

Rzeszów, 14.12.2019 r.

Maciej Heneczkowski dr hab. inż.  
Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Zakład Kompozytów Polimerowych

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Mileny Kurkowskiej**

zatytułowanej:

**„Bezprądowa metalizacja wielościennych nanorurek węglowych oraz jej wpływ na przewodność elektryczną i wybrane właściwości kompozytów epoksydowych”**

*Podstawą do opracowania niniejszej recenzji było zlecenie  
Pana Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej,  
prof. dr. hab. inż. Jarosława Mizery*

### Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Kurkowskiej została wykonana w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (WIM). Promotorem pracy była prof. dr hab. inż. Anna Boczkowska – znanej w dyscyplinie inżynierii materiałowej z licznych znaczących opracowań dotyczących konstrukcyjnych kompozytów polimerowych, w tym także tych, wzmacnianych nanonapełniaczami węglowymi. Praca została wydana w postaci broszury zawierającej 180 stron druku. Na całość rozprawy obok tekstu składa się 57 rysunków i 21 tabel oraz 246 cytowanych pozycji literaturowych. Manuskrypt składa się z 17 rozdziałów oraz bibliografii. Został on także uzupełniony o streszczenie w języku polskim i angielskim, spis skrótów stosowanych w tekście, rysunków i tabel. Pod względem układu pracy jest ona napisana w sposób przejrzysty i typowy dla dysertacji doktorskich.

Doktorantka jest współautorką 6 artykułów, w tym jednego w czasopiśmie z listy JCR (*Chemical Physics Letters* **702**, 38-43, 2018), dotyczących tematyki zbliżonej lub tożsamej z problematyką realizowaną w rozprawie oraz 3 komunikatów na krajowych konferencjach naukowo-technicznych.

### Merytoryczna ocena rozprawy

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy istotnego z punktu widzenia inżynierii materiałowej i technologii materiałów polimerowych z osnowami z żywic epoksydowych i napełniaczami należącymi do grupy nanocząstek węglowych, a ściślej nanorurek węglowych (CNT). Spośród nanocząstek węglowych z CNT, obok grafenu, związane są liczne publikacje i

nadzieje na opracowywanie materiałów spełniających wymagania niezbędne do zastosowania ich w elementach konstrukcji lotniczych. Wynika to z faktu, że obok zakładanej poprawy właściwości wytrzymałościowych tworzyw polimerowych, tego typu nanocząstki, przy określonym dodatku, nadają kompozytom właściwości elektroprzewodzące. Pewnym ograniczeniem dla stosowania CNT jest z jednej strony ich cena, z drugiej – otrzymywanie ich w formie jednościennych (SWCNT) i wielościennych (MWCNT).

Rozprawa jest podzielona na 2 tematyczne grupy zagadnień:

- oczyszczanie CNT, ich modyfikację powierzchniową oraz charakteryzację uzyskanych produktów,
- otrzymywanie kompozytów epoksydowo-CNT i badanie właściwości otrzymanych materiałów.

Tym zagadnieniom był także podporządkowany przegląd literatury. Autorka szczególnie wiele uwagi poświęciła tematyce metalizacji chemicznej (bezprądowej), w tym: otrzymywaniu, oczyszczaniu i przygotowaniu powierzchni CNT oraz rozważaniom dotyczącym stosowanych kąpielii i mechanizmowi osadzania metali na podłożu węglowym. Pragnę w tym miejscu podkreślić bardzo dobrą jakość opracowania tej części rozprawy. Tak dokonany przegląd literatury ułatwił Autorce wybór składników kąpielii do kolejnych etapów prowadzących do metalizacji CNT, w tym: doboru stężeń reagentów, czynników buforujących i związków kompleksujących, katalizatora, temperatury poszczególnych operacji i czasu ich trwania. W tej dziedzinie Autorce niewątpliwie pomogło doświadczenie zdobyte podczas realizacji pracy magisterskiej (pozycja 107 w spisie literatury) oraz doświadczenie zespołu badawczego WIM (pozycja 108 w spisie literatury). Dobrze zaplanowana i zrealizowana część doświadczalna prac związanych z metalizacją CNT pozwoliła na uzyskanie produktów stosunkowo równomiernie pokrytych powłoką metaliczną, bez nadmiernych strat nakładanego niklu. Potwierdziły to w sposób przekonujący profesjonalnie wykonane analizy mikroskopowe (BF-STEM) oraz analiza jakościowo-ilościowa XPS. Uzyskane pokrycie CNT NiP jest regularne, a udokumentowanie tego oraz poszczególnych etapów poprzedzających metalizację za pomocą mikroskopii BF-STEM (rys. 16-1 – 16-10 i 16.12 – 16.13) zasługuje na szczególne podkreślenie. Te badania oraz wyniki oznaczeń XPS pozwoliły Autorce na zoptymalizowanie warunków bezprądowej metalizacji CNT.

