



Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof.ZUT
Wydział Inżynierii Mechanicznej
i Mechatroniki
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie

Szczecin 2019-11-09

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mileny Kurkowskiej
pt. „Bezprądowa metalizacja wielościennych nanorurek węglowych oraz jej wpływ na
przewodność elektryczną i wybrane właściwości kompozytów epoksydowych”**

(wykonana na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej z dnia
16.10.2019r.)

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma formę dopuszczoną Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Na rozprawę składają się streszczenia w języku polskim i angielskim, obszerna część literaturowa poprzedzona wstępem i spisem symboli oraz część doświadczalna, w skład której wchodzi: cel i zakres pracy, charakterystyka surowców, metod badawczych, wyniki badań i ich dyskusja oraz podsumowanie. W końcowej części rozprawy zawarte są także informacje bibliograficzne, z których korzystała doktorantka- w tym 5 z jej udziałem. Rozprawę kończy spis rysunków i tabel. Tekst rozprawy zredagowany został na 180 stronach, zawiera 57 rysunków i 21 tabel. Całość rozprawy Doktorantka podzieliła na 17 tematycznych rozdziałów, do opisu i analizy których wykorzystwała stan wiedzy z 246 pozycji literaturowych.

Ocena merytoryczna rozprawy

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mileny Kurkowskiej, której promotorem jest Pani Profesor Anna Boczkowska należy do jednego z ważniejszych kierunków badań rozwijanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, dotyczy bowiem ważnych współcześnie materiałów jakimi są nanonapełniacze a w szczególności nanorurki węglowe, które znalazły zastosowanie jako wzmocnienia kompozytów i nanokompozytów polimerowych i nie tylko.

Od ponad trzech dekad nanokompozyty polimerowe stanowią dynamiczny kierunek rozwoju w przemyśle tworzyw sztucznych. W materiałach tych fazę ciągłą stanowi osnowa polimerowa, natomiast napełniacz o wymiarach cząstek od 1 do 100 nm. powinien być w niej jednorodnie zdyspergowany, wówczas już niewielka jego ilość (2-5% wag.) w zasadniczy sposób poprawia szereg właściwości wyjściowego polimeru np. elektryczne, mechaniczne, termiczne, barierowe, i inne. Na poprawę właściwości eksploatacyjnych polimerów znaczący wpływ mają charakterystyki nanonapełniacza, jak kształt cząstek, rozmiar cząstek, powierzchnia właściwa, stężenie fazy

rozproszonej. Ponadto właściwości finalne nanokompozytu polimerowego zawierającego nanocząstki węglowe i nie tylko, zależą przede wszystkim od stopnia dyspersji napełniacza i oddziaływań na granicy faz pomiędzy komponentami. Stabilna i homogeniczna dyspersja stanowi wyzwanie dla licznych grup badawczych. Wiele uwagi poświęca się opracowywaniu metod otrzymywania kompozytów o homogenicznej strukturze, w której cząstki napełniacza zostają równomiernie rozproszone w całej objętości ośrodka zapewniając jednorodność właściwości oraz maksymalne wykorzystanie wzmacniającego potencjału fazy rozproszonej. Istnieją trzy główne metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych: metoda bezpośredniego mieszania, metoda polimeryzacji „in situ” oraz metoda rozpuszczalnikowa. Obszar zainteresowań autorki, stanowi metoda bezpośredniego mieszania. Wiadomym jest, że im większa powierzchnia właściwa nanonapełniacza tym samym większa powierzchnia oddziaływań międzyfazowych polimer-napełniacz oraz większy efekt wzmacniający i lepsze parametry eksploatacyjne materiału. Jednocześnie, wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek obserwuje się większą tendencję do gromadzenia się w większe skupiska (agregaty, aglomeraty), brak jednorodności materiału oraz właściwości, i wynikający z tego brak poprawy parametrów eksploatacyjnych materiału, co dało się zauważyć w niektórych wynikach omawianej rozprawy.

