

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska  
Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej**

mgr Michała Piłkowskiego

pt.

**Wytwarzanie nanokompozytów z zaprojektowanymi właściwościami hydrofobowymi i niskiej adhezji lodu**

wykonanej pod opieką naukową Prof. dr. hab. inż. Jarosława Myśliwca (jako promotora) i dr. Jacka Marczaka (jako promotora pomocniczego)

**Uwagi ogólne o tematyce rozprawy**

Rozprawa doktorska podejmuje ważny i aktualny temat zapobiegania oblodzenia powierzchni, które stanowi istotny problem w szczególności w przemyśle lotniczym (oblodzenie poszycia samolotów), czy energetycznym (oblodzenia łopat turbin wiatrowych). Obecnie wykorzystuje się w tym zakresie albo systemy wykorzystujące energię elektryczną w celu podgrzania lub mechanicznego usunięcia tworzącej się warstwy lodu, albo antyoblodzeniowe ciecze, które z kolei nie są obojętne dla środowiska. Rozwiązania pasywne polegające na wytworzeniu powłok o niskiej adhezji lodu są aktualnym kierunkiem badawczym podejmowanym przez liczne grupy badawcze na świecie, z udziałem dużych koncernów lotniczych czy energetycznych. W nurt ten wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska, w której doktorant podjął się opracowania nowych materiałów powłokowych w postaci nanokompozytów o zaprojektowanych właściwościach hydrofobowych i niskiej adhezji lodu. Pożądane właściwości doktorant zamierzał uzyskać poprzez modyfikację chemiczną żywic epoksydowych w całej objętości oraz zmianę morfologii i topografii powierzchni (przez doktoranta nazywaną teksturyzacją). Modyfikacja objętościowa jest o tyle ważna, że zapewnia pożądane właściwości także w przypadku zarysowania lub powierzchniowego wytarcia materiału.

Tematyka rozprawy jest więc aktualna, dotycząca współczesnych wyzwań technicznych i technologicznych, a także atrakcyjna zarówno z naukowego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Doktorant jasno przedstawił problem badawczy i cel pracy, zaproponował koncepcję jego rozwiązania i bogaty program badawczy.

## **Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy**

Część eksperymentalna pracy poprzedzona jest bardzo krótkim Wstępem teoretycznym, w którym doktorant omawia potrzebę opracowania pasywnych systemów odladzania i zapotrzebowanie na tego typu rozwiązanie, mechanizm powstawania oblodzenia, aktywne systemy antyoblodzeniowe, problem zwilżalności powierzchni oraz jej wpływ na powstawanie oblodzenia, wpływ morfologii powierzchni na zwilżalność, modyfikacje objętościowe i powierzchniowe żywic epoksydowych. Po lekturze tej części pracy odczuwam spory niedosyt, że doktorant szerzej nie omówił aktualnie prowadzonych badań i koncepcji wykorzystywanych w tworzeniu pasywnych systemów antyoblodzeniowych. Literatura z tego zakresu jest bardzo szeroka (jak wspomniałam wcześniej na tą tematykę pracują liczne grupy badawcze, także z Polski), tymczasem cały wstęp teoretyczny bazuje na 30 pozycjach literaturowych i tylko kilka z nich dotyczy bezpośrednio problemu wytwarzania pasywnych systemów antyoblodzeniowych.

Część eksperymentalna pracy jest bardzo szeroka i obejmuje różne aspekty wytwarzania i charakterystyki materiałów kompozytowych na powłoki antyoblodzeniowe. Rozpoczyna ją modyfikacja powierzchni podłoży modelowych (krzemu, szkła, aluminium i stali). Nie do końca rozumiem, w jakim celu przeprowadzono te badania, skoro do modyfikacji objętościowej żywicy epoksydowej i tak wybrano te dodatki, które w tej części pracy nie przyniosły zadowalający wyników.

W kolejnym etapie pracy ustalono najlepszą zawartość napełniaczy, którymi były mikrokrzemionka (30%) oraz nanocząstki  $Al_2O_3$  (9%). W pracy brak jest uzasadnienia, dlaczego wybrano właśnie te 2 napełniacze, nie wynika to także z przeglądu literaturowego. Dalej dla wybranego składu nanokompozytu optymalizowano parametry piaskowania powierzchni, jako kryterium wyboru przyjmując najwyższy kąt zwilżania. Powierzchnie nanokompozytów zarówno przy optymalizacji składu jak i warunków piaskowania modyfikowano powierzchniowo, ale różnymi środkami (w pierwszym przypadku silanem, a w drugim 1% PFOTS w cykloheksanie). Nie jest jasne, dlaczego wykorzystano 2 różne środki.

Następnie przystąpiono do modyfikacji objętościowej żywicy epoksydowej. Zdecydowano się na modyfikację utwardzacza i następnie jego zmieszanie z żywicą. Zoptymalizowano warunki syntezy – wybrano do dalszych badań 3 z nich. Badania nad modyfikacją powierzchniową prowadzono dla 7 rodzajów żywic i 8 modyfikatorów. Na tej podstawie wybrano 23 najbardziej obiecujące modyfikacje. Następnie używając zmodyfikowanych żywic wytworzono próbki kompozytowe zawierające 30% krzemionki i 9% nanocząstek  $Al_2O_3$ , a część z nich dodatkowo poddano procesowi piaskowania.

