

Łódź, dn.12.03.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 213

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Paulina Nakonieczna – Dąbrowska

pt.” Opracowanie cieczy zagęszczanych ścinaniem z dodatkiem napelniaaczy węglowych, cechujących się wysokim stopniem absorpcji siły uderzenia”

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz

Promotor pomocniczy: dr inż. Łukasz Wierzbicki

1. Wybór tematu badawczego

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój badań w obszarze inżynierii materiałowej, ze szczególnym uwzględnieniem badań nad właściwościami tzw. materiałów inteligentnych (ang. smart materials). Materiały inteligentne to takie, które w kontrolowany sposób zmieniają swoje właściwości pod wpływem zewnętrznego bodźca. Należą do nich materiały odwracalnie zmieniające kształt, barwę, temperaturę, właściwości reologiczne (lepkie i sprężyste), a także emitujące światło oraz materiały z pamięcią kształtu itp.

Materiały inteligentne znalazły zastosowanie w wielu branżach przemysłu i obszarach życia codziennego, w tym w obszarze zapewnienia bezpieczeństwa i ochrony życia ludzkiego. Materiały takie są stosowane w konstrukcjach urządzeń tłumienia drgań oraz hałasu, projektowaniu odzieży i sprzętu ochronnego zabezpieczającego przed urazami, a nawet utratą zdrowia i życia.

Celem prezentowanej pracy – będącej elementem badań zmian właściwości reologicznych cieczy inteligentnych - było opracowanie optymalnego składu cieczy zagęszczanej ścinaniem modyfikowanej napelniaaczami węglowymi, tak aby poprawić jej właściwości reologiczne (wielkość skoku lepkości) oraz zdolność do absorpcji siły

uderzenia w odniesieniu do cieczy zagęszczanych ścinaniem bez dodatku napełniaczy węglowych. Mimo opublikowania w literaturze przedmiotu sporej liczby prac nie udało się w pełni wyjaśnić mechanizmu efektu zagęszczania ścinaniem oraz wpływu napełniaczy węglowych na ten efekt, pomimo zaproponowania wielu hipotez tego zjawiska.

Podjęcie tego zagadnienia w recenzowanej pracy uważam za w pełni uzasadnione zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Badania takie odpowiadają najnowszym trendom badawczym związanych z opracowywaniem szerokiej gamy nowych materiałów należących do grupy tzw. materiałów inteligentnych i najnowszych trendów badawczych reologii oraz co szczególnie ważne stwarzają szerokie możliwości aplikacyjne.

2. Charakterystyka pracy

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marcina Leonowicza, zaś promotorem pomocniczym był dr inż. Łukasz Wierzbicki. Jest ona kontynuacją wieloletnich badań właściwości nowych inteligentnych materiałów prowadzonych przez promotora pracy.

Praca składa się z ośmiu rozdziałów, wniosków oraz spisu literatury zawierającego 147 pozycji, z czego 3 to publikacje, w których Doktorantka była ich współautorem. Całość zawarta jest na 116 stronach.

We wprowadzeniu i rozdziale II Doktorantka przedstawiła istotę zjawiska zagęszczania ścinaniem oraz rys historyczny ewolucji zmian konstrukcyjnych i materiałowych dotyczących elementów ochrony osobistej człowieka, czyli hełmów, zbroi, ochraniaczy na kończyny oraz rękawiczek ochronnych. Szczególnie dużo miejsca Doktorantka poświęciła rozwojowi konstrukcji hełmów ochronnych w okresie od 6 wieku p.n.e. do chwili obecnej.

Rozdział III przedstawia podstawowe pojęcia, modele i teorie reologii. Doktorantka w sposób jasny i przejrzysty zdefiniowała podstawowe pojęcia reologii, a mianowicie: naprężenie, odkształcenie i lepkość płynu. Dodatkowo przedstawiła pojęcia szybkości ścinania, krzywej płynięcia, krzywej lepkości oraz definicję modułu zachowawczego G' reprezentującego właściwości sprężyste i modułu stratności G'' opisującego właściwości lepkie płynu.