Dobór odpowiednich parametrów otrzymywania nanokompozytów oraz odpowiednich składników do otrzymania nanokompozytów umożliwiają otrzymanie materiałów o równomiernym stopniu rozdysponowania nanocząstek w osnowie polimerowej. Nanonapełniacze, takie jak nanorurki węglowe, grafeny, sadza, krzemiany warstwowe czy krzemionka często nie są kompatybilne z organicznymi ośrodkami polimerowymi ze względu na hydrofilowy charakter powierzchni, który jest przyczyną łączenia się cząstek w aglomeraty. Ponadto duża powierzchnia właściwa np. grafenu powoduje znaczącą aglomerację nanopłytek w osnowie polimerowej w wyniku oddziaływań van der Waalsa. Jednakże wyjątkowe właściwości różnych chemicznych odmian nanorurek, takie jak doskonałe właściwości termiczne, mechaniczne i elektryczne, a tym samym możliwość nadania tych właściwości funkcjonalnych polimerom, uzasadniają podjęcie trudu we wprowadzeniu ich do różnych osnow polimerowych. Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek, grupami hydroksylowymi, epoksydowymi, karbonyłowymi czy karboksylowymi jest skuteczną metodą w poprawieniu oddziaływań interfazowych pomiędzy nanocząstkami i polimerem, czego dokonała Doktorantka w etapie oczyszczania nanorurek przed procesem bezprądowej metalizacji.

Jednym z efektów wprowadzenia nanocząstek do osnowy polimerowej mogą być również zmiany temperatur przejść fazowych. Dzieje się tak w wyniku obecności w polimerze nanonapełniaczy, które wpływają na ruchliwość łańcuchów polimerowych, co w niektórych przypadkach skutkuje wzrostem temperatury zeszklenia (T_g) i krystalizacji (T_k). Jest to efek bardzo często obserwowany dla nanocząstek 1D, jak nanorurki czy nanowłókna węglowe, ale również dla nanocząstek kulistych (3D), typu sadza, krzemionka itp., co potwierdzają liczne prace naukowe.

Efekt oddziaływań między polimerem a fazą rozproszoną w badanych układach wielofazowych nie jest jednakowy i zależy zarówno od budowy chemicznej oraz właściwości samej osnowy, jak również rodzaju zastosowanego nanonapełniacza, bądź mieszaniny nanonapełniaczy. Nie pozwala to na sformułowanie jednoznacznych wniosków i wymaga indywidualnej analizy każdego z badanych układów polimerowych, czego podjęła się Autorka rozprawy.

W swoich badaniach pani mgr inż. Milena Kurkowska przeprowadziła prace dotyczące modyfikacji powierzchni wielościennych nanorurek węglowych dla polepszenia ich zwilżalności przez osnowę epoksydową oraz poprawy-nadania przewodności elektrycznej kompozytom na bazie polimerów epoksydowych.

Za punkt wyjścia Doktorantka wykorzystwała wiedzę, którą oferowało jej wieloletnie doświadczenie w dziedzinie bezprądowej metalizacji zdobyte na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, dotyczącą osadzanie powłok Ni -P na podłożach metalicznych,

ceramicznych i polimerowych oraz doświadczenia z wcześniejszych prac nad wpływem mieszania ultradźwiękami na różnych etapach procesu. Badania te pozwoliły na opracowanie składów roztworów, stężeń głównych składników oraz początkowych warunków prowadzenia procesu modyfikacji i bezprądowej metalizacji.

Głównym celem niniejszej rozprawy było:

1. Opracowanie parametrów procesu oczyszczania oraz bezprądowej metalizacji wielościennych nanorurek węglowych pozwalających na otrzymanie powłoki Ni-P na całej powierzchni nanorurek węglowych.
2. Poznanie wpływu bezprądowej metalizacji wielościennych nanorurek węglowych na przewodność elektryczną i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na bazie żywicy epoksydowych.

Zakres prac badawczych obejmował między innymi przygotowanie nanorurek węglowych do modyfikacji poprzez bezprądową metalizację, oczyszczanie powierzchni z zanieczyszczeń węglowych oraz metalicznych, badania nad odpowiednim zaktywowaniem powierzchni nanorurek węglowych, opracowanie parametrów procesu bezprądowej metalizacji na komercyjnie dostępnych wielościennych nanorurkach węglowych, obejmujące opracowanie warunków procesu pozwalających na otrzymanie równomiernej powłoki na wielościennych nanorurkach węglowych oraz otrzymanie serii materiałów kompozytowych z żywicami epoksydowymi o obniżonej lepkości oraz zbadanie rozdyspergowania MWCNT w osnowie polimerowej, a także zbadanie przewodności elektrycznej i wybranych właściwości mechanicznych nanokompozytów.

Patrząc na powyższy zakres, Autorka pracy zobowiązała się do bardzo dogłębnego rozwinięcia zagadnienia, które zostało zaproponowane w tytule Jej rozprawy doktorskiej.

