inż. Piotra Rytlewskiego w **dyscyplinie inżynieria materiałowa**. Przedstawiona rozprawa jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi.

1. Tematyka rozprawy

Metalizowane materiały polimerowe zaproponowano po raz pierwszy w latach 50tych XX wieku, kiedy to zastosowano kąpiele galwaniczne do pokrywania tworzyw niklem i miedzią. Od tamtej pory, materiały te cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem, ze względu na ich duże możliwości aplikacyjne, m.in. w elektronice jako obwody drukowane, jako ekrany promieniowania elektromagnetycznego, ale również jako elementy dekoracyjne imitujące metal i charakteryzujące się znacznie mniejszą gęstością, a więc i masą detalu.

W recenzowanej pracy, Autor podjął się próby znalezienia materiału kompozytowego, na bazie tworzyw termoplastycznych oraz napełniaczy przewodzących do metalizacji z zastosowaniem modyfikacji powierzchniowej przy pomocy promieniowania laserowego, a także metalizowane prądowo. Uzyskane i badane materiały mają być konkurencyjne do obecnie stosowanych metod, które stosują m.in. szkodliwe rozpuszczalniki organiczne.

2. Układ rozprawy

Rozprawa składa się z 208 stron maszynopisu podzielonych na 8 rozdziałów: 1. Analiza aktualnego stanu literatury, 2. Teza badawcza i cel rozprawy, 3. Metodyka Badań, 4. Badania Wstępne, 5. Badania Zasadnicze, 6. Wnioski Końcowe, 7. Streszczenie, 8. Literatura. Praca zawiera 239 pozycji literaturowych. Pracę uzupełnia wprowadzenie, a także spis ważniejszych symboli i akronimów. Układ rozprawy jest klasyczny dla prac o charakterze badawczym.

3. Ocena merytoryczna

Autor rozprawy przeprowadził szereg prób i badań wstępnych, celem których było znalezienie osnowy polimerowej, następnie parametrów obróbki z zastosowaniem lasera operującego w zakresie bliskiej podczerwieni (1064nm), gdzie Autor wyznaczył m.in. próg ablacji dla badanych materiałów, a także współczynniki absorpcji. Następnie, Autor rozprawy przeszedł do wyboru napełniaczy, gdzie przetestował m.in. sadzę przewodzącą, nanopłatki grafenu, nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe, włókna miedzi, proszek miedziowy, proszek mosiądzu, proszek cyny, a zawartość dodatków wynosiła od 10 do 50% objętościowych. Doktorant w tej części pracy koncentrował się na wyznaczeniu progu perkolacji i charakterystyk perkolacyjnych dla uzyskanych materiałów. Następnie przeprowadził również badania skuteczności ekranowania. Na podstawie uzyskanych w tej części pracy wyników, Autor dokonał wyboru układów do dalszych badań. Zagadnieniu temu Doktorant poświęcił cały rozdział 4.3, w którym uzasadnił wybór materiałów do dalszych badań, sugerując się m.in. efektywnością metalizacji (w procesach naprzemiennego niklowania i miedziowania). Autor, wśród pożądanых cech materiału wymienia 3:

- podatność materiału polimerowego na ablację, dzięki czemu możliwe byłoby odsłonięcie zatopionych w kompozycie napełniaczy przewodzących;

- dobór napełniaczy przewodzących umożliwiające prądową metalizację; jako kryteria wyboru wskazano progi perkolacji oraz wartości rezystywności powierzchniowej, względne przenikalności elektryczne, a także skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego;

- wybór kompozytu umożliwiającego selektywną metalizację prądową po wcześniejszej modyfikacji laserem.

Na podstawie powyższych kryteriów, Doktorant wybrał kompozyt na bazie ABS, zawierający 25% objętościowo napełniaczy w postaci cyny - Sn oraz włókien miedzi – Cu(F).

Badania zasadnicze opisane są w rozdziale 5. Autor podzielił tę część na 5 podrozdziałów, koncentrując się m.in. na właściwościach termicznych, mechanicznych, elektrycznych kompozytów, jak również na właściwościach powierzchni powłok metalicznych oraz efektach napromieniowania próbek za pomocą lasera. Doktorant przebadął wybrane układy na bazie ABS oraz mieszanin metali celem wyznaczenia zmian w temperaturach zeszklenia, modułu zachowawczego, parametrów mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, właściwości elektrycznych kompozytów.