W tym względzie mam uwagę dotyczącą roli palladu wypełnianej podczas metalizacji CNT. Sądzę, że Pd spełnia raczej rolę swego rodzaju zarodka nowej fazy (nukleanta), który ułatwia osadzanie niklu na tak powstałych centrach. Nie byłby to zatem katalizator rozumiany jako czynnik przyspieszający chemiczną reakcję redukcji jonów  $Ni^{2+}$ . Czy mogę prosić o komentarz Doktorantki na ten temat podczas obrony rozprawy?

Autorka dokonała także rozległego przeglądu literatury na temat wpływu dodatku CNT na właściwości elektryczne i wytrzymałościowe kompozytów epoksydowych. Zacytowane pozycje są w zdecydowanej większości artykułami źródłowymi opublikowanymi na przestrzeni ostatnich kilku lat. To oraz bogate doświadczenie grupy badawczej pozwoliło

Doktorantce na wybór odpowiednich sposobów wykonania kompozytów oraz metod służących do scharakteryzowania ich budowy i właściwości.

W recenzowanej pracy został w mojej ocenie niewystarczająco podkreślony cel prowadzonej metalizacji CNT. Kompozyty epoksydowe z niemetalizowanymi CNT mają bowiem znacznie lepszą przewodność elektryczną niż te zawierające metalizowane CNT, a właściwości wytrzymałościowe tych kompozytów nie różnią się w istotnym stopniu od produktów otrzymanych z wyjściowymi nanonapełniaczami.

Sprostowania wymaga nieścisłość dotycząca opisu składu chemicznego żywicy Epidian 52. Jest to eter bisglicydylowy bisfenolu A (co zostało dobrze przedstawione na rys. 14-1a) z dodatkiem rozcieńczalnika – eteru butylowoglicydylowego. Ten dodatek zapewnia uzyskanie kompozycji epoksydowej o umiarkowanej lepkości (~500 mPa·s). Z tym wiąże się niewłaściwe wytłumaczenie znacznej różnicy lepkości pomiędzy żywicą Epon 862 a żywicą (właściwie kompozycją) Epidian 52 zamieszczone na str. 79.

Doktorantka opracowała metodykę przygotowywania kompozytów CNT-epoksydowych z zastosowaniem trójwalcarki, która zapewniła dobre zdyspergowanie nanonapełniacza w mieszaninie (potwierdzeniem tego są zdjęcia SEM pokazane na rys. 16-32c,d), co spowodowało otrzymanie materiału o dobrej wytrzymałości na obciążenia statyczne – wytrzymałość zginanie. W przypadku żywicy Epon 862 Autorka uzyskała zaś kompozyt z nanorurkami NC3100 pokrytymi NiP o także wyraźnie poprawionej w stosunku do wyjściowego materiału (rys. 16-37) udarności. Przewodność elektryczna kompozytów jest znacznie mniejsza niż w przypadku kompozytów epoksydowych z nieoczyszczonymi, jak i oczyszczonymi chemicznie CNT. W przypadku kompozytów epoksydowo-CNT-NiP korzystną cechą jest mniejsza zależność ich przewodnictwa elektrycznego od zawartości nanonapełniacza, co może mieć znaczenie w przypadku zastosowania tych materiałów na konstrukcyjne elementy specjalne, gdzie w trakcie procesu technologicznego mogą się pojawiać fluktuacje zawartości dodatków. Doktorantka wykonała także pomiary chemoreometryczne kompozycji Ep52 o 1 % zawartości CNT w temperaturze 25 °C za pomocą reometru typu ARES. Badania te pozwoliły prześledzić kinetykę sieciowania kompozycji i wpływu na nią nanocząstek. Szybkość przyrostu modułu zachowawczego w czasie okazała się znacząco mniejsza dla nienapełnionej żywicy niż dla kompozycji z dodatkiem CNT zarówno niemodyfikowanych, jak i metalizowanych. Te różnice Autorka tłumaczy prawdopodobnym katalitycznym działaniem CNT na łatwość otwarcia pierścienia epoksydowego, Taką hipotezę można uznać za uzasadnioną. W przypadku żywicy Epon862 nie zaobserwowano podobnej zależności, co Autorka tłumaczy znacznie większą lepkością kompozycji i utrudnionym dostępem reagentów do powierzchni CNT.

