

Szczecin, 22.02.2022

Prof. dr hab. inż. Urszula NARKIEWICZ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

OCENA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Pauliny NAKONIECZNEJ-DĄBROWSKIEJ**

**pt. "Opracowanie cieczy zagęszczanych ścinaniem z dodatkiem napełniaczy węglowych,
cechujących się wysokim stopniem absorpcji siły uderzenia"**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr inż. hab. Marcina Leonowicza

i promotora pomocniczego dr inż. Łukasza Wierzbickiego

Recenzja wykonana dla Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice
Warszawskiej (pismo z dn. 26.01.2022)

Wybór tematyki pracy

Ciecze zagęszczane ścinaniem należą do tzw. „smart materials”, czyli substancji, które pod wpływem zewnętrznych bodźców (takich jak np. siła, temperatura czy ciśnienie) zmieniają swoje właściwości w sposób kontrolowany i odwracalny. W przypadku cieczy zagęszczanych ścinaniem takim bodźcem jest zewnętrzna siła mechaniczna, która, gdy jest przykładana powoli, nie zmienia właściwości cieczy, natomiast pod wpływem nagłego uderzenia lepkość takiej cieczy gwałtownie rośnie i wówczas zachowuje się ona, jak ciało stałe. Takie właściwości cieczy zagęszczonych ścinaniem powodują, że znajdują one zastosowania tam, gdzie konieczna jest absorpcja energii mechanicznej, czyli w zderzakach, kaskach, ochraniaczach itd. Przedmiotem zainteresowania badaczy jest skład chemiczny cieczy zagęszczonych ścinaniem, tak aby w wyniku jego modyfikacji nadawała się ona do

określonego zastosowania. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Nakoniecznej-Dąbrowskiej mieści się w tym obszarze zainteresowań i obejmuje zastosowanie napełniaczy węglowych do cieczy zagęszczonych ścinaniem.

Praca została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Marcina Leonowicza, znakomitego specjalisty między innymi w zakresie cieczy nienewtonowskich w układach absorbujących energię.

Cel i zakres rozprawy

Autorka postawiła tezę, że dodatek napełniaczy węglowych do cieczy zagęszczonych ścinaniem przyczyni się do poprawy ich właściwości reologicznych, stabilności ich struktury oraz zdolności do absorpcji siły uderzenia. Doktorantka stosowała w tym celu cztery rodzaje materiałów węglowych: wielościenne nanorurki węglowe, sadzę, tlenek grafenu oraz jego zredukowaną formę. Badane w pracy cieczy zagęszczone ścinaniem składały się z glikoli polipropylenowych oraz oligoglicerolu z dodatkiem krzemionki koloidalnej o różnej wielkości cząstek. Do zdyspergowania napełniaczy w fazie ciekłej stosowano trzy metody: mieszanie ręczne, ultradźwiękowe oraz kalandrowanie.

Strona edytorska i merytoryczna rozprawy

Autorka potrafiła dokonać starannej selekcji otrzymanych wyników eksperymentalnych, dzięki czemu rozprawa nie jest zanadto rozbudowana, liczy 116 stron i odwołuje się do 147 pozycji literaturowych, z których większość pochodzi z ostatnich lat, co świadczy o aktualności podejmowanej w pracy tematyki badawczej. Przy przygotowywaniu wykazu literatury zabrakło systematycznego podejścia, często w cytowanych artykułach brakuje woluminu albo stron, w pozycji 67 odwrócono kolejność inicjałów imion i nazwisk, a w przypadku pozycji 132 poza autorem, afiliacją i tytułem nie ma innych informacji, nie wiadomo, czy to rozprawa, referat, komunikat ustny?

Autorka zamieszcza na początku rozprawy wykaz używanych w niej skrótów, co stanowi dobry zwyczaj i nie wymaga ponownego wyjaśniania znaczenia skrótów w tekście. Edycja pracy jest staranna i nie budzi zastrzeżeń. Rysunki są czytelne i odpowiedniej jakości.

Doktorantka rozpoczyna część literaturową pracy od interesującego rysunku historycznego, rozpatrując rozwój różnego rodzaju środków ochrony stosowanych przez

ludzkość na przestrzeni wieków. Kolejne rozdziały części literaturowej traktują o podstawach reologii i mechaniki płynów, a na końcu – o napełniaczach stosowanych do poprawy właściwości cieczy zagęszczanych ścinaniem. Ta część pracy kończy się krótkim podsumowaniem, z którego wynika, że zastosowanie napełniaczy węglowych przyczynia się uzyskania maksymalnej lepkości oraz do poprawy stabilności takich cieczy.

W trakcie realizacji rozprawy Doktorantka stosowała techniki eksperymentalne adekwatne do zaplanowanych zadań badawczych, takie jak mikroskopia wysokiej rozdzielczości i mikroskopia skaningowa, badanie rozrzutu wielkości cząstek w roztworze metodą DLS (Dynamic Laser Scattering), badanie właściwości reologicznych przy zastosowaniu reometru rotacyjnego, charakteryzowanie stabilności cieczy przy użyciu urządzenia Turbiscan LAB, wykorzystującego metodę statycznego wielokrotnego rozpraszania światła. Doktorantka przeprowadziła również badania stabilności otrzymywanych cieczy, w ciągu 3 lat od ich przygotowania oraz w komorze starzeniowej, symulując przebieg starzenia w ciągu 10 lat.