Podczas dokładnej analizy stanu światowej wiedzy zwraca ona czytelnikowi uwagę nie tylko na zagadnienia oczyszczania nanorurek węglowych, modyfikacji ich powierzchni oraz nakładania warstwy metalicznej metodą bezprądową ale również przybliży zagadnienia dotyczące metod ich otrzymywania, właściwości oraz proces funkcjonalizacji. Daje to odbiorcy szerszy pogląd na zagadnienie oraz ułatwia zrozumienie problemów, które mają być rozwiązane.

Rozpoznanie literaturowe, którego Autorka dokonała, wykazało, że modyfikacja powierzchniowa nanorurek węglowych jest bardzo popularnym zagadnieniem w obszarze materiałów kompozytowych, a zmodyfikowane nanorurki bardzo często wykorzystuje się w osnowach polimerowych w celu polepszenia właściwości mechanicznych osnowy, przewodności elektrycznej i termicznej. Omawiane w publikacjach CNT otrzymywane były różnymi metodami, do najpopularniejszej jednak należy CCVD.

W doniesieniach tych niewiele jest jednak informacji odnośnie składu zanieczyszczeń nanorurek węglowych oraz stopnia ich zdefektowania, co ma duże znaczenie podczas ich zastosowań. Nanorurki posiadają różną geometrię. Opisy sposobów modyfikacji są niepełne i niewiele jest materiałów przeglądowych. Można dopatrzeć się zaledwie kilku publikacji dotyczących modyfikacji nanorurek węglowych poprzez bezprądową metalizację powłoką Ni-P. Są one jednak rozbieżne co do wyglądu powłoki na nanorurkach węglowych.

Modyfikowane nanorurki węglowe stosowane były najczęściej jako napełniacze do osnow polimerowych, między innymi epoksydowych. Modyfikacja powierzchniowa miała w tych materiałach różne zadanie, min. polepszenie kontaktu na granicy żywica epoksydowa/CNT, poprawa dyspersji w osnowie, zapobieganie ponownej aglomeracji, poprawa właściwości mechanicznych czy nadanie nowych właściwości. Podkreślano również znaczenie dobrego rozdyspergowania napełniacza w osnowie i podawano szereg metod homogenizacji, przedstawiając ich wady i zalety, bez wskazań co do wyboru konkretnej, na co już wcześniej zwrócono uwagę w niniejszej recenzji.

Analiza stanu wiedzy wykazała, że warunki prowadzenia procesu oczyszczania i modyfikacji

powierzchniowej nanorurek węglowych, jak również późniejsze otrzymywanie materiału kompozytowego jest silnie zależne od stosowanej osnowy i napelnacza.

Przeгляд wiedzy literaturowej, wykryte niejasności i luki wyznaczyły Autorce kierunek prowadzenia badań, które trzeba było szczegółowo opracować w celu wyznaczenia własnej metodyki oczyszczania, bezprądowej metalizacji i otrzymywania materiału kompozytowego żywica epoksydowa/CNT.

Podczas realizacji zaplanowanych badań, na uwagę zasługują, moim zdaniem, następujące osiągnięcia i sukcesy Doktorantki. Po pierwsze za sukces uważam opracowanie skutecznej metody oczyszczanie nanorurek węglowych z zanieczyszczeń „poprodukcyjnych”. Proces prowadzono przy zastosowaniu metody termicznej oraz chemicznej w cieczach. Charakterystyka nanorurek węglowych, której na samym początku prac dokonała Doktorantka pozwoliła na wyznaczenie górnej temperatury stabilności CNT, w której prowadzono wypalanie. Natomiast oczyszczanie chemiczne opierało się na działaniu mieszaniną kwasów (3:2) azotowego(V) i siarkowego(VI) w temperaturze bliskiej wrzenia mieszanki – 70°C. Oczyszczaniu miało za zadanie skutecznie usunąć zanieczyszczenia pochodzenia węglowego i metalicznego przy jednoczesnym zbilansowanym wpływie na degradację struktury powierzchni nanorurek węglowych- co faktycznie zostało zrealizowane i potwierdzone późniejszymi wynikami.

Jako drugi sukces Doktorantki można uznać opracowanie sposobu aktywacji powierzchni CNT, który obejmował metodę dwuetapową Sn/Pd. Pierwotnie zastosowane przez Panią mgr inż. Milenę Kurkowską stężenia składników zostały zmodyfikowane poprzez sprawdzenie wpływu zmiany katalizatora na efekt aktywacji i późniejszej metalizacji. Zastosowała Ona również różne metody homogenizacji roztworu do aktywacji i płukania pomiędzy etapami, w celu określenia najlepszej dla podłoża nanorurek węglowych. Rezultatem podjętych działań było opracowanie warunków aktywacji wielościennych nanorurek węglowych pozwalających na otrzymanie jednorodnie zaadsorbowanych ziaren katalizatora na całej długości nanorurek.