W dalszej części rozdziału trzeciego Autorka zaprezentowała bardzo pobieżnie klasyfikację płynów na płyny newtonowskie i nienewtonowskie, co bardzo lakonicznie i nie do końca słusznie przedstawiła na rys.8. Na stronie 28 Autorka nie w pełni precyzyjnie pisze, że płyny nienewtonowskie cechują się nieliniową charakterystyką krzywej płynięcia (co zależy oczywiście od przyjętego układu współrzędnych), zaś w pewnych przypadkach nie jest słuszne i wynika wręcz z kształtu krzywych przedstawionych na rys.8

Rozdział IV jest poświęcony opisowi właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich zagęszczanych ścinaniem. Jest to zrozumiałe i w pełni uzasadnione, ponieważ ta grupa płynów jest przedmiotem prezentowanej pracy doktorskiej. Autorka zdefiniowała właściwości tego rodzaju płynów, skład mieszanin wielofazowych wykazujących cechy płynów zagęszczanych ścinaniem oraz omówiła modele teoretyczne opisujące ten efekt. Podkreśliła, że opublikowane w literaturze proste modele opisujące efekt zagęszczania ścinaniem nie mają charakteru ogólnego i nie są w stanie opisać wszystkich procesów zachodzących w przepływie takich płynów. Zagadnienie to wymaga dalszych intensywnych badań.

Rozdział V jest przeglądem literatury dotyczącej różnych napełniaczy cieczy bazowych stosowanych do modyfikacji właściwości reologicznych cieczy zagęszczanych ścinaniem. Zaprezentowano w nim wiele napełniaczy i przedyskutowano wpływ ich stężenia, kształtu cząstek oraz zakresu szybkości ścinania na właściwości reologiczne cieczy zagęszczanych ścinaniem oraz wielkość uzyskiwanego dylatacyjnego skoku lepkości takich płynów.

Szczególną uwagę poświęcono w tym rozdziale napełniaczom węglowym. Należą do nich: sadza, grafen, tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu oraz nanorurki węglowe. Autorka omawia budowę i strukturę takich materiałów oraz ich właściwości. Przedstawiła niezbyt liczne prace prezentujące teorie wpływu napełniaczy węglowych na właściwości cieczy zagęszczanych ścinaniem. Autorka przedstawia opublikowane w literaturze szerokie spektrum możliwości aplikacyjnych cieczy zagęszczanych ścinaniem modyfikowanych napełniaczami węglowymi, dając tym sposobem wskazówki co do praktycznych aplikacji wyników przeprowadzonych badań.

Rozdział VI jest zwięzłym podsumowaniem zaprezentowanego przeglądu literatury stanowiący uzasadnienie kierunków planowanych w pracy badań. W przedstawionym w pracy przeglądzie literatury dotyczącym właściwości reologicznych,

składu oraz stabilności cieczy zagęszczanych ścinaniem zabrakło mi choćby krótkiej wzmianki o literaturze patentowej, która prezentuje zazwyczaj najnowsze praktyczne aspekty aplikacji wyników prowadzonych badań naukowych.

Rozdział VII to precyzyjnie zdefiniowany cel i zakres pracy. Jako cel pracy Doktorantka postawiła sobie opracowanie nowych oryginalnych cieczy zagęszczanych ścinaniem z dodatkiem napełniaczy węglowych, w celu poprawy ich właściwości reologicznych polegających na maksymalnym zwiększeniu lepkości i wartości skoku lepkości podczas uderzenia, oraz stabilności struktury i zdolności do absorpcji siły uderzenia, jak również zbadanie możliwości zastosowania opracowanych cieczy w lekkich ochraniaczach.