W części doświadczalnej pracy Autorka opisała sposoby modyfikacji cieczy zagęszczonych ścinaniem składającym się z 8 glikoli o różnej masie molowej w zakresie od 400 do 10000 g/mol oraz 4 rodzajów krzemionki sferycznej o różnej wielkości cząstek w zakresie od 100 nm do 2,5 μm . Mając do dyspozycji takie surowce Doktorantka wytworzyła około 250 cieczy, spośród których wybrano te o stężeniach objętościowych krzemionki wynoszących 50%, 53% i 55% sporządzone na bazie glikolu polipropylenowego PPG2000, jako umożliwiające wykorzystanie efektu zagęszczenia ścinaniem oraz dalszej modyfikacji. Wyboru dokonano na podstawie starannych badań właściwości reologicznych.

Jako modyfikatory stosowano nanorurki węglowe, tlenek grafenu i jego zredukowaną formę oraz sadzę o nieregularnych kształtach cząstek. Stężenia modyfikatorów dobrano tak, żeby uzyskać określone zmiany we właściwościach reologicznych cieczy. Istotną okazała się też kolejność dozowania modyfikatorów do glikolu, a mianowicie stwierdzono, że najpierw trzeba dodawać modyfikator węglowy, a dopiero potem krzemionkę. Doktorantka zastosowała trzy rodzaje mieszania glikolu z modyfikatorami: kalandrowanie, mieszanie ultradźwiękowe oraz mieszanie mechaniczne. Badania reologiczne nie pozwoliły na wybór najlepszego sposobu mieszania, ponieważ uzyskane wyniki były zbliżone, dopiero badania stabilności wykazały, że najlepszą stabilność układu oraz największy stopień rozbicia aglomeratów zapewnia zastosowanie kalandrowania. Spośród trzech zastosowanych

napełniaczy węglowych największe zmiany właściwości reologicznych spowodował dodatek nanorurek węglowych, przy czym Autorka nie ograniczyła się do stwierdzenia tego faktu, ale podjęła się wyjaśnienia, dlaczego tak się dzieje. Osobny rozdział w części doświadczalnej rozprawy jest poświęcony obserwacjom mikroskopowym otrzymanych cieczy, mającym na celu zbadanie oddziaływań pomiędzy cząstkami krzemionki a nanorurkami węglowymi. Badania stabilności cieczy z dodatkiem nanorurek węglowych wykazały, że po trzech latach nie zmieniły one swoich właściwości, podczas gdy w przypadku cieczy bazowych odnotowano zmiany. Symulacja przyspieszonego starzenia w okresie 10 lat wykazała, że jest to okres zbyt długi, ponieważ zarówno w przypadku cieczy bazowych, jak i modyfikowanych nanorurkami węglowymi zaszły istotne zmiany.

Najbardziej interesujący z aplikacyjnego punktu widzenia jest rozdział rozprawy dotyczący badań absorpcji uderzenia, prowadzonych przy użyciu stanowiska badawczego przygotowanego w oparciu o brytyjską normę dotyczącą odzieży i sprzętu ochronnego. Badano układy wykonane z silikonów lub dzianin przestrzennych z zastosowaniem próbek bazowych oraz próbek cieczy z dodatkiem nanorurek węglowych, i stwierdzono poprawę zdolności do absorpcji siły uderzenia w przypadku układów z cieczami modyfikowanymi.

Ocena końcowa

Pani mgr inż. Paulina Nakonieczna-Dąbrowska w pełni zrealizowała zamierzony cel badawczy, opracowując technologię otrzymywania cieczy zagęszczanych ścinaniem modyfikowanych strukturami węglowymi, uzyskując w ten sposób znacznie lepsze właściwości od wyjściowych cieczy. Autorka w spójny i logiczny sposób opisała zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, wyciągając z nich prawidłowe wnioski. Za najbardziej interesującą i wartościową część rozprawy uważam tę poświęconą badaniom tribologicznym, a za największe osiągnięcie rozprawy uważam jej nowatorski charakter oraz wysoki potencjał tak naukowy, jak i aplikacyjny.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska w przewodzie doktorskim Pani mgr inż. Paulina Nakonieczna-Dąbrowska w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa, spełnia w mojej opinii wymogi określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882 i 1311),

wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, zważywszy na wysoką jakość rozprawy i na fakt, że jednym z jej efektów jest zgłoszenie patentowe dotyczące zastosowania nanorurek węglowych jako napełniaczy do cieczy zagęszczanych ścinaniem, wdrożone następnie w praktyce przez firmę Smart Fluid, wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o wyróżnienie tej rozprawy.

Urszula Narkiewicz