Zmodyfikowane żywice scharakteryzowano metodami spektroskopii FTIR (w celu wykazania, że modyfikator wbudował się w strukturę żywicy), wykonano także analizę termogravimetryczną TGA oraz DSC (wykazano, że modyfikacje nie wpływają znacząco na stabilność cieplną żywic). Charakterystyka otrzymanych materiałów, tj. modyfikowanych żywic (jako materiału referencyjnego), kompozytów oraz kompozytów poddanych

piaskowaniu obejmowała: pomiary kąta zwilżania, badania odporności na warunki atmosferycznego i wpływ starzenia na zwilżalność, pomiary adhezji lodu, badania właściwości mechanicznych (współczynnik tarcia, próba trójpunktowego zginania) oraz dodatkowo badania aplikacyjne wybranych materiałów.

Taki zakres badań pozwala scharakteryzować i porównać właściwości poszczególnych próbek, natomiast moim zdaniem nie pozwala na zrozumienie i wyjaśnienie zmierzonych właściwości. W szczególności brakuje obserwacji mikrostruktury wytworzonych kompozytów, a zwłaszcza pokazania jednorodności rozmieszczenia cząstek napełniaczy (szczególnie nanocząstki mają silną tendencję do tworzenia aglomeratów, co zwykle jest przyczyną obniżenia właściwości wytrzymałościowych nanokompozytów, a być może wpływać także na zwilżalność i adhezję lodu). Obserwacje mikroskopowe pozwoliłyby także ujawnić obecność porów i pustek w wytworzonych próbkach, a także jakości połączenia cząstek napełniaczy z osnową polimerową. W recenzowanej pracy wszystkie wytworzone próbki mają zaskakująco niskie właściwości wytrzymałościowe (poniżej dwóch MPa), co prawdopodobnie jest spowodowane obecnością pęcherzy i/lub porów, których ilość i wielkość determinuje właściwości mechaniczne, a nie sposób modyfikacji żywicy czy dodatek napełniaczy.

Brakuje mi także w zakresie badań chociaż jakościowego pokazania, w jakim stopniu piaskowanie wpływa na topografię i chropowatość powierzchni, czy rzeczywiście tworzy się hierarchiczna struktura, o której pisze doktorant. I czy modyfikacje żywicy wpływają na tę cechę kompozytu? Wykazanie braku różnic w chropowatości i topografii powierzchni wzmocniłoby wnioskowanie o wpływie grup funkcyjnych i budowy cząsteczki modyfikatora na zwilżalność.

Słabą stroną pracy jest brak jakiegokolwiek próby porównania wyników badań własnych z danymi literaturowymi, zwłaszcza że temat ten jest rozwijany w wielu ośrodkach i publikowany. Ostatnio to dość częste niedociągnięcie w rozprawach doktorskich. Nasze badania nigdy nie są w próżni i powinno nas zainteresować, czy nasze podejście jest lepsze czy gorsze niż to wykorzystywane przez innych badaczy. Zastanawia mnie także, czy wyniki badań aplikacyjnych w tunelu aerodynamicznym i z wykorzystaniem drona są zadowalające i kwalifikują opracowane kompozyty jako potencjalne powłoki antyoblodzeniowe. Skoro takie ma być docelowe zastosowanie opracowanych materiałów, to konieczne wydaje się także przeprowadzenie badań przyczepności do podłoża, a próba zginania powinna zostać wykonana na próbkach z powłoką z opracowanych kompozytów, a nie próbce z samego kompozytu.

### **Formalna strona pracy**

Recenzowana rozprawa ma (przynajmniej dla mnie) nietypowy układ. Przyzwyczajona jestem po pierwsze do szerszego przeglądu literaturowego, rozdziałów opisujących materiały i metodykę badań, dalej wyniki, dyskusję wyników i wnioski (ale może to specyfika mojej dyscypliny). Oczywiście te wszystkie informacje są w poszczególnych rozdziałach, czy podrozdziałach opisujących wyniki badań. Jeśli miałabym wskazać, jakieś braki w tym

zakresie, to trochę nie jest dla mnie jasne, w jakim celu prowadzono badania współczynnika tarcia. Jak on wpływa na przydatność wytworzonych materiałów do wskazanych zastosowań? Praca jest napisana starannie i jest dopracowana pod względem edycyjnym (formatowanie jest spójne, a całość przejrzysta), a wykresy są czytelne. Zauważyłam pewne różnice terminologiczne, głównie w rozdziale dotyczącym próby zginania. Wykresy na Rys. 31 i 32 przedstawiają krzywe naprężenie – odkształcenie w próbie zginania (lub po prostu krzywe zginania). Razi mnie także używanie słowa teksturowanie w odniesieniu do piaskowania. W mojej dyscyplinie tekstura to pewne ukierunkowanie, albo pod względem orientacji, albo układu elementów. Nie wydaje mi się, aby piaskowanie wprowadzało jakiegokolwiek ukierunkowanie w strukturze powierzchni.

### Opinia końcowa

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że pomimo swoich uwag uważam recenzowaną pracę za wartościową pod względem naukowym, podejmującą aktualne wyzwania techniczne i technologiczne. Doktorant przedstawił problem badawczy i jego oryginalne rozwiązanie – wytworzenie nanokompozytów potencjalnie przydatnych jako powłoki antyoblodzeniowe. Opanował także wiele metod badawczych materiałów. Mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. **„Wytwarzanie nanokompozytów z zaprojektowanych właściwościami hydrofobowych i niskiej adhezji lodu”** spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a mgr inż. Michał Piłkowski zasługuje na stopień doktora. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Warszawa, 24 sierpnia 2022