

**AGH**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW

Dr hab. inż. Kinga Pielichowska

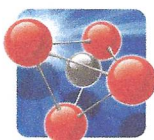
Kraków, 2.09.2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Kisiela
pt. „Polimery epoksydowe o uporządkowanej strukturze molekularnej”**

Praca doktorska mgr inż. Macieja Kisiela pt. „Polimery epoksydowe o uporządkowanej strukturze molekularnej” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Promotorem pracy była dr hab. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz, a promotorem pomocniczym dr inż. Jaromir Lechowicz. Część badań wykonano we współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze oraz z Instytutem Chemii Makromolekularnej Czeskiej Akademii Nauk w Pradze.

Znaczenie problematyki

Tematyka dysertacji dotyczy aktualnej i intensywnie badanej w ostatnich latach tematyki badawczej, jaką jest opracowanie nowych polimerów epoksydowych o wysoce uporządkowanej strukturze, w oparciu o ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe sieciowane aminami aromatycznymi, jak również ich wykorzystania do otrzymywania kompozytów z wybranymi napełniaczami węglowymi. Ogólnie, polimery ciekłokrystaliczne wykazują interesujące właściwości, m.in. optyczne i termomechaniczne, natomiast żywice epoksydowe są jednymi z najczęściej stosowanych polimerów chemoutwardzalnych, w szczególności jako matryce różnego rodzaju kompozytów. Do ich podstawowych zalet zalicza się przede wszystkim łatwość i różnorodność modyfikacji, zarówno w odniesieniu do ich budowy chemicznej, jak i poprzez fizyczne wprowadzenie różnego rodzaju dodatków. Ingerencja w budowę chemiczną żywic epoksydowych stanowi kolejny krok w

**WIMiC****Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów i Kompozytów**al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 44 47, fax +48 12 12 617 33 71
e-mail: biomat@agh.edu.pl

kierunku zaprojektowania i wytwarzania zaawansowanych materiałów polimerowych. Ze względu na niezwykle dynamiczny w ostatnich latach rozwój elektroniki i telekomunikacji, postępującą miniaturyzację urządzeń i wynikającą z tego potrzebę dostarczenia współczesnej technice nowoczesnych i zaawansowanych materiałów, wybór niniejszej tematyki wydaje się być jak najbardziej uzasadniony.

Ocena rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Macieja Kisiela liczy łącznie 145 stron i składa się z czterech głównych rozdziałów. Praca obejmuje część teoretyczną i badawczą, zakończona jest wnioskami. Na początku pracy znajduje się indeks używanych skrótów, które ułatwiają czytelnikowi poruszanie się po pracy i jej zrozumienie, cel i zakres pracy oraz wstęp. Na końcu pracy znajdują się spis literatury liczący 204 pozycje oraz streszczenia pracy w języku polskim i angielskim. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty.

Po jednostronicowym ogólnym wstępie pojawia się cel pracy, którym było *„uzyskanie anizotropowych, wysoce uporządkowanych polimerów, zsyntetyzowanych w wyniku utwardzania ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych aromatycznymi aminami, a następnie wykorzystanie tych polimerów jako matryce kompozytów.”*. Następnie Doktorant przedstawił zakres realizowanych prac badawczych, który obejmował:

- otrzymanie liniowych i ugiętorzeniowych ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych,
- charakterystykę termiczną otrzymanych monomerów,
- badania procesu sieciowania żywic przy użyciu różnych utwardzaczy aminowych,
- badania nad sieciowaniem otrzymanych monomerów w polu magnetycznym, mające na celu ustalenie warunków sieciowania pozwalających na otrzymanie materiałów o anizotropowej i uporządkowanej strukturze,
- badania wpływu pola magnetycznego na morfologię oraz właściwości termiczne i termomechaniczne otrzymywanych materiałów,
- otrzymanie ciekłokrystalicznych kompozytów epoksydowych.

Część teoretyczna pracy obejmuje 56 stron i stanowi kompendium wiedzy dotyczące ciekłych kryształów, ich zastosowania oraz ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych. Pierwszy rozdział części teoretycznej stanowi wprowadzenie dotyczące stanu ciekłokrystalicznego, a w następnych znaleźć można podstawowe informacje dotyczące podziału ciekłych kryształów na liotropowe i termotropowe. Dalej znajduje się charakterystyka różnego typu termotropowych ciekłych kryształów, w tym nematycznych, cholesterolowych, smektycznych substancji ciekłokrystalicznych oraz ciekłokrystalicznych faz kolumnowych. Następnie zaprezentowano obszar zastosowań

polimerów ciekłokrystalicznych począwszy od elektroniki aż po zastosowania biomedyczne.

W następnym podrozdziale scharakteryzowano ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe. Omówione zostały metody syntezy, jak również rodzaje utwardzaczy stosowanych w ciekłokrystalicznych żywicach epoksydowych. Następny podrozdział dotyczy przebiegu procesu sieciowania żywic epoksydowych, w szczególności wpływu warunków procesu na uporządkowanie i powstawanie fazy ciekłokrystalicznej oraz możliwości wykorzystania różnicowej kalorymetrii skaningowej z modulacją temperatury (TMDSC) do badania przebiegu sieciowania. W kolejnym podrozdziale omówione zostały kompozyty otrzymywane w oparciu o ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe oraz silseskwioksany, włókna węglowe, nanorurki węglowe, grafen i inne napełniacze.