W najbardziej obszernym obejmującym połowę objętości pracy rozdziale VIII Doktorantka przedstawiła szeroki zakres badań doświadczalnych wykonanych w pracy. Mediami doświadczalnymi były różne ciecze stosowane jako faza dyspergująca, zaś fazę zdyspergowaną stanowiły cząstki krzemionki oraz napełniacze węglowe. Jako fazę dyspergującą stosowano 4 glikole polipropylenowe produkcji PCC Rokita (Polska), 3 glikole PPG produkcji Acros Organics (USA) i glicerol (Uniwersytet Opolski). Fazę zdyspergowaną stanowiły sferyczne cząstki 3 rodzajów krzemionki produkcji Nippon Shokubai (Japonia) oraz krzemionka o nieregularnym kształcie Nano-Sil produkcji Nanosilad, USA.

Napełniaczami węglowymi były: tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu wyprodukowane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych Warszawa, cząstki sadzy produkcji Degussa (Chiny) oraz wielościennie nanorurki węglowe NC7000 produkcji Nanocyl (Belgia). Cząstki napełniaczy węglowych różniły się rozmiarami, gęstością oraz powierzchnią właściwą wynoszącą od 266 m²/g do 350 m²/g.

Bardzo dobrze przemyślana sekwencja wykonanego szerokiego i wielowątkowego zakresu badań była następująca:

1. Opracowanie metody wytwarzania cieczy bazowych

Dysponując 8 rodzajami cieczy dyspergującej i 4 rodzajami krzemionki Autorka stworzyła około 250 rodzajów cieczy bazowych.

2. Wykonanie pomiarów właściwości reologicznych cieczy bazowych

Analiza krzywych płynięcia wytworzonych cieczy bazowych pozwoliła stwierdzić, że efekty zagęszczania ścinaniem uzyskuje się dla stężeń krzemionki w cieczy bazowej powyżej 48% obj. Do dalszych badań przyjęto ciecze uzyskane na bazie

glikolu polipropylenowego PPG2000 i krzemionki KE P50 o stężeniu 50%, 53% i 55% obj.

3. Opracowanie metody mieszania napełniaczy węglowych i rozbijania powstających aglomeratów.

Badano trzy metody wprowadzania napełniaczy węglowych do glikolu : mieszanie mechaniczne, mieszanie ultradźwiękowe i kalandrowanie. Optymalną metodą okazało się kalandrowanie, najbardziej skutecznie rozbijające powstające aglomeraty napełniaczy węglowych, co potwierdzono w badaniach wykonanych przy użyciu Turbiscanu.

4. Pomiary właściwości reologicznych i optymalizacja składu cieczy STF z napełniaczami węglowymi.

Określono stężenia objętościowe napełniaczy węglowych wynoszące 0,05, 0,15 i 0,25% obj. i wykonano pomiary właściwości reologicznych 36 wyselekcjonowanych cieczy STF. Największe zmiany właściwości reologicznych cieczy bazowych spowodował dodatek napełniacza węglowego w postaci nanorurek węglowych MWCNT. Uzyskano skok lepkości cieczy STF od 2127 Pas do 12 213 Pas.

5. Określenie stabilności cieczy STF.

Zastosowano innowacyjną metodę badania stabilności cieczy STF wykonywaną za pomocą urządzenia Turbiscan. Wieloletnie badania potwierdziły, że struktura cieczy STF z dodatkiem nanorurek węglowych nie ulega zmianie nawet po upływie 3 lat.

6. Badanie absorpcji siły uderzenia.

Stwierdzono, że cieczy STF z dodatkiem nanorurek węglowych charakteryzowały się najwyższą zdolnością absorpcji siły uderzenia.

7. Analiza zmian właściwości reologicznych STF w czasie.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że właściwości reologiczne cieczy STF modyfikowanych nanorurkami węglowymi po trzech latach od ich wytworzenia wykazały bardzo małe zmiany. Natomiast po 3 latach wystąpiły znaczące zmiany właściwości reologicznych cieczy bazowych.

8. Badanie przyspieszonego starzenia.

Wykonane próby symulujące proces starzenia się opracowanych cieczy STF po 10 latach wykazały, że każda z cieczy silnie zmieniała swoją strukturę a więc i jej właściwości.