Rozprawę zamykają podsumowania i wnioski wynikłe z przeprowadzonych eksperymentów, w których Autorka podała optymalne warunki prowadzonej modyfikacji CNT oraz przygotowania kompozytów epoksydowo-CNT i wskazała na kierunki poprawy ich właściwości. Na końcu pojawiają się wnioski o charakterze ogólnym, które mogą okazać się bardzo cenne podczas kontynuacji badań nad procesem metalizacji CNT, aktywacji ich

powierzchni oraz komponowania składu kompozytów polimerów epoksydowych z tymi nanocząstkami.

### Uwagi szczegółowe

W tej części recenzji pragnę zwrócić uwagę na dyskusyjne sformułowania, które wydają mi się mało precyzyjne lub błędne:

- Autorka używa w stosunku do CNT określenia „współczynnik proporcji”, co powinno być zastąpione „współczynnikiem kształtu”,
- w miejsce stosowanego w rozprawie słowa „rozdispersowanie” CNT należy użyć „zdispersowanie” lub „rozproszenie”,
- do poprawy zdispersowania CNT w osnowie epoksydowej stosowana była trójwałcarka, nie zaś kalander,
- na str. 28 w trzecim wierszu od dołu pierwszego akapitu „...wydajnego przenoszenia właściwości na połączeniu CNT-osnowa polimerowa” proponuję zamienić na określenie: ...wydajnego przenoszenia właściwości na granicy faz (lub: na powierzchni międzyfazowej) CNT-osnowa polimerowa,
- na str. 29 nazwę polimeru *poli(fenylenowy winylen)* należy zastąpić przez *polifenylenowinylen*,
- na str. 34 w równaniach reakcji chemicznych 3, 4, 5 użyto strzałki „ $\leftrightarrow$ ”, która jest zarezerwowana dla przedstawiania mezomerycznych struktur granicznych. Powinna zostać zastąpiona przez przez 2 strzałki:  $\rightleftharpoons$  lub znak równości,
- na str. 35 w trzecim wierszu od dołu określenie: “prowadzonych na laboratorium...” należy zastąpić przez “prowadzonych w laboratorium...”,
- w ostatnim wierszu tabeli 7-3 (str. 43) chodzi zapewne o kwas itakonowy (nie „izotoniczny”),
- str. 41 w trzecim wierszu od dołu pierwszego akapitu zdanie powinno brzmieć: „...powierzchni i nanometrycznym rozmiarze jak to ma miejsce w przypadku nanorurek węglowych”,
- na str. 63 podano omyłkowo odsyłacz do rys. 12-4, zamiast 11-4,
- końcowa część zdania ze str. 69 wiersz 6 od góry lepiej brzmiałaby tak: „...czasu wygrzewania w tej temperaturze.”,
- w równaniu chemicznym 14 (str. 74) zniknęły po prawej stronie 2 atomy chloru,
- na str. 79 skrót jednostki lepkości żywic epoksydowych podano jako mPa·m, zamiast mPa·s,
- str. 100, drugi wiersz od góry “wyredukowanie” powinno zostać zmienione na „zredukowanie”
- str. 108, wiersz 11 od góry “Parametr temperatury...” proponuję zastąpić przez „Temperatura...”,
- str. 136, rys. 16-27 oraz str. 137, rys. 16-28: G' nie jest modułem zespolonym, lecz modułem zachowawczym,

- str. 138, wiersz 2 od góry drugiego akapitu  $G'$  nie jest modułem stratności, lecz zachowawczym, modułem stratności – to  $G''$ ,
- str. 141 niejasne sformułowanie: „Największy wpływ na przebieg utwardzania mają nanorurki węglowe w pierwszych etapach procesu [41, 233]. Wówczas rejestruje się zmiany energii aktywacji i szybkości reakcji utwardzania.”

### **Konkluzja**

Rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Kurkowskiej wnosi szereg znaczących informacji na temat metod przygotowania i metalizacji wielościennych CNT oraz opracowania nowych ich kompozytów z osnową epoksydową. W związku z tym oceniam pozytywnie jej wartość merytoryczną, stwierdzam także, że spełnia ona wymagania stawiane tego typu opracowaniom i proszę Radę Naukową Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów związanych z obroną przedstawionej mi do zaopiniowania dysertacji.

  
Maciej Heneczkowski