W dalszej części pracy, Doktorant skoncentrował się na szeregu wariacji dotyczących modyfikacji laserowej powierzchni. Zastosował 2 lasery, z których pierwszy (343nm) odsłaniał zatopione w matrycy polimerowej ziarna metalu, a drugi laser (1030nm) służył do lutowania ziaren miedzi za pomocą cyny na powierzchni odsłoniętej przez zastosowanie pierwszego lasera. W tej części Doktorant zmieniał parametry procesu (moc i liczbę powtórzeń), dzięki czemu możliwe było skorelowanie tych parametrów ze strukturą metalu na powierzchni i z przewodnictwem elektrycznym. Następnie Doktorant skoncentrował się na analizie właściwości powłok metalicznych wytworzonych z zastosowaniem różnych parametrów procesowych, gdzie skoncentrował się na oznaczeniu chropowatości powierzchni, a także wytrzymałości złączy adhezyjnych otrzymanych warstw metalicznych.

4. Uwagi krytyczne

Autor pracy wskazał już w badaniach wstępnych wtrysk jako metodę wytwarzania kompozytów. Wtrysk jest częściej stosowany jako metoda formowania, a nie wytwarzania/homogenizacji materiałów. Dlaczego nie zastosowano od razu klasycznych metod homogenizacji tj. wytłaczania lub innego mieszania w stanie uplastycznionym, np. w gniotowniku?

Również w badaniach wstępnych autor posługuje się % objętościowym w odniesieniu do składników kompozytów – dlaczego? Czy nie łatwiej by było operować % wagowym? Szczególnie, że jest to mylące w badaniach, m.in. na 148 stronie Doktorant pokazuje krzywe TGA, gdzie ABS ma ubytek masy blisko 100%, natomiast układ zawierający sumarycznie 25% objętościowych metalu Sn oraz Cu(F)charakteryzuje się ubytkiem na poziomie poniżej 30%, wskazując, że być może napełniaczy metalicznych jest nawet 70% wagowo. Gdyby zastosowano % wagowy, wówczas badania TGA dałyby informację, czy rzeczywiście zawartość dodatków jest na takim poziomie jak założono, co nie jest zasadą w wytwarzaniu kompozytów metodami ciągłymi, np. poprzez wytłaczanie.

Praca napisana jest dosyć starannym językiem, autor nie ustrzegł się jednak błędów językowych, z obowiązku recenzenckiego wskazuję przykładowe:

Str. 64. „(...) w celu uzyskania lepszej dyspersji (...) – moim zdaniem powinno być „lepszego zdyspergowania napełniaczy” lub „uzyskania większego rozdrobnienia napełniaczy”, ponieważ słowo „lepsze” nic nie mówi.

W pracy pojawiają się również literówki, np. str. 67 „z uwagi na znaczną liczbą próbek”.

Nie jestem również przekonany do tytułu rozdziału „Analiza aktualnego stanu literatury”, bardziej poprawnym byłby tytuł: „Analiza aktualnego stanu wiedzy”.

Na stronie 117 pracy Autor zauważa, że „dyspersja napełniaczy była stosunkowo równomierna”. W tym przypadku zapewne chodziło o zdyspergowanie. Analogiczny błąd znalazłem na str. 132, gdzie Autor zauważa, że „napełniacze (...) zapewniają dobrą dyspersję w osnowie polimerowej”.

Na stronie 145 znajdują się wykresy DSC, gdzie na osi OY powinna znaleźć się informacja o przyjętej konwencji – czy efekt endotermiczny jest spodziewany w górę, czy w dół wykresu. Takie zaznaczenie przyjętej konwencji ułatwiłoby szybsze zrozumienie wykresów.

Zalecałbym ostrożność w badaniu krystaliczności ABS (str. 146-147). Polimer ten raczej uważany jest za amorficzny. Ponadto zmiany entalpii pomiędzy układami są bardzo niewielkie. Zwyczajowo dla badania DSC „zawsze robiło się” 1 pomiar, jednak od pewnego czasu przy publikowaniu wyników spotkałem się z prośbą recenzentów o minimum 3-krotne powtórzenie badania DSC i myślę, że w tym przypadku również ma to uzasadnienie. Trzeba bowiem wziąć pod uwagę, że układy polimer-metal są bardzo niejednorodne i trzeba się liczyć z tym, że w każdym miejscu takiego układu będzie nieco inny skład, co wpłynie na przebieg krzywych i odczytywane z nich wartości. Doktorant słusznie zauważył w tekście, że może wystąpić problem wynikający z tego, że metale mają znacznie większe przewodnictwo cieplne od polimerów.

Część bibliograficzna mogłaby być wyjustowana.