9. Określenie metodami optycznymi oddziaływań pomiędzy cząstkami krzemionki a napełniaczami węglowymi.

Wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM i mikroskopu o wysokiej rozdzielczości VHX badania struktury cieczy STF potwierdziły opublikowane wcześniej hipotezy dotyczące występowania dylatacyjnego skoku wartości lepkości cieczy zagęszczanych ścinaniem.

Generalnym wnioskiem z przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że ciecze zagęszczane ścinaniem STF modyfikowane nanorurkami węglowymi wykazywały największy dylatacyjny skok wartości lepkości, wykazując jednocześnie wysoką kilkuletnią stabilność właściwości reologicznych.

Należy podkreślić, że przedstawiony bardzo szeroki zakres kompleksowych badań właściwości reologicznych cieczy zagęszczanych ścinaniem STF został wykonany przy zastosowaniu bardzo nowoczesnej aparatury badawczej. Pomiary właściwości reologicznych cieczy STF wykonano za pomocą reometru rotacyjnego ARES produkcji TA Instruments, USA. Wielkości cząstek w roztworach STF badano za pomocą przyrządu Zeta-Sizer firmy Malvern Instruments, UK, zaś stabilność cieczy STF za pomocą Turbiscanu, Lab Formulation, USA. Stosując skaningowy mikroskop elektronowego SEM, Hitachi SU 8000, S 5500 oraz S 3500 Krefeld, (Niemcy) oraz mikroskop o wysokiej rozdzielczości VHX 7000 produkcji Keyence, (Belgia) wykonano badania struktury cieczy STF, natomiast pomiary procesu starzenia się próbek STF wykonano w komorze starzenia Jeio Tech TH3-ME, Korea.

Wykonane badania za pomocą wyżej wymienionej bardzo specjalistycznej aparatury pomiarowej gwarantują bardzo wysoką jakość uzyskanych w pracy danych doświadczalnych i ich bardzo dobrą dokładność.

Co warte podkreślenia część wyników badań przedstawionych w pracy doktorskiej zostało wykonane w ramach projektu badawczego „Zastosowanie cieczy nienewtonowskich w układach absorbujących energię”, Numer umowy TANGO/26556/NCBR/2015, NCBR, NCN.

Rozdział IX to rozbudowane podsumowanie i szczegółowe wnioski końcowe dotyczące uzyskanych wyników pracy.

3. Ocena merytoryczna pracy

Recenzowana rozprawa doktorska jest pracą doświadczalną. Praca napisana jest poprawnym językiem, szata graficzna jest staranna i nie budzi zastrzeżeń. Prezentowane rysunki i wykresy są czytelne i dobrze opracowane. W mojej ocenie

praca jest wykonana samodzielnie i w znacznym stopniu stanowi oryginalne opracowanie wybranych aspektów opracowania oryginalnych cieczy zagęszczanych ścinaniem STF z dodatkiem napełniaczy węglowych. Umiejętność ta świadczy o dojrzałości Doktorantki do samodzielnego rozwiązywania stawianych przed nią problemów naukowo-badawczych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy - będących elementami nowości naukowej - należy zaliczyć:

1. Zastosowanie nanorurek węglowych do modyfikacji cieczy zagęszczanych ścinaniem STF.
2. Wykonanie bardzo szerokiego zakresu nowatorskich badań dotyczących zmian właściwości reologicznych, struktur i wielkości absorpcji sił uderzenia dla opracowanych w pracy cieczy STF oraz zbadanie ich stabilności.
3. Podjęcie próby wyjaśnienia - hipotez opublikowanych w literaturze przedmiotu - dotyczących wzajemnego rozmieszczenia napełniaczy węglowych oraz cząstek krzemionki w cieczach zagęszczanych ścinaniem wpływających na ich właściwości reologiczne i występowanie silnego efektu zagęszczania ścinaniem.

Co godne podkreślenia, uzyskane w pracy wyniki badań są przedmiotem uzyskanego patentu P 239049 na wynalazek pt. „*Ciecz zagęszczana ścinaniem*” oraz zostały wdrożone do praktyki przez spółkę Smart Fluid.