Ostatnim i najważniejszym osiągnięciem w pracy był etap modyfikacji CNT, który dotyczył bezprądowej metalizacji nnanonapelnaczy. Autorka prac na tym etapie wzorowała się na wcześniejszych doświadczeniach dotyczących powłok kompozytowych Ni-P/SiO₂ / TiO₂ / Al₂O₃, co pozwoliło Jej na ustalenie składu podstawowej kąpeli bezprądowej i parametrów procesu. Pojawiający się na tym etapie prac problem obniżenia stabilności kąpeli oraz wzmożonej aglomeracji CNT, powiązany ze znaczną powierzchnią właściwą nanorurek węglowych, rozwiązany został przez Doktorantkę poprzez zastosowanie składników dodatkowych kąpeli, tj. stabilizatora i związku powierzchniowoczynnego. Etap ten udoskonalono jednocześnie modyfikując sposób mieszania, co pozwoliło na uzyskanie powłoki Ni-P równomiernie osadzonej na całej długości nanorurek węglowych, oraz obniżonej zawartości fosforu (2,7%atm.), który znacząco wpływa na amorficzność materiałów.

Końcowy etap pracy wymagał od Doktorantki potwierdzenia tez pracy, że zmodyfikowane poprzez metalizację powierzchnie CNT, będą mogły być wykorzystane podczas wytwarzania nanokompozytów na osnowie epoksydowej oraz wpłyną na zmianę właściwości elektrycznych i innych otrzymanych materiałów. Jako metodę homogenizacji nanorurek węglowych wykorzystano proces kalandrowania żywicy epoksydowej z nanorurkami- co miało również potwierdzenie we wcześniej analizowanych doniesieniach literaturowych, przedstawiających tę metodę jako najskuteczniejszą. W pracy Doktorantka zastosowała żywice o niskiej lepkości, minimalizując w ten sposób powstawanie defektów strukturalnych. W materiałach kompozytowych jak i we wcześniejszych etapach pracy Doktorantka wykorzystwała komercyjne nanorurki węglowe o oznaczeniach NC3100 i NC7000 (niemodyfikowane, oczyszczone i metalizowane) oraz dwa typy żywic epoksydowych- Epidian 52 i EPON 862. Pozwoliło to Autorce na poznanie wpływu rodzaju zanieczyszczeń i stopnia zdefektowania, obecności grup funkcyjnych i modyfikacji nanorurek węglowych na właściwości elektryczne i mechaniczne nanokompozytów.

Przeprowadziła Ona badania reologiczne i ocenę dyspersji, co pozwoliło lepiej zrozumieć i zinterpretować wyniki dotyczące właściwości nanokompozytów.

Na podstawie uzyskanych wyników Autorka poprawnie sformułowała ogólne wnioski końcowe, w których stwierdza, że:

- w celu przeprowadzenia bezprądowej metalizacji wielościennych nanorurek węglowych konieczne jest ich początkowe oczyszczanie w mieszaninie kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI), w podwyższonej temperaturze 70°C aby usunąć z ich powierzchni zarówno amorficzny węgiel jak i resztki katalizatora;
- otrzymanie równomiernej powłoki Ni-P wymaga dostosowanej do zastosowanego podłoża aktywacji (SnCl_2 i PdCl_2), ustalenia stężenia katalizatora, intensywnego płukania między etapami sensybilizacji, aktywacji i osadzania bezprądowego oraz mieszania ultradźwiękami o mniejszej mocy (płuczka ultradźwiękowa);
- zastosowanie etapu reaktywacji podczas przygotowania nanorurek węglowych do bezprądowej metalizacji nie prowadzi do stabilizacji kąpeli bezprądowej, a osadzane na tak przygotowanych nanorurkach węglowych powłoki nie są równomierne;
- skład glicynowego alkalicznego roztworu do metalizacji zaprezentowany w niniejszej pracy pozwala na otrzymanie powłoki Ni-P o obniżonej zawartości fosforu (2%atm.) i o strukturze nanokrystalicznej; stabilność roztworu można podwyższyć poprzez zastosowanie tiomocznika;
- zastosowanie kationowego związku powierzchniowo-czynnego CTAB oraz odpowiedniego mieszania głowicą ultradźwiękową w kąpeli bezprądowej pozwala na polepszenie dyspersji i jednorodności osadzonej powłoki Ni-P na powierzchni nanorurek węglowych;
- na lepkość mieszaniny kompozytowej kluczowy wpływ ma kontakt na granicy żywica epoksydowa – nanorurki węglowe, poprawa kontaktu odbywa się poprzez zmianę charakteru chemicznego powierzchni nanorurek węglowych;
- każda kolejna modyfikacja nanorurek węglowych prowadzi do obniżenia właściwości elektrycznych nanokompozytów ze względu na skracanie nanorurek węglowych;
- wprowadzenie nanorurek węglowych do osnowy epoksydowej skutkuje zwiększeniem wytrzymałości na zginanie polimerów epoksydowych;
- modyfikacja powierzchni nanorurek węglowych zastosowanych w nanokompozytach o osnowie epoksydowej prowadzi do poprawy właściwości mechanicznych nanokompozytów.