Część teoretyczna została dobrze zaplanowana, stanowi właściwe i potrzebne wprowadzenie do zagadnień i problemów poruszanych w dalszych rozdziałach pracy, jednak podczas jej lektury można odczuwać pewien niedosyt i wskazane byłoby bardziej dogłębne omówienie tematu, np. w podrozdziale 1.1 Stan ciekłokrystaliczny. Praca napisana jest poprawnie stylistycznie, a strona edytorska pracy jest na dobrym poziomie. Uwagę zwracają dobrej jakości rysunki i starannie przygotowane schematy reakcji chemicznych. Wydaje się jednak, że ponieważ praca napisana jest w języku polskim, opisy na rysunkach zaczerpniętych ze źródeł anglojęzycznych (Rys. 4, Rys. 20) również powinny być podane w języku polskim.

Pojawiają się również wtrącenia z języka potocznego (niesamowite, reakcja startuje) i anglicyzmy (np. spacer, dyrektor). Doktorant nie ustrzegł się tutaj drobnych błędów i nieścisłości:

- str. 19 „Blokami budulcowymi takich faz są pęcherzyki...”;
- str. 27 „substraty ogrzewa się do przytoczonej temperatury...”;
- str. 29 „Utlenianie to jest wyjątkowo wygodne w przeprowadzaniu...”;
- str. 33 „Różnorodność produktów jest niesamowita...”;
- str. 40 zamiast „błędy ewaluacji” powinno raczej być „błędy interpretacji”;
- str. 41 pojawia się informacja „...zaletami TMDSC, w porównaniu do klasycznego DSC, jest możliwość wyznaczenia temperatury zeszklenia w pełni utwardzonych układów, gdzie jest to niemożliwe metodą tradycyjną” – dla układów w pełni utwardzonych przejście szkliste nie występuje z uwagi na brak ruchów segmentowych, natomiast wyznaczenie temperatury zeszklenia jest oczywiście możliwe dla układów niecałkowicie usieciowanych, stosując zarówno konwencjonalną metodą DSC, jak i TMDSC;
- str. 42 „...chęć uzyskania korzystnej ceny jest przeważana przez...”;

- str. 47 i w dalszej części pracy używane jest pojęcie „przełomu próbki”, podczas gdy w inżynierii materiałowej i krystalografii za bardziej poprawne uznaje się pojęcie „przełamu” (próbkę przełamujemy, nie przełamujemy);
- str. 54 „przypisuje się powodowanie poprawy właściwości mechanicznych...”;

W części doświadczalnej znajduje się wykaz stosowanych substratów, opis używanej aparatury oraz przepisy preparatywne. Na uwagę tutaj zasługuje szeroki zakres części preparatywnej pracy, jaką Doktorant wykonał syntezując kolejne ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe.

W kolejnym rozdziale mgr Kisiel przedstawił uzyskane wyniki badań dla układu otrzymanego z ciekłokrystalicznego monomeru prętopodobnego oznaczonego jako MU22. W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę NMR otrzymanych monomerów w celu potwierdzenia struktury chemicznej otrzymanych związków. W następnym podrozdziale zaprezentowano wynik badań uzyskanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej dla otrzymanej żywicy ciekłokrystalicznej, stosowanych utwardzaczy oraz napełniaczy. W kolejnym podrozdziale opisane zostały wyniki badań procesu sieciowania żywic, w tym wyniki badań DSC, obserwacji mikroskopowych i wyniki uzyskane przy zastosowaniu wieloczęstotliwościowej różnicowej kalorymetrii skaningowej z modulacją temperatury (TOPEM DSC). Doktorant zaprezentował tutaj interesujące wyniki dotyczące weryfikacji przypuszczenia, że w trakcie ogrzewania próbek w warunkach pomiaru DSC zachodzą procesy, których zakresy temperaturowe częściowo się pokrywają. Postawiona została teza, że w początkowych etapach tworzenia się mezofazy, rozpoczyna się również proces sieciowania żywicy. Tak sformułowana teza została zweryfikowana przy użyciu metod DSC i TOPEM DSC oraz dodatkowo metodą NMR. W odniesieniu do tej części badań nasuwa się pytanie:

- w jaki sposób można wytłumaczyć zmianę kształtu pików przy 110-140°C (pojawienie się dwóch nakładających się pików) po wcześniejszym podgrzaniu żywicy do 127 lub 130°C, podczas gdy dla żywicy nie poddanej obróbce termicznej obserwuje się pojedynczy pik? Widoczna jest również zmiana we wzajemnych proporcjach obu pików. Należy zauważyć, że podobny efekt widoczny jest dla żywicy niepodgrzewanej wcześniej, ale modyfikowanej nanopłytkami grafenu (Rys. 41).