4. Uwagi i zapytania .

W trakcie czytania pracy nasunęło mi się kilka uwag i zastrzeżeń merytorycznych oraz korektorsko-stylistycznych, które wymagają wyjaśnienia w trakcie publicznej obrony pracy:

1. Przedstawione na str.55 rys.23 i 24 oraz rys.25 na str.56 dane doświadczalne mają znaczące błędy przeliczeniowe wartości naprężenia ścinającego na lepkość cieczy STF, co mogło mieć wpływ na wyciągnięte końcowe wnioski z pracy. Najbardziej zaskakujący jest fakt, że na rys.25 maksymalne wartości lepkości cieczy i odpowiadające im maksymalne naprężenia ścinające występują w innych zakresach szybkości ścinania.
2. Na str. 27 błędnie zapisano oryginalne równanie Bernoulliego – równ.(7). Z niezbyt fortunnego sformułowania pierwszego akapitu na str.27 może wynikać, że D. Bernoulli w 1738 r. wprowadził pojęcie cieczy idealnej, aby można było podjąć próbę

numerycznego opisu ruchu cieczy, co jest podwójnym błędem dotyczącym podstaw mechaniki płynów.

3. Efekty znaczącego i szybkiego skoku wartości lepkości cieczy obserwowane są nie tylko w cieczach zagęszczanych ścinaniem ale również w cieczach elektro- i magnetoreologicznych. Proszę w trakcie obrony pracy o krótki komentarz porównawczy możliwości zastosowania tych niezależnych dwóch grup cieczy w konstrukcjach amortyzatorów, tłumików, ciekłych pancerzy.
4. Autorka nie ustrzegła się wielu błędów korektorskich, interpunkcyjnych i stylistycznych. Przykładowe błędy stylistyczne: str.42wzrostu prędkość szybkości ścinania, str.46ciecz lejna, str.53najbardziej optymalna, str.89wyższej ilości, itp. Natomiast na str.49 w tabeli 2 ciężar właściwy i gęstość mają taką samą jednostkę, zaś na str.80 jest stwierdzenieprzy próżni 0,1 MPa.

Przedstawione uwagi mają charakter polemiczny i w mojej opinii nie umniejszają wartości pracy, lecz dla jej przejrzystości wymagają wyjaśnienia podczas jej publicznej obrony.

5. Wniosek końcowy

Praca doktorska mgr inż. Pauliny Nakoniecznej - Dąbrowskiej podejmuje bardzo trudny i złożony, interdyscyplinarny problem opracowania nowych inteligentnych materiałów należących do grupy cieczy nienewtonowskich zagęszczanych ścinaniem, cechujących się wysokim stopniem absorpcji siły uderzenia.

Rozprawa napisana jest poprawnie pod względem formalnym i merytorycznym. Wnioski wynikające z wykonanych badań własnych są właściwie udokumentowane. Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej oraz reologii płynów nienewtonowskich i jest dobrze przygotowana do prowadzenia badań w tej dziedzinie.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. P. Nakoniecznej - Dąbrowskiej stanowi samodzielne rozwiązanie wybranych problemów inżynierii materiałowej oraz wnosi elementy nowości naukowej w poznaniu właściwości opracowanych w pracy nowych materiałów.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca wykonana w dziedzinie nauk inżynieryjno - technicznych i dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. P. Nakoniecznej - Dąbrowskiej do publicznej obrony pracy.

Jednocześnie biorąc po uwagę wysoki poziom naukowy pracy, opublikowanie jej wyników w 8 publikacjach w tym 3 publikacjach w czasopismach o uznanej renomie naukowej zamieszczonych w bazie Journal Citation Reports JCR (sumaryczny IF=6,76), zaprezentowanie wyników pracy na 8 konferencjach naukowych (w tym na European Rheology Conference AERC 2018, Sorrento, Włochy), opatentowanie części wyników pracy doktorskiej w UP RP patent nr 239049 oraz wdrożenie wyników pracy przez spółkę Smart Fluid **wnoszę o uznanie pracy za wyróżniającą się.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. K. ...' with a stylized flourish at the end.