Na uwagę zasługuje również szeroki zakres przeprowadzonych badań, wskazujących na dobre przygotowanie merytoryczne Doktorantki w wielu rozbieżnych dziedzinach inżynierii materiałowej: od chemicznej modyfikacji nanocząstek, modyfikacji polimerów, poprzez badanie ich morfologii, fizykochemii, właściwości mechanicznych i użytkowych.

W swoich badaniach Doktorantka korzystała z nowoczesnych metod badawczych. Zostały one prawidłowo dostosowane do problemów, jakie musiała rozwiązywać.

Zapewne wykorzystanie specjalistycznej aparatury i interpretacja wyników pomiarów nie mogą być przypisane w całości Doktorantce, ponieważ zawsze wymaga to współpracy ze specjalistami, a przede wszystkim z Promotorem.

Podsumowując moją ocenę rozprawy mgr inż. Mileny Kurkowskiej stwierdzam, że z punktu widzenia fachowości realizowania pracy badawczej, spełnia Ona z nawiązką oczekiwania stawiane w tym zakresie kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych.

Z obowiązku recenzenta wspomnę też o drobnych ale nielicznych błędach, przede wszystkim o charakterze edytorskim, tzw. „literówki” (str.16, 18, 19, 32, 111) lub brak znaków interpunkcyjnych jak również określenie „standardowa” np. temperatura, stężenie i tp. – bez wskazania jakie to są konkretne wartości. Innym przykładem jest określenie „spadek właściwości” jest ono potoczne i często występuje w opracowaniach, trafniejszy byłby zwrot np. „pogorszenie lub zmiana właściwości”.

W kilku miejscach w pracy pojawiły się rozbieżności co do czasu procesu chemicznego oczyszczania, np. na str. 70-proponowane czasy to: 15 min., 1,5h, 24h a na str. 85: 15 min., 3h, 24h; jak również temperatury procesu termicznego oczyszczania- w całej pracy pojawiała się temperatura 400°C, natomiast w podsumowaniu 450°C.

Autorka w metodologii badawczej powołała się na nieaktualną normę PN EN 178:1998-została ona zastąpiona normą PN EN 178:2003 (wersja anglojęzyczna).

Szkoda również, że nie ma wyraźnie zaznaczonego aspektu aplikacyjnego dla wytworzonych nanokompozytów epoksydowych, ale jest to zapewne tematyka dalszych prac badawczych Doktorantki i posłuży do kolejnych awansów zawodowych.

W analizie tekstu rozprawy nie dopatrzyłam się również następujących informacji:

- jakie ilości wielościennych nanorurek węglowych były jednorazowo modyfikowane (Autorka podaje jedynie w jakiej kolbie i ile roztworu, bez ilości wagowej CNT),
- ile wykonano prób oczyszczania i bezprądowej metalizacji dla poszczególnych rodzajów nanorurek i jaka jest powtarzalność wyników,
- w jaki sposób w etapie metalizacji nanorurek węglowych było wykorzystane mieszanie mechaniczne, o którym jest mowa na str. 76,
- dlaczego wyniki badań reologicznych w pracy są przedstawione dla kompozytów zawierających 1% mas. nanorurek a np. wyniki badań mechanicznych dla 0,33%mas.- czy pozostałe udziały w kompozytach były również zbadane?

Wymienione wyżej niedociągnięcia, mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy. Praca doktorska Pani mgr inż. Mileny Kurkowskiej stanowi dojrzałe studium przedstawionego problemu naukowego. Publikacje Doktorantki (4 pozycje) znajdują już oddźwięk w środowisku naukowym.

Rozprawa doktorska została starannie przygotowana pod względem edytorskim, została napisana przejrzysto i poprawnie od strony językowej.

Biorąc pod uwagę tematykę i zakres przeprowadzonych badań oraz dużą wartość naukową otrzymanych rezultatów z całym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Mileny Kurkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Erbietta Resawin