

Warszawa, dnia 13.06.2022

mgr inż. Radosław Artur Żurowski
Doktorant
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

Streszczenie rozprawy doktorskiej
pt. „Materiały kompozytowe o zdolności do rozpraszania energii kinetycznej”

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są płyny zagęszczane ścinaniem (ang. *shear thickening fluids*, *STF*) jako inteligentne materiały kompozytowe o ponadprzeciętnej zdolności do rozpraszania energii kinetycznej. Wieloletnie badania nad zjawiskiem zagęszczania ścinaniem dowiodły, iż w materiałach tych drzemie ogromny potencjał. Nagłe przyłożenie do STF sił zewnętrznych powoduje bowiem zmianę ich struktury wewnętrznej, co prowadzi do gwałtownego wzrostu lepkości. Co ważne, proces ten jest odwracalny - wraz z zanikiem przyłożonych uprzednio sił, płyny te powracają do swojego stanu wyjściowego. Zachodzenie procesu wewnętrznej przebudowy płynów zagęszczanych ścinaniem jest odpowiedzialne za fakt, iż wykazują one zwiększoną zdolność do rozpraszania energii kinetycznej czy też tłumienia wibracji i wstrząsów. Dzięki temu, STF znajdują zastosowanie m.in. w procesie wytwarzania amortyzatorów samochodowych, izolatorów chroniących budynki przed wstrząsami sejsmicznymi czy też elementów przeznaczonych do ochrony ciała człowieka.

W związku z rosnącym zainteresowaniem tematyką STF, a także poważnymi próbami wdrożenia tych materiałów na większą skalę do przemysłu przez takie firmy jak *STF Technologis LLC*, *Presidium Athletics LLC* czy *Smart Fluid SA*, w pracy skupiono się na płynach o możliwie najprostszym składzie. Z technologicznego punktu widzenia, to właśnie materiały możliwie proste, ale o unikalnych właściwościach mają największy potencjał wdrożeniowy. Za takie uznano układy dwuskładnikowe, w których krzemionka rozproszona jest w odpowiednim oligomerze.

W ramach badań opracowano i wytworzono liczne serie płynów nienewtonowskich, których faza stała opierała się o pięć rodzajów krzemionek. Stosowano proszki ceramiczne o symbolach KE-P10, KE-P30, KE-P50 oraz KE-P100 o sferycznym kształcie cząstek, których wielkość wynosi od 100 nm do 1 µm oraz krzemionkę o symbolu SF o nieregularnym kształcie i nanometrowej wielkości (30-40 nm) cząstek, wykazujących silną tendencję do aglomeracji (aglomeraty 200-300 nm). Fazę ciągłą stanowił poli(glikol etylenowy) (PEG) lub poli(glikol

propylenowy) (PPG) o masie molowej wynoszącej od 400 do 2700 g·mol⁻¹. Objętościowa zawartość krzemionki mieściła się w zakresie od 10 do 57,5%.

Jednym z głównych celów niniejszej rozprawy doktorskiej było głębsze zrozumienie zależności pomiędzy składem płynów zagęszczanych ścinaniem, ich właściwościami reologicznymi, a rzeczywistą zdolnością tych materiałów do rozpraszania energii kinetycznej. Cel ten osiągnięto poprzez wyznaczenie pełnej charakterystyki STF, obejmującej zarówno rozbudowane pomiary reologiczne, jak również testy rozpraszania energii kinetycznej z wykorzystaniem „czystych” STF, bez żadnego ich opakowywania, impregnowania czy włączania w inne struktury. Było to możliwe dzięki wykorzystaniu specjalnie zaprojektowanej i skonstruowanej zrzutni testowej, pozwalającej na przeprowadzenie dynamicznych testów zrzutowych z udziałem materiałów płynnych. Badania te prowadzono w szerokim zakresie energii uderzenia od 10 do nawet 150 J.