5. Pytania do pracy

Podczas czytania pracy nasunęło mi się kilka pytań oraz wątpliwości:

1. Jaki jest mechanizm oddziaływania lasera emitującego promieniowanie o długości 1064nm z materiałem polimerowym, a jakie lasera operującego w zakresie 343nm?. Czy wyznaczano zakresy absorpcji promieniowania przed zastosowaniem lasera dla materiałów bazowych oraz kompozytów?
2. Z przedstawionych wyników badań wynika, że próbki modyfikowane laserem poniżej progu ablacji charakteryzują się znacznie mniejszymi zniekształceniami powierzchni. Czy możliwe jest metalizowanie powierzchni modyfikowanej uprzednio laserem poniżej progu ablacji? Wówczas próbki lepiej trzymałyby geometrię i wymiary.
3. Jaka jest trwałość uzyskanych powłok i czy modyfikacja laserowa kompozytów nie wpływa na ich wytrzymałość w dłuższym okresie eksploatacji?

6. Ocena końcowa

Doktorant w swojej pracy podjął ciekawą tematykę badawczą i przedstawił bogaty materiał eksperymentalny. Do głównych zalet pracy należą:

1. Zbadanie szeregu materiałów polimerowych: PLA, PC, PA6, PET, PS, ABS.
2. Zbadanie dużej liczby dodatków: proszek cyny, miedzi, mosiądzu, włókna miedzi, nanowłókna węglowe, wielościennie nanorurki węglowe, nanopłatki grafenu, sadza przewodząca.
3. Wytworzenie szeregu kompozytów na bazie wybranych polimerów oraz napełniaczy i o różnej ich zawartości.
4. Scharakteryzowanie wszystkich uzyskanych materiałów celem wyboru najlepszego układu do dalszej, dogłębnej analizy.
5. Opanowanie szeregu technik przetwórczych i badawczych: wytłaczanie dwuślimakowe, wtrysk, prasowanie, analiza DSC, TGA, pomiaru kąta zwilżania, wyznaczenie parametrów wytrzymałościowych, DMTA, szereg badań elektrycznych – rezystywność elektryczna, przenikalność elektryczna, a także badanie ekranowania pola elektromagnetycznego.
6. Doktorant zrealizował bardzo ciekawy pomysł polegający na zastosowaniu laserowej obróbki kompozytu polimerowo-metalowego z zastosowaniem dwóch laserów – pierwszego operującego w zakresie UV (343nm), dzięki czemu możliwe było usunięcie wierzchniej warstwy polimeru i odsłonięciu napełniacza metalicznego znajdującego się poniżej oraz drugiego lasera operującego w zakresie podczerwieni, dzięki czemu możliwe było lutowanie rozproszonych w osnowie

polimerowej ziaren miedzi za pomocą cyny na powierzchni odsłoniętego wcześniej materiału.

7. Doktorant pokazał, iż możliwa jest taka modyfikacja kompozytu, która wpływa na znaczne zwiększenie jego zdolności ekranowania pola elektromagnetycznego – w określonych warunkach nawet o ponad 50dB.
8. Rozwiązanie zaproponowane przez Doktoranta zostało poddane ochronie patentowej (zgłoszenie polskie oraz europejskie)

Doktorant dobrze przemyślał koncepcję pracy, ułożył rozdziały w sposób logiczny. Sposób przedstawienia danych jest bardzo wysokiej jakości – czytelne rysunki, wykresy i tabele. Wyniki zawsze opatrzone są przeważnie w słupki błędów. Praca nie zawiera poważnych błędów merytorycznych. Podjęta w niniejszej rozprawie doktorskiej tematyka jest oryginalna, interdyscyplinarna i ma znaczenie praktyczne. Cele pracy postawione przez Doktoranta zostały osiągnięte. Zastosowana metodyka badawcza oraz forma przedstawienia wyników jest poprawna. Pomimo uwag recenzenta, należy stwierdzić iż praca doktorska przedłożona przez mgr inż. Piotra Augustyna posiada niezbędne elementy wymagane w pracach doktorskich, a praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i naukowego. Doktorant wykazał iż jest w stanie samodzielnie prowadzić badania i prace naukowe w zakresie inżynierii materiałowej, a także badań interdyscyplinarnych dotyczących materiałów polimerowych i kompozytowych.

Podsumowując, stwierdzam iż praca wyczerpuje wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2014r. wraz z późniejszymi zmianami i zwracam się Rady Dziedziny Nauk Inżynierijno - Technicznych Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy z prośbą o dopuszczenie pana mgr inż. Piotra Augustyna do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, mając na uwadze bardzo wysoką jakość pracy, ponadprzeciętną liczbę eksperymentów, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Dr hab. inż. Konrad Szustakiewicz, prof. Politechniki Wrocławskiej