Następnie, również za pomocą metody DSC dokonano doboru optymalnych warunków sieciowania otrzymanych żywic z poszczególnymi napełniaczami w celu otrzymania anizotropowych ciekłokrystalicznych kompozytów epoksydowych. W tym celu zbadano układy sieciowane w różnych temperaturach i przez różny okres czasu. Ponadto w celu uzyskania uporządkowania molekularnego, sieciowanie prowadzono w polu magnetycznym o indukcji od 0,1 do 1,2 T.

W kolejnym podrozdziale opisane zostały wyniki badań rentgenograficznych również mające na celu dobór optymalnych warunków sieciowania żywic w kompozytach. Następnym etapem badań związany był z badaniami wybranych właściwości otrzymanych żywic i ich kompozytów. Zbadano właściwości termiczne otrzymanych materiałów oraz wykonano badania rentgenograficzne. Wykonano również badania mikrostruktury przełamów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Wyniki badań uzyskanych za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej potwierdziły wyniki badań DSC i podobnie jak wyniki wcześniejszych badań potwierdziły wpływ pola magnetycznego na stopień uporządkowania struktury otrzymywanych materiałów. Kolejnym etapem badań dotyczyło możliwości otrzymania anizotropowego polimeru epoksydowego wychodząc z monomeru ugiętorzeniowego o banano-kształtnej cząsteczce oznaczonego jako MBU22. Badania prowadzone były według podobnej procedury jak dla monomeru MU22. Tutaj jednak nie udało się otrzymać materiału o uporządkowanej strukturze.

W odniesieniu do części doświadczalnej i wyników badań nasuwają się pewne uwagi:

- str. 65 w opisie analiz wykonywanych metodą DSC pojawia się informacja, że masa próbek wynosiła 0-40 mg, podczas gdy dobra praktyka w analizie termicznej zaleca stosowanie zbliżonych mas próbek w obrębie badanej serii. W szczególności dotyczy to materiałów polimerowych ze względu na ich słabe przewodnictwo cieplne. Na Rys. 37 masa próbek różni się o prawie 50%, na innych - np. Rys. 35 - różnice są w akceptowalnym zakresie;
- str. 81, Rys. 44 i 41 – na krzywych DSC widoczny jest jeszcze niewielki efekt endotermiczny odpowiednio przy około 185 i 165°C;
- str. 84, prawa kolumna tabeli – powinno raczej być 3,3'-DDM zamiast 4,4'-DDM;
- str. 90 „...przejście fazowe odwracalne, sieciowania nieodwracalne...” – w warunkach pomiaru za pomocą DSC z modulacją temperatury dla przejść fazowych, takich jak np. topnienie obserwuje się zarówno składowe odwracalne jak i nieodwracalne, podczas gdy na termogramach dla procesów krystalizacji, rekrystalizacji i zimnej krystalizacji widoczne są jedynie składowe nieodwracalne, pomimo że krzepnięcie jako proces w skali makroskopowej jest procesem odwracalnym; analizując proces topnienia w warunkach pomiaru TMDSC należy zwrócić uwagę, że warunki pomiaru sprzyjają procesom rekrystalizacji, czego przejawem są efekty o charakterze egzotermicznym na składowej nieodwracalnej - widoczne na Rys. 43 i 44;
- str. 93 „...Nie pojawiają się już na termogramach efekty pochodzące od topnienia aminy, co daje przypuszczenia o braku jej nieprzereagowanej postaci...” – jednak pomimo tego widoczny jest szeroki pik egzotermiczny związany z sieciowaniem żywicy, w którym bierze udział amina, co z kolei wskazuje na obecność

nieprzereagowanej aminy; brak pików pochodzącego od topnienia może być związany z jej rozpuszczeniem w żywicy i związanym z tym utrudnieniem procesu krystalizacji;

- czy nigdzie na termogramach nie zaobserwowano przejścia do fazy smektycznej?

Powyższe uwagi krytyczne nie wpływają jednak na jednoznacznie pozytywną ocenę całej pracy, w której prawidłowo zaplanowane i poprawnie przeprowadzone badania doprowadziły do zrealizowania postawionego na początku celu pracy. Jakość opracowania wyników badań oraz merytoryczna dyskusja wyników świadczą o dużej wiedzy Autora w zakresie podjętej tematyki badawczej.

Szczególnym osiągnięciem Doktoranta było niewątpliwie otrzymanie materiałów epoksydowych o uporządkowanej strukturze, zbadanie wpływu warunków sieciowania, w tym wpływ pola magnetycznego na właściwości otrzymywanych żywic, jak i ich kompozytów.

Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań, opisane w recenzowanej pracy mają istotne znaczenie naukowe i wnoszą istotny wkład w wiedzę w zakresie nowych ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych oraz ich kompozytów. Opracowanie i scharakteryzowanie nowych układów ciekłokrystalicznych i ich wybranych kompozytów stanowi element nowości naukowej oraz może być wykorzystane w przyszłości w praktyce w różnych dziedzinach techniki.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Macieja Kisiela pt. „Polimery epoksydowe o uporządkowanej strukturze molekularnej” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Macieja Kisiela do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kinga Porebska