Analiza uzyskanych w tym zakresie wyników dowiodła, iż powszechne utożsamianie największych zdolności STF do rozpraszania energii kinetycznej z najwyższymi wartościami kluczowych parametrów reologicznych takich jak efekt czy iloraz zagęszczania ścinaniem nie jest do końca właściwe. Zagadnienie to jest bardziej złożone, a rzeczywisty poziom ochrony zapewnianej przez STF jest silnie zależny przede wszystkim od geometrii układu pomiarowego, a także od energii uderzenia. Generalnie stwierdzono jednak, że płyny o większym objętościowym udziale krzemionki i/lub zawierające jako fazę ciągłą oligomer o większej masie molowej (czyli STF odznaczające się większymi wartościami kluczowych parametrów reologicznych) wykazują lepsze właściwości ochronne w testach prowadzonych z większą energią uderzenia. Z kolei zmniejszenie energii uderzenia sprawia, iż jest ona rozpraszana bardziej efektywnie przez STF wykazujące nieco mniejsze wartości kluczowych parametrów reologicznych. Analiza szeregu uzyskanych danych pozwoliła także na zdefiniowanie nowego parametru opisującego właściwości reologiczne płynów zagęszczanych ścinaniem - technologicznej krytycznej szybkości ścinania.

Biorąc pod uwagę wymagania prawno-społeczne w zakresie trwałości wprowadzanych do obrotu produktów, ważną część niniejszej pracy stanowiła również analiza stabilności właściwości płynów zagęszczanych ścinaniem, dokonana na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych testów starzeniowych w czasie rzeczywistym 24 miesięcy. W znacznej części wytworzonych i poddanych badaniom starzeniowym STF, nie odnotowano niemal żadnych zmian we właściwościach reologicznych po okresie 2 lat przechowywania ich w szczelnie zamkniętych próbkach i bez dostępu do światła dziennego. Stabilność

właściwości reologicznych tych próbek powiązano z ich dużą lepkością początkową oraz przewagą cech sprężystych nad lepkiemi.

W ostatnim etapie badań określono wpływ czynników zewnętrznych w postaci temperatury, wilgotności oraz ekspozycji na promieniowanie słoneczne na właściwości płynów zagęszczanych ścinaniem. W toku prac badawczych potwierdzono dotychczasowe doniesienia literaturowe o negatywnym oddziaływaniu podwyższonej temperatury na właściwości reologiczne STF. Jednakże, wyniki dynamicznych testów zrzutowych, które zostały przeprowadzone w zakresie temperatury od 5 °C do 65 °C, zaprzeczają często stawianej tezie, iż wzrost temperatury wiąże się zawsze z obniżeniem zdolności płynów zagęszczanych ścinaniem do rozpraszania energii kinetycznej. Ponadto dowiedziono, że niezależnie od składu STF, wzrost zawartości wody w próbach skutkuje obniżeniem zarówno ich kluczowych parametrów reologicznych, jak i właściwości ochronnych. Warto jednak zaznaczyć, że materiały, których fazę ciągłą stanowi oligomer o większej masie molowej są na nadmiar wody nieznacznie bardziej odporne. Przykładowo, zdolność do rozpraszania energii kinetycznej o wartości 50 J przez płyn zagęszczany ścinaniem zawierający PPG 425 była 15-krotnie mniejsza po dotowaniu go wodą w ilości już 1,0%_{wag.}. Z kolei podobne pogorszenie właściwości ochronnych układu opartego na PPG 2700 odnotowano dopiero przy 3,0%_{wag.} dodatku wody. Wpływ ekspozycji na promieniowanie słoneczne na właściwości użytkowe płynów zagęszczanych ścinaniem zdefiniowano jako jednoznacznie negatywny. Analiza spektroskopowa potwierdziła degradację fazy ciągłej STF w warunkach testu przyspieszonego fotostarzenia. Przyczyniło się to do znaczącej utraty masy i przejścia próbek ze stanu płynnego w ciało stałe, niezależnie od zastosowanych do ich wytworzenia surowców.

Treści zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej pozwalają na głębsze zrozumienie zależności pomiędzy składem STF i ich właściwościami reologicznymi a rzeczywistą zdolnością tych materiałów do rozpraszania energii kinetycznej. Uzyskane wyniki stanowią cenne wskazówki na etapie projektowania składu płynów, tak aby te odznaczały się dużą stabilnością właściwości użytkowych, dostosowanych do ściśle określonych wymagań. Co więcej, są także źródłem informacji o negatywnym wpływie nadmiernej wilgoci czy ekspozycji na promieniowanie słoneczne na właściwości STF, co wymusza ich ochronę przed wymienionymi wyżej czynnikami zewnętrznymi, zarówno na etapie wytwarzania jak i eksploataowania tych materiałów.

Słowa kluczowe: Płyny zagęszczane ścinaniem, STF, materiały kompozytowe, materiały inteligentne, właściwości reologiczne, właściwości ochronne, rozpraszanie